

Synthese und Ligandeneigenschaften von 2-Methyl-1-trimethylsilyl- und 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin

Joachim Schulze, Roland Boese und Günter Schmid*

Fachbereich Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 13. August 1980

2-Methyl-1-trimethylsilyl- Δ^3 -1,2-azaborolin (**1**), dargestellt aus $\text{LiCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Li}$ und CH_3BBr_2 kann durch Abspaltung der Trimethylsilylgruppe mittels etherischer HCl in 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin (**2**) übergeführt werden. **2** dimerisiert bei Raumtemperatur über $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination zu **2a**. **1** und **2** reagieren mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu den Azaborolinylnkomplexen Di- μ -carbonylbis[carbonyl(2-methyl-1-trimethylsilyl- η -1,2-azaboroliny)isen]($\text{Fe}-\text{Fe}$) (**3**) bzw. Di- μ -carbonylbis[carbonyl(2-methyl- η -1,2-azaboroliny)isen]($\text{Fe}-\text{Fe}$) (**4**). Die IR-, ^1H -NMR-, ^{11}B -NMR- und Massenspektren der Verbindungen werden diskutiert.

Synthesis and Ligand Properties of 2-Methyl-1-trimethylsilyl- and 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaboroline

2-Methyl-1-trimethylsilyl- Δ^3 -1,2-azaboroline (**1**), synthesized from $\text{LiCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Li}$ and CH_3BBr_2 can be transformed to 2-methyl- Δ^3 -1,2-azaboroline (**2**) by elimination of the trimethylsilyl group with ethereal HCl . **2** dimerises at room temperature via $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -coordination to **2a**. **1** and **2** react with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ to the azaborolinyln complexes di- μ -carbonylbis[carbonyl(2-methyl-1-trimethylsilyl- η -1,2-azaboroliny)iron]($\text{Fe}-\text{Fe}$) (**3**) and di- μ -carbonylbis[carbonyl(2-methyl- η -1,2-azaboroliny)iron]($\text{Fe}-\text{Fe}$) (**4**), resp. The IR, ^1H -NMR, ^{11}B -NMR, and mass spectra of the compounds are discussed.

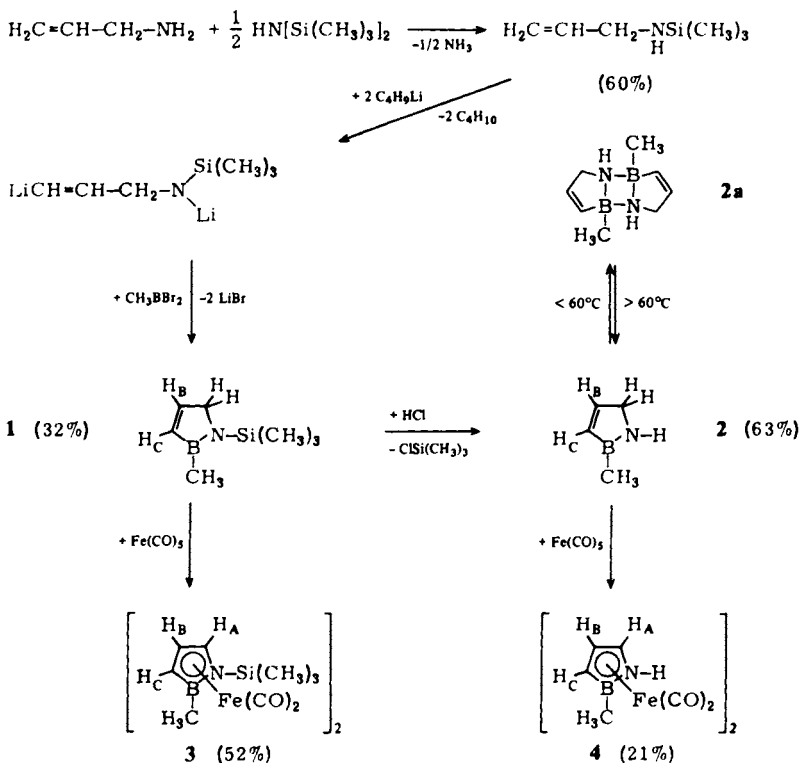
Die Synthese der ersten Vertreter der 1,2-Azaboroline, über die wir vor kurzem berichten konnten, war an die Anwesenheit von B- und N- bzw. auch C-ständigen Substituenten gebunden^{1–3}. Da sich die 1,2-Azaboroline in Form ihrer Anionen als gute, dem C_3H_5^- ähnliche 6π -Elektronen-Liganden erwiesen, war die Synthese von weitgehend unsubstituierten Vertretern von Interesse, um den hervorragenden Ligandeneigenschaften des Cyclopentadienyl-Anions möglichst nahe zu kommen und hindernde Einflüsse durch sperrige Liganden auszuschließen.

