

Dihydroazaborolyl-Komplexe, XXIII¹⁾

Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-Derivate des Dihydroazaborolyl-Systems

Günter Schmid*, Dagmar Zaika, Jürgen Lehr, Norbert Augart und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 25. April 1988

Die erste Röntgenstrukturanalyse eines 1,2-Azaborolylithium-Salzes weist das Lithiumatom, durch Tetramethylethylenediamin (TMEDA) stabilisiert, als η^5 -koordiniert aus. Das solvatreie 2-Methyl-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolylithium (**1**) zeigt in Lösung ein temperaturabhängiges dynamisches Verhalten. Bei -100°C können drei Zustände eingefroren werden, in denen die Kohlenstoff-gebundene SiMe_3 -Gruppe in 3-, 4- und 5-Stellung fixiert auftritt (**1a–c**). **1a** ist der bevorzugte Zustand, da bei Substitutionsreaktionen das Li-Salz stets aus dieser Form heraus reagiert. So bilden sich mit Me_3SiCl nebeneinander die in 1,3,3- und 1,3,5-Stellung substituierten Tris(trimethylsilyl)-Derivate **2a** und **2b**. Verbindung **2b** wandelt sich innerhalb von 24 h durch eine 5,3-SiMe₃-Verschiebung in **2a** um. Auch bei der Umsetzung mit SiCl_4 (2:1) reagiert nur Form **a** des Li-Salzes, und zwar sowohl zu dem 2,3- (**3a**) als auch dem gemischten 2,3- und 2,5-Dihydro-1,2-azaborol **3b**. Beide enthalten chirale Ringe, andere mögliche Isomere werden nicht beobachtet. Das in 5-Position substituierte Molekül **3b** lagert sich innerhalb von 3 Wochen in das isolierbare **3a** um. Dessen Röntgenstrukturanalyse weist die beiden Ringe mit gegenläufiger Atomsequenz aus. *N*-SiMe₃- und *N*-CMe₃-substituierte Li-Salze lassen sich mit einer Reihe von Elementchloriden [E]Cl ([E] = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PbMe₃, H) in 3-Stellung zu 2,3-Dihydro-1,2-azaborolen **4a–f** umsetzen. Sie stellen allesamt nichtdynamische Systeme mit in 3-Position fixierten Substituenten dar. 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborol (**4b**) läßt sich mit LiTMP zum Li-Salz **5** deprotonieren. Dieses reagiert mit Me_3SiCl zum wiederum nichtdynamischen 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborol (**6**), dessen *N*-SiMe₃-Analoges **2** dynamisches Verhalten zeigt.

Dihydroazaborolyl Complexes, XXIII¹⁾. – Silyl, Germyl, Stannyl, and Plumbyl Derivatives of the Dihydroazaborolyl System

The first X-ray analysis of a 1,2-azaborolylithium salt proves the lithium atom, stabilized by tetramethylethylenediamine (TMEDA), to be η^5 -coordinated. The solvate-free 2-methyl-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolylithium (**1**) shows a temperature-dependent dynamic behaviour in solution. At -100°C three states can be frozen where the carbon-bonded SiMe_3 group is fixed in the positions 3, 4, and 5 (**1a–c**). **1a** is the preferred state as during substitution reactions the Li salt in all cases reacts from that state. Thus, with Me_3SiCl the 1,3,3- and 1,3,5-substituted tris(trimethylsilyl) derivatives **2a** and **2b** are formed simultaneously. Compound **2b** changes into **2a** by a 5,3-SiMe₃ shift within 24 hours. State **a** is also dominant in the reaction of the Li salt with SiCl_4 (2:1), leading as well to the 2,3- (**3a**) as to the mixed 2,3- and 2,5-dihydro-1,2-azaborole **3b**. Both contain chiral rings, other possible isomers are not observed. Again, the molecule **2b** substituted in the 5 position changes into the preparative isolable **3a** within 3 weeks. It has been investigated by an X-ray structure analysis, showing the two rings with oppositely directed atomic sequences. *N*-SiMe₃ and *N*-CMe₃ substituted Li salts can be treated with different element chlorides [E]Cl ([E] = SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃, PbMe₃, H) with substitution in 3-position to give 2,3-dihydro-1,2-azaboroles **4a–f**. They all are nondynamic systems with fixed substituents in the 3-position. 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborol (**4b**) is deprotonated by means of LiTMP to the Li salt **5**. This reacts with Me_3SiCl to yield the nondynamic 1-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborole (**6**), whose *N*-SiMe₃ analogue **2** is dynamic.

erste Röntgenstrukturanalyse eines solchen die Pentahapto-Bindung des Lithiums an den Fünfring beweist.