Dem unsubstituierten 1,2-Azaborolin am ähnlichsten erschien uns das B-methylsubstituierte Derivat. Die Darstellung der Stammverbindung dürfte ungleich schwieriger sein, sofern ihre Stabilität eine Isolierung überhaupt gestatten würde. In Anlehnung an die erfolgreiche Synthese des 1-tert-Butyl-2-methyl- Δ^3 -1,2-azaborolins³ sollte zunächst das 1-Trimethylsilyl-Derivat und aus diesem durch HCl -Spaltung die N–H-Verbindung dargestellt werden.

Präparative Ergebnisse

Das nachfolgende Reaktionsschema zeigt den eingeschlagenen Syntheseweg für 2-Methyl-1-trimethylsilyl- Δ^3 -1,2-azaborolin (**1**) bzw. 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin (**2**) sowie deren Eisencarbonylkomplexe **3** und **4**.

Chem. Ber. 114 (1981)



Danach reagiert Allylamin mit Hexamethyldisilazan in Gegenwart von Chlortrimethylsilan in 60proz. Ausbeute zum *N*-(Trimethylsilyl)allylamin. In Anlehnung an die Methode von *Hänssgen* und Mitarb.⁴⁾ lässt sich daraus mittels *n*-Butyllithium das Dillithiumsalz $\text{LiCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Li}$ darstellen, welches mit Dibrommethylboran in 32proz. Ausbeute zum Azaborolin **1** reagiert. Eine etherische Lösung von **1** setzt sich bei -78°C mit der äquivalenten Menge etherischer HCl zu 63% zu farblosem **2** um.

Im Gegensatz zu den mehrfach substituierten 1,2-Azaborolinen dimerisiert monomeres **2** bei Raumtemperatur unter Bildung großer farbloser Kristalle (**2a**), welche beim Erwärmen auf 60°C wieder flüssiges Monomeres bilden.

Die Tendenz zur Dimerisierung über $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination ist vielen Aminoboranen gemeinsam, sofern nicht große Liganden durch sterische Hinderung dies unterbinden. Insofern überrascht der bei **2** beobachtete Effekt nicht. Die *N*-*tert*-Butyl- oder *N*-Trimethylsilyl-Derivate zeigen dagegen keine Dimerisierungsneigung¹⁻³⁾.

Sowohl **1** als auch **2** reagieren in siedendem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu den dunkelroten Komplexen **3** und **4**.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

In Tab. 1 sind die wichtigsten massenspektroskopischen Fragmente der Verbindungen **1**–**4** enthalten.

Tab. 1. Charakteristische massenspektroskopische Fragmente der 1,2-Azaboroline **1** und **2** sowie der 1,2-Azaborolinyln-eisencarbonylkomplexe **3** und **4** (70 eV, 20°C)

Verbindung	<i>m/e</i>	rel. Intensität %	Ion
1	153	5	M ⁺
	138	100	[M - CH ₃] ⁺
	80	12	[M - Si(CH ₃) ₃] ⁺
2 a	147	13	[M - CH ₃] ⁺
	81	100	M/2 ⁺ (= 2)
	66	44	[M/2 - CH ₃] ⁺
3	528	9	M ⁺
	472	25	[M - 2CO] ⁺
	416	40	[M - 4CO] ⁺
	360	4	[(Ring) ₂ Fe] ⁺
	264	22	M/2 ⁺
	236	42	[(Ring)FeCO] ⁺
	208	59	[(Ring)Fe] ⁺
152	12	Ring ⁺	
4	384	8	M ⁺
	356	12	[M - CO] ⁺
	328	14	[M - 2CO] ⁺
	300	26	[M - 3CO] ⁺
	272	90	[M - 4CO] ⁺
	216	43	[(Ring) ₂ Fe] ⁺
	136	100	[(Ring)Fe] ⁺
	80	100	Ring ⁺

1 zeigt das an anderen 1,2-Azaborolinen beobachtete massenspektroskopische Verhalten, indem neben dem Molekülion die durch Verlust der Liganden CH₃ und Si(CH₃)₃ gebildeten Fragmente entstehen. (Auf die Wiedergabe der durch Abbau des Ringskeletts gebildeten Bruchstücke wird verzichtet, da sie keine wesentlichen Erkenntnisse liefern.) Das Massenspektrum des dimeren Ringes **2 a** zeigt als höchstes Fragment [M - CH₃]⁺ bei *m/e* 147. Die große Monomerisierungstendenz wird durch das „Fragment“ bei *m/e* 81 mit 100% rel. Intensität sichtbar, welches dem Molekülion des Monomeren **2** entspricht. Dieses spaltet dann erwartungsgemäß den einzigen Substituenten ab. Gleichmaßen wie das massenspektroskopisch gebildete **2** verhält sich das eigens zur Messung gebrachte monomere Azaborolin. Die Komplexe **3** und **4** weichen in ihrem massenspektroskopischen Verhalten von den früher untersuchten analogen Verbindungen in einigen interessanten Details ab. **3** und **4** weisen mit etwa 8% rel. Intensität den Molekülpeak auf und fragmentieren dann unter CO-Abspaltung zu den Ionen [M - 4CO]⁺ und [(Ring)₂Fe]⁺. Letzteres tritt im Falle von **4** sogar mit 43% Intensität auf. In den früher beschriebenen Derivaten [N - C(CH₃)₃, B - CH₃³] bzw. [N - C(CH₃)₃, B - C₆H₅²] wurde stets vor der CO-Abspaltung die Bildung des Fragments M/2⁺ beobachtet. Sowohl bei **3** als auch **4** werden jedoch sämtliche CO-Gruppen aus dem Dimeren abgespalten, gefolgt von der Bildung der Ionen [(Ring)₂Fe]⁺. Die massenspektroskopische Bildung dieser Ferrocen-analogen Komplexe läßt, insbesondere bei Verwendung von **2**, auch deren präparative Darstellung als aussichtsreich erscheinen. Erste Versuche, über die wir an anderer Stelle berichten werden, weisen in der Tat auf die Existenz von Di(1,2-azaborolinyln)eisen-Komplexen hin.

Tab. 2. IR-, ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der 1,2-Azaboroline 1 und 2 sowie der 1,2-Azaborolinyl-eisencarbonylkomplexe 3 und 4 (rel. Intensitäten i. Klammer, br = breit)

Verbindung	IR (cm^{-1})	$\delta^1\text{H}$					$\delta^{11}\text{B}$				
		$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	CH_2/H_A	H_B		H_C	CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	NH
1 ^{a)}	1552	-	-	-	3.8 (2) m	7.15 (1) d	6.15 (1) d	0.6 (3) s	0.22 (9) s	-	38.0 \pm 1
2 ^{b)}	1550	3480	-	-	3.2 (2) m	6.6 (1) m	5.6-6.0 (1) br, m	0.1 (3) s	-	5.6-6.0 (1) br.	42.7 \pm 1
3 ^{c)}	-	-	1980 (Sch), 1960 (sst), 1920 (m), 1790 (schw), 1758 (Sch), 1751 (sst)	-	5.10 (1) m	4.61 (1) m	4.08 (1) m	0.69 (3) s	0.50 (9) s	-	22.0 \pm 1
4 ^{c)}	-	3400	1970 (sst), 1940 (Sch), 1790 (Sch), 1735 (sst)	-	4.85 (1) m	4.68 (1) m	4.05 (1) m	0.59 (3) s	-	4.6-4.8 (1) br.	21.0 \pm 1

a) Für IR als Film, für ^1H in CDCl_3 , int. TMS, für ^{11}B in Toluol, ext. BF_3 -Etherat. - b) Für IR als Film, für ^1H in CDCl_3 , int. TMS, für ^{11}B in Mesitylen, ext. BF_3 -Etherat. - c) Für IR als KBr-Preßling, für ^1H in CDCl_3 , int. TMS, für ^{11}B in Toluol, ext. BF_3 -Etherat.
Sch = Schulter, m = mittel, sst = sehr stark, schw = schwach.