Struktur von 2-Methyl-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolylithium **1** in Lösung und des TMEDA-Derivates **1'** im festen Zustand (TMEDA = Tetramethylethylenediamin)

Da die Lithiumsalze der verschiedenen Dihydro-1,2-azaborolyl-Ringe als Ausgangsverbindungen für die Synthese der später diskutierten Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbylverbindungen dienen, werden zunächst am Beispiel von **1'** deren Bindungs- und Strukturverhältnisse kurz diskutiert. In Abb. 1 ist die Molekülstruktur des TMEDA-stabilisierten Li-Salzes **1'** dargestellt. Tab. 1 gibt ausgewählte Bindungs-

abstände und -winkel wieder; Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und die isotropen thermischen Parameter.

Die Strukturdaten von **1'** stimmen weitgehend mit denen der isoelektronischen Cyclopentadienyl-Verbindung überein. Von besonderem Interesse ist der Abstand des η^5 -gebundenen Lithiumatoms zur Ringmitte. Er beträgt in **1'** 195,3 pm, im vergleichbaren (TMEDA)LiC₅H₂(SiMe₃)₃ 198 pm¹⁴. Auch die Abstände des Lithiums zu den N-Atomen des stabilisierenden TMEDA stimmen mit 212 bis 214 pm gut mit denjenigen der Cyclopentadienylverbindung (217 pm) überein. Die Struktur von **1'** ist allerdings bezüglich der gleichartig substituierten Ringatome N1 und C3 fehlgeordnet, so daß eine zu detaillierte Diskussion von Abständen und Winkeln nicht sinnvoll ist. Erwähnenswert ist aber die Tatsache, daß die Siliciumatome Si1 und Si2 der beiden Trimethylsilylgruppen deutlich aus der C₃BN-Ringebene gewinkelt sind und vom Li-Atom weg zeigen. Packungseffekte mögen dies verursachen. Eine Begründung, wie

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) für **1'**

Atom	x	y	z	U
Si1	9650(2)	8393(1)	4075(1)	24(1)*
Si2	5592(2)	7050(1)	1295(1)	23(1)*
N1	8843(4)	7839(3)	3222(2)	20(2)
B2	7102(6)	7654(4)	2849(3)	24(1)
C3	7124(4)	7267(3)	2101(2)	25(2)
C4	8818(5)	7298(3)	2053(2)	28(1)
C5	9770(5)	7626(3)	2681(2)	27(1)
C6	5594(6)	7821(4)	3215(3)	47(1)
C7	8522(6)	9475(3)	4161(3)	39(1)
C8	11841(5)	8664(3)	4143(3)	33(1)
C9	9501(6)	7659(3)	4882(2)	32(1)
C10	6065(6)	6003(3)	807(3)	34(1)
C11	3554(5)	6897(3)	1511(3)	31(1)
C12	5445(5)	8030(3)	634(2)	31(1)
Li	8764(8)	6313(5)	3014(4)	24(1)
N2	10807(4)	5434(2)	3411(2)	24(1)
N3	7414(4)	5239(2)	3376(2)	21(1)
C13	10229(5)	4704(3)	3835(3)	32(1)
C14	8498(5)	4433(3)	3491(3)	30(1)
C15	11151(6)	5067(3)	2726(3)	37(1)
C16	12290(5)	5840(3)	3860(3)	34(1)
C17	5890(5)	5011(3)	2863(3)	34(1)
C18	7077(5)	5545(3)	4077(2)	30(1)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

sie für die berechnete Abknickung der H-Atome in LiC₅H₅ angeführt wird¹⁵ (Erhöhung der Elektronendichte im Ring), wollen wir nicht übernehmen, da sonst auch die BCH₃-Gruppe das gleiche Verhalten zeigen sollte, was jedoch nicht beobachtet wird.

1 bildet sich wie die anderen 1*H*-1,2-Azaborolylithium-Salze aus dem neutralen Ring, hier 2,3-Dihydro-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborol (**4a**) (s. unten), und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) in THF in 70proz. Ausbeute als weißes, pyrophores Pulver. Zugabe von TMEDA zu einer THF-Lösung von **1** führt zur Bildung farbloser Kristalle von **1'**.