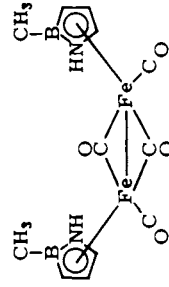


Abb. 1. Strukturvorschlag für Verbindung 4

Tab. 2 enthält die wesentlichen IR-Schwingungen (cm^{-1}) sowie die ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der Verbindungen 1–4.

An charakteristischen Banden in den IR-Spektren der 1,2-Azaboroline 1 und 2 bzw. 2a sind die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungen bei 1552 cm^{-1} für 1 und bei 1550 cm^{-1} für 2 zu nennen. Im Dimeren 2a verschiebt sich die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung deutlich kurzweilig nach 1580 cm^{-1} . Die $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen in 2 und 2a treten bei 3480 bzw. 3320 cm^{-1} als scharfe, starke Banden auf.

Die Komplexe 3 und 4 weisen in ihren IR-Spektren erwartungsgemäß Banden für terminale und brückenständige CO-Gruppen auf. Während die zwei terminalen $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen in 4 bei 1970 und 1940 cm^{-1} *cis*-Anordnung der CO- bzw. der Azaborolinylliganden nahelegen, ist eine Entscheidung über *cis*- oder *trans*-Konfiguration bei 3 aufgrund der IR-Daten nicht zweifelsfrei möglich. Zwar treten in dem röntgenstrukturanalytisch untersuchten *trans*- $\{[\text{Di-}\mu\text{-carbonyl-bis}[(1\text{-tert-butyl-3-methyl-2-phenyl-}\eta\text{-1,2-azaborolinyll)carbonyl-eisen}](\text{Fe}-\text{Fe})\}]$ ebenfalls drei CO-Banden terminaler Lage auf²⁾, doch zeigt das Beispiel des *cis*- $\{[\text{Di-}\mu\text{-carbonyl-bis}[1\text{-tert-butyl-2-methyl-}\eta\text{-1,2-azaborolinyll)carbonyl-eisen}](\text{Fe}-\text{Fe})\}]$ ³⁾, daß auch *cis*-Anordnung der terminalen CO-Gruppen drei Banden bedingen kann.

Beim Übergang von den neutralen 1,2-Azaborolinen 1 und 2 zu den komplexgebundenen, formal anionischen Azaborolinyll-Ringen in 3 und 4 findet eine drastische Tieffeldverschiebung des Signals für das verbleibende Proton (H_A) aus der CH_2 -Gruppe statt, was in Übereinstimmung mit den früheren Befunden¹⁻³⁾ und der Tatsache steht, daß die aliphatische CH_2 -Gruppe zur „aromatischen“ CH-Gruppe wird. Die Hochfeldverschiebung von H_B und H_C beim Übergang von 1 und 2 nach 3 und 4 stimmen ebenfalls überein mit den Beobachtungen bei früher beschriebenen Azaborolinyll-Systemen¹⁻³⁾. In Einklang mit der η -Bindung der Azaborolinyll-Ringe ist auch die Lage der ^{11}B -Signale. Die Hochfeldverschiebungen von 38.0 nach 22.0 bzw. 42.7 nach 21.0 ppm belegen eindeutig die Beteiligung der BN-Gruppe an der π -Wechselwirkung mit dem Metall, wie dies bei bislang allen Aminoboran- π -Komplexen der Fall war^{1-3,5)}.

Für den Komplex 4 ergibt sich aus den spektroskopischen Daten der Strukturvorschlag in Abb. 1. Möglicherweise ist es wie bei den früher beschriebenen analogen Azaborolinyll-eisenkomplexen der Form $[(\text{Ring})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ eine Frage der Isoliertechnik der Produkte, ob *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegt. Im Falle von 4 wurden die Kristalle durch Sublimation gewonnen. Ausführlichere Experimente zum Studium der *cis/trans*-Verhältnisse in 4, insbesondere aufgrund von NMR-Messungen sind in Arbeit.

Röntgenstrukturanalyse von 2a*)

Ein Kristall der Abmessungen $0.35 \times 0.3 \times 0.2$ mm wurde unter Inertgas in eine Glaskapillare eingeschmolzen und zur Messung gebracht. Eine Drehkristallaufnahme auf dem Syntex R 3 Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) lieferte einen Satz von 20 Reflexen, die zentriert und nach der „autoindexing“-Methode des Syntex-P3-Programmes indiziert wurden, die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Interferenzintensitäten

*) Röntgenstrukturanalyse ergänzt am 3. 11. 1980.

eines Satzes kristallographisch unabhängiger Reflexe wurden nach der 2 Θ : Θ -scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit, abhängig von der Intensität, gesammelt. Nach jeweils 50 Reflexen erfolgte die Messung von drei Referenzreflexen, nach deren geringen Intensitätsabnahmen der Datensatz korrigiert wurde. Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des SHELXTL-Programms, wozu die Intensitäten von 8 Reflexen unter verschiedenen Azimutwinkeln in 10°-Schritten vermessen wurden und damit ein Ellipsoid nach mehreren Verfeinerungszyklen von 6 Parametern der Kristallform angenähert wurde.

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten von **2a**

Raumgruppe	<i>Pbca</i> orthorhombisch	
Anzahl der Moleküle pro Zelle <i>Z</i>	8	
Zelldimensionen: <i>a</i> [pm]	834.8(9)	
<i>b</i> [pm]	873.8(4)	
<i>c</i> [pm]	1377.0(7)	
$V [10^9 \cdot \text{pm}^3]$	1.004(1)	
Dichte _{ber.} [g/cm ⁻³]	1.07	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹] (Mo- K_{α})	0.58	
F_{000}	352	
Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe		981
Anzahl der beobachteten Reflexe		527
Beobachtungsgrenze B ($F_{\text{unbeob.}}$ wenn $F_{\text{beob.}} < B \cdot \sigma_F$)		3
Scanbreite in 2 Θ [°]		2
Scanbereich in 2 Θ [°]		3 – 50
Meßzeit [°/min],		
Minimum bei $I < 150$ counts/s		1.5 – 19.53
Maximum bei $I > 2500$ counts/s		
Meßzeit-Peak zu Untergrund-Verhältnis		1 : 1
maximale Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]		0.3
letzte maximale Verschiebung in Verfeinerung [Shift/ σ]		0.005
<i>R</i> -Indices: <i>R</i> (%)		8.38
<i>R_w</i> (%)		5.02
<i>R_G</i> (%)		2.20

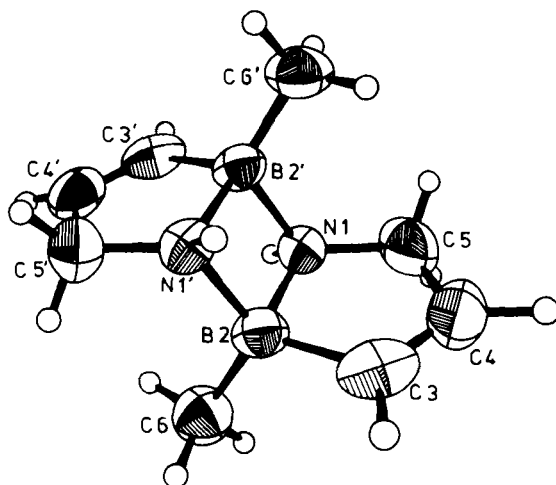
$$R = \frac{\sum (|F_o - F_c|) \sum F_o}{\sum (|F_o - F_c| / \sigma_F) \sum (F_o \sigma_F)}$$

$$R_w = \frac{\sum (|F_o - F_c|) \sum F_o}{\sum ((|F_o - F_c|)^2 / \sigma_F^2) \sum (F_o^2 / \sigma_F^2)}^{-2}$$

Die Lageparameter aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome konnten durch direkte Methoden des SHELXTL-Programms auf dem NOVA 3/12-Computer von Data General ermittelt und verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und deren Temperaturparameter isotrop bei $U = 0.08$ festgehalten, die Methylwasserstoffatome wurden als starre Gruppe mit einem freien Parameter für die Drehung um die C6 – B2-Achse in die Verfeinerung einbezogen (C – H-Abstand einheitlich 98 pm, N – H-Abstand 101 pm).