THF-Lösungen von **1** zeigen ein auffallendes dynamisches Verhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum bei 20°C ist für die beiden Ringprotonen ein Signal bei 5.9 ppm mit angedeuteter Aufspaltung zu erkennen, das sein Aussehen bis +60°C nicht erkennbar ändert. Beim Abkühlen dagegen tritt ab etwa 0°C eine deutliche Verbreiterung ein, bis -60°C hat sich ein sehr breites Signal bei 5.8 ppm ausgebildet, aus dem sich ab -70°C allmählich ein weiteres breites Signal abzutrennen beginnt. Ab -90°C werden zwischen 5.8 und 6.0 ppm zwei zusätzliche breite Signale geringerer Intensität sichtbar. Bei -100°C besteht dieser Spektrenteil nunmehr aus diesen zwei kleinen breiten Singulets bei 5.87 und 5.94 ppm, die wir der Form **1b** zuordnen, sowie zwei etwa gleich intensiven Multiplets bei 5.69 und 5.80 ppm, die andeutungsweise wiederum aus je zwei Dubletts bestehen (*J* = 2 Hz). Sie sind **1a** und **1c** zuzuordnen, die aber nicht un-

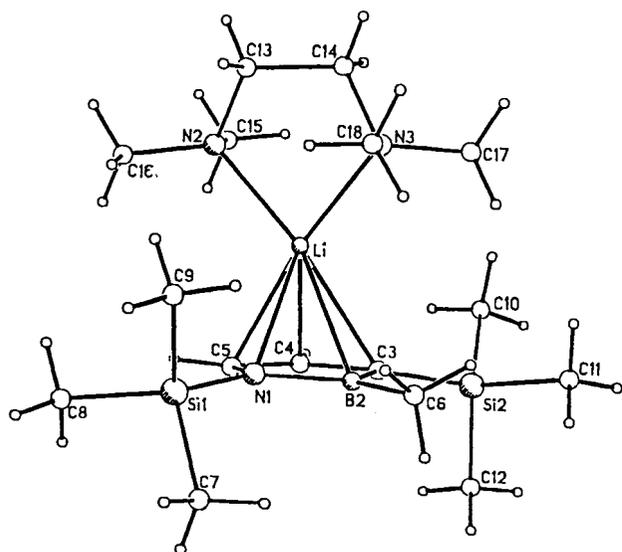
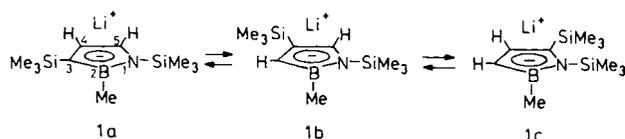


Abb. 1. Molekülstruktur von **1'**

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in **1'**

N1 - B2	150.3(6)	B2 - N1 - C5	105.5(3)
B2 - C3	149.6(6)	N1 - B2 - C3	106.6(4)
C3 - C4	145.0(6)	B2 - C3 - C4	104.7(3)
C4 - C5	134.6(6)	C3 - C4 - C5	111.6(4)
C5 - N1	143.1(6)	C4 - C5 - N1	111.4(4)
N1 - Si1	176.9(4)	N2 - Li - N3	84.2(3)
C3 - Si2	177.5(4)	B2 - N1 - Si1	129.7(3)
N1 - Li	225.2(8)	C5 - N1 - Si1	105.5(3)
B2 - Li	238.2(9)	N1 - B2 - C6	124.8(4)
C3 - Li	238.1(7)	C3 - B2 - C6	128.7(4)
C4 - Li	228.9(8)	Si2 - C3 - C4	120.0(3)
C5 - Li	223.0(9)	Si2 - C3 - B2	133.6(3)
Li - N2	214.2(7)		
N1 - N3	212.5(8)		
Li - Ringmitte	195,3		
Si1 - Ringebene	15		
Si2 - Ringebene	26		

terschieden werden können, und sind auf Kopplung der jeweils beiden benachbarten Protonen zurückzuführen. Diese Vorgänge lassen sich zwanglos mit dem Einfrieren eines dynamischen Vorgangs erklären, bei dem die im festen Zustand an C3 fixierte SiMe₃-Gruppe auch an C4 und C5 gebunden auftritt. Aus der größeren Intensität der Signale für **1a** (≈ 2) und **1c** (≈ 2) im Vergleich zu **1b** (≈ 1) kann geschlossen werden, daß der Zustand **1b** im Gleichgewicht rasch durchlaufen wird.

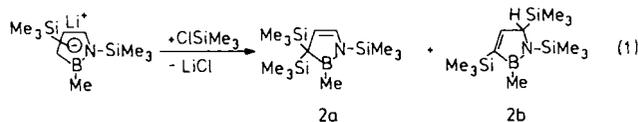


Reaktionen von **1** mit Chlortrimethylsilan und Tetrachlorsilan

Die komplexen Vorgänge, die das Li-Salz **1** wegen der Fluktuation der C-gebundenen SiMe₃-Gruppe hervorruft, lassen Substitutionsreaktionen reizvoll erscheinen, da nicht vorherzusagen ist, welche der drei Kohlenstoffpositionen von einem weiteren Substituenten eingenommen würde. Wir wählten zunächst wiederum die SiMe₃-Gruppe. Dazu wurde **1** bei -50°C in THF mit einer äquivalenten Menge Me₃SiCl versetzt und die Reaktion bei Raumtemperatur zu Ende gebracht. Nach Abtrennen von LiCl und leichtflüchtiger Bestandteile wurden die Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch untersucht. Grundsätzlich können aus jeder der drei im Gleichgewicht befindlichen Formen **1a**, **1b** und **1c** je zwei Substitutionsprodukte entstehen, und zwar durch Angriff an der 3- und 5-Position. Bei Angriff an C4 könnte sich keine C=C-Doppelbindung ausbilden, weshalb diese Möglichkeit der Dihydroazaborol-Bildung entfällt (Gl. 1). Gleich nach Beendigung der Reaktion werden im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei 52.9 und 48.5 ppm gefunden. Ersteres ist eindeutig der Anwesenheit von 2,3-Dihydro-1,2-azaborol zuzuschreiben¹²⁾. Das Signal bei 48.5 ppm ist dagegen typisch für 2,5-Dihydro-1,2-azaborole¹⁶⁾.

Ebenfalls kurz nach Beendigung der Reaktion werden ¹H-NMR-spektroskopisch im Bereich der Ringprotonen 2 Signalgruppen etwa gleicher Intensität beobachtet. Zwei Dubletts bei 5.43 und 6.63 ppm ($J = 4$ Hz) sind, entsprechend der Erfahrung mit anderen 2,3-Dihydro-1,2-azaborolen, den Protonen in 4- und 5-Stellung zuzuordnen. Zwei ähnlich aussehende Multipletts bei 4.02 und 7.48 ppm ordnen wir den Ringprotonen von **2b** zu, ebenfalls nach Vergleich mit vielen anderen 2,5-Dihydro-1,2-azaborolen. Da das Spektrum keine anderen Signale für Ringprotonen aufweist, existieren keine weiteren denkbaren Isomeren. Somit reagiert das Lithiumsalz **1** nur aus seiner Form **a** heraus. Aber auch das ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtbare Isomer **2b** ist instabil und wandelt sich innerhalb von ca. 24 h durch einen 5,3-SiMe₃-Shift weitgehend in **2a** um, erkenntlich am fast vollständigen Verschwinden der beiden Multipletts. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen steht das Verhalten der BMe- und der SiMe₃-Protonen. Für **2a** werden

zwei SiMe₃-Protonensignale im Verhältnis 2:1, für **2b** drei Signale gleicher Intensität beobachtet, die nach 24 h nur noch schwach ausgeprägt sind.



Bei der Umsetzung von Tetrachlorsilan mit **1** ist davon auszugehen, daß das Li-Salz ebenfalls aus der Form **a** heraus reagiert und Substitution in 3- und 5-Stellung erlaubt. Die Verhältnisse können jedoch aus verschiedenen Gründen komplexer werden als bei der Umsetzung mit Me₃SiCl: Mit SiCl₄ könnte Substitution zweimal in 3-, zweimal in 5- oder je einmal in 3- und 5-Stellung an den Ringen stattfinden, also zu drei Verbindungen führen. In jedem Fall entstehen chirale C3- bzw. C5-Atome, die zur Vervielfachung der Problematik führen könnten. In der Praxis liegen die Verhältnisse jedoch einfacher: Eindeutig zuzuordnen sind zwei zunächst sehr intensitätsschwache Dubletts bei 5.14 und 6.29 ppm ($J = 4$ Hz), die nur von den benachbarten Protonen in 4- und 5-Stellung von **3a** verursacht sein können: Nach ca. 3 Wochen zeigt das Spektrum nämlich nur noch diese Signale für **3a**, das dann auch präparativ als einziges Produkt isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte (s. unten). Zwei weitere Dubletts bei 5.60 (1) und 6.63 (1) sind ebenfalls zwei olefinischen Protonen in 4- und 5-Stellung einer anderen Verbindung zuzuordnen (Ring A in **3b**). Zu ihnen gehört ein weiteres Dublett bei 6.88 (1) sowie ein zu zwei sich teilweise überschneidenden Quartetts erweitertes Dublett bei 4.35 (1) ppm, die wir den Ringprotonen in 4- und 5-Stellung des Ringes B in **3b** zuordnen. Daß diese vier Signale einer einzigen Verbindung angehören, schließen wir u. a. aus der Beobachtung, daß sie exakt im Intensitätsverhältnis von 1:1:1:1 stehen und im Verlauf von 3 Wochen bei konstant bleibendem Verhältnis zugunsten der beiden Dubletts von **3a** abnehmen und schließlich ganz verschwinden. Während die beiden Dubletts für den in 3-Position substituierten Ring A durch gegenseitige Kopplung der 4- und 5-ständigen Protonen entstehen, überrascht das Multiplett bei 4.35 ppm für Ring B. Kopplung der beiden benachbarten Protonen in 4- und 5-Stellung ließe zwei Dubletts erwarten. Für H4 stimmen auch Lage und Form des Signals. Entkopplungsexperimente zeigen einwandfrei, daß das komplexe Signal für das Proton am sp³-hybridisierten C5-Atom durch Kopplung mit den Protonen der BMe-Gruppe verursacht wird. Diese unerwarteten Verhältnisse werden auch bei den unten beschriebenen 2,3-Dihydro-1,2-azaborolen beobachtet. Allerdings sind im Ring B der Verbindung **3b** die koppelnden Protonen durch vier Atome getrennt (CNBC), weshalb wir von einer Through-space-Wechselwirkung ausgehen müssen. In Abb. 2 ist dieser Spektrenteil zum besseren Verständnis dargestellt.

Die Tatsache, daß **3b** im Verlaufe von 3 Wochen vollständig in **3a** übergeht, führen wir auf eine 5,3-Wanderung des verbrückenden Siliciums zurück, was den Vorgängen bei **2** entspricht.

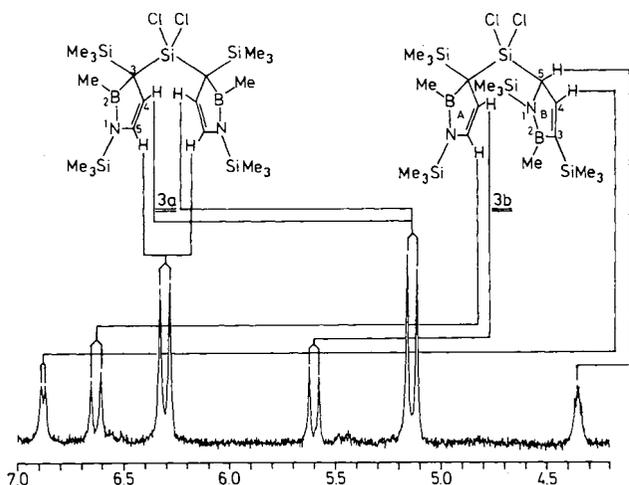
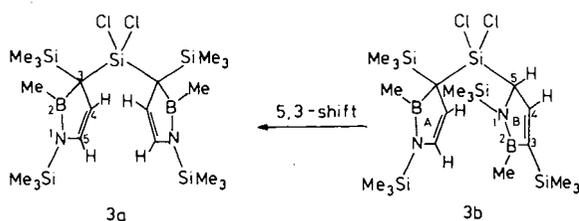


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum eines **3a/3b**-Gemisches



Es bleibt zu fragen, warum das 5,5-substituierte Derivat nicht beobachtet wird, ebenso, warum vom 3,3-Derivat nur ein Diastereomer auftritt, nämlich **3a**, in dem die Azaborolyl-Ringe die Atomsequenz NBC3C4C5 und BNC5C4C3 (im Uhrzeigersinn) aufweisen. Im 5,5-Diastereomeren wäre die Atomabfolge