Tab. 5 enthält die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel. In Abb. 2 ist die Molekülstruktur von **2a** dargestellt.

In Abb. 2 ist deutlich die sesselförmige Anordnung der beiden Azaborolinringe in **2a** zu erkennen. Die Bor-Stickstoff-Abstände im Vierring stimmen praktisch überein,



CB 270 80 Z

 Abb. 2. Molekülstruktur des dimeren 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolins

 Tab. 4. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **2a** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	-0.0299(4)	0.6176(4)	0.0361(3)	0.049(2)	0.039(2)	0.052(2)	0.002(2)	-0.002(2)	0.003(2)
B(2)	0.1074(6)	0.5578(6)	-0.0369(4)	0.045(3)	0.050(3)	0.055(3)	-0.001(3)	0.006(4)	-0.003(3)
C(3)	0.2529(5)	0.5625(5)	0.0377(4)	0.046(3)	0.058(3)	0.086(4)	0.015(3)	0.004(4)	-0.002(3)
C(4)	0.2143(6)	0.6279(7)	0.1197(4)	0.081(5)	0.076(4)	0.067(4)	0.016(4)	-0.024(4)	-0.027(4)
C(5)	0.0459(7)	0.6756(5)	0.1210(4)	0.100(4)	0.068(4)	0.060(4)	-0.010(3)	0.006(4)	-0.017(4)
C(6)	0.1204(5)	0.6305(5)	-0.1315(3)	0.080(3)	0.054(3)	0.066(3)	0.007(3)	0.009(3)	-0.007(3)

 Tab. 5. Wichtige Bindungsabstände und Winkel der Verbindung **2a** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen. Die Abstände und Winkel im 2. Fünfring sind, durch das Inversionszentrum im B-N-Vierring bedingt, gleich)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
N(1) – B(2)	162.6(6)	B(2) – N(1) – C(5)	109.4(3)
N(1) – B(2)'	162.4(6)	N(1) – B(2) – C(3)	96.9(4)
N(1)' – B(2)	162.4(6)	C(4) – C(3) – B(2)	113.1(4)
B(2) – C(3)	159.3(7)	C(3) – C(4) – C(5)	113.8(5)
C(3) – C(4)	130.6(8)	C(4) – C(5) – N(1)	105.9(4)
C(4) – C(5)	146.8(8)	B(2) – N(1) – B(2)'	88.1(3)
C(5) – N(1)	146.9(6)	N(1) – B(2) – N(1)'	91.9(3)
		Ebene N(1) – B(2) – C(3) – C(4) – C(5) /	
		N(1) – B(2) – N(1)' – B(2)'	113.9

ebenso die Winkel, so daß eine quadratische BN-Vierringebene resultiert. In den Fünfringen tritt jeweils ein kurzer (130.6 pm) und ein langer (146.8 pm) C – C-Abstand auf, in Übereinstimmung mit der Existenz einer Doppel-(C(3)/C(4)) und einer Einfachbindung (C(4)/C(5)). Die sp^3 -Hybridisierung der Bor- bzw. Stickstoff-Atome bedingt die *trans*-Anordnung der Fünfringe. Die Interplanarwinkel zwischen den Fünfringen und dem Vierring betragen 113.9°.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln und in herkömmlichen Glasschliffapparaturen ausgeführt. – Massenspektren: CH 7. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597 und 283 B. – Kernresonanzspektren: Varian XL-200. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

2-Methyl-1-trimethylsilyl- Δ^3 -1,2-azaborolin (**1**): 28.5 g (0.5 mol) Allylamin und 40.3 g (0.25 mol) Hexamethyldisilazan werden zusammen mit 54.2 g (0.5 mol) Chlortrimethylsilan solange unter Rückfluß am Sieden gehalten, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird. Die anschließende fraktionierende Destillation liefert bei 114 – 115 °C 38.7 g (60%) *N*-(Trimethylsilyl)allylamin. Von diesem werden 18.4 g (0.143 mol) in 800 ml Petrolether auf – 78 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 0.286 mol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Unter Gelbfärbung der Lösung bildet sich das Dilithiumsalz des *N*-(Trimethylsilyl)allylamins. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nach beendeter *n*-C₄H₉Li-Zugabe noch 1 h bei – 78 °C weitergerührt und anschließend solange zum Sieden erhitzt, bis kein Butan mehr entweicht (\approx 5 h). Man kühlt erneut auf – 78 °C ab und tropft langsam eine Lösung von 26.4 g (0.142 mol) CH₃BBR₂ in 100 ml Pentan/THF (4 : 1) zu. Die gebildete Reaktionslösung wird nach dem Erwärmen auf Raumtemp. 2 h gerührt und anschließend i. Wasserstrahlvak. von den Lösungsmitteln befreit. Bei 80 °C Badtemp./10⁻¹ Torr wird rohes **1** aus dem Rückstand abkondensiert. Die anschließende fraktionierende Destillation liefert bei 50 – 52 °C/18 – 20 Torr 7.0 g (32%) farbloses **1**.

C₇H₁₆BNSi (153.1) Ber. C 54.92 H 10.53 N 9.15
Gef. C 54.99 H 10.41 N 8.95 Molmasse 153 (MS)

2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin (**2**, **2a**): Zu 6.0 g (39.2 mmol) **1** in 20 ml Ether werden bei – 78 °C 1.43 g (39.2 mmol) HCl, gelöst in 30 ml Ether, getropft. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt und noch 2 h gerührt. Nach dem Abfritten von Ungelöstem wird fraktionierend destilliert. Bei 84 – 85 °C erhält man 2.0 g (63%) **2** als wasserklare Flüssigkeit.

Dimeres **2a** bildet sich beim Stehenlassen über Nacht von **2** bei Raumtemp. oder schneller im Kühlschrank.

C₄H₈BN (80.9) Ber. C 59.37 H 9.96 N 17.31
Gef. C 58.94 H 9.94 N 17.12 Molmasse 81 (MS)

Di- μ -carbonyl-bis[carbonyl(2-methyl-1-trimethylsilyl- η -1,2-azaborolinyl)eisen](Fe – Fe) (**3**): 1.0 g (6.53 mmol) **1** und 20 ml Fe(CO)₅ (Überschuß) werden unter Rückfluß 4 h zum Sieden erhitzt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und nimmt den Rückstand in Toluol auf. Von Ungelöstem wird abgefrittet und das Filtrat über Al₂O₃ (neutral, Aktivität III, Säulenlänge 40 cm) chromatographiert. Eluiert wird mit Toluol. Aus der roten Zone erhält man

durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 0.9 g (52.4%, bez. auf 1) dunkelrotes 3. Schmp. 126–128°C.

$C_{18}H_{30}B_2Fe_2N_2O_4Si_2$ (527.9) Ber. C 40.95 H 5.73 Fe 21.16 N 5.31

Gef. C 41.21 H 5.82 Fe 20.95 N 5.01 Molmasse 528 (MS)

Di- μ -carbonyl-bis[carbonyl(2-methyl- η -1,2-azaboroliny)isen](Fe–Fe) (4): Man hält ein Gemisch von 0.30 g (3.71 mmol) 2 und 20 ml $Fe(CO)_5$, 4 h unter Rückfluß am Sieden und arbeitet auf, wie für 3 beschrieben. Ausb. 0.15 g (21.1%, bez. auf 2) dunkelrotes 4. Subl.-P. 80°C/10⁻² Torr; Zers. ab 140°C.

$C_{12}H_{14}B_2Fe_2N_2O_4$ (383.5) Ber. C 37.58 H 3.68 Fe 29.12 N 7.30

Gef. C 38.14 H 3.92 Fe 29.32 N 7.03

1) J. Schulze und G. Schmid, *Angew. Chem.* **92**, 61 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 54 (1980).

2) J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.* **113**, 2348 (1980).

3) J. Schulze und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **193**, 83 (1980).

4) D. Hänssgen und E. Odenhausen, *Chem. Ber.* **112**, 2389 (1979).

5) G. Schmid in Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage*, Bd. 19, Borverbindungen Teil 3, Springer-Verlag, Berlin 1975.

[270/80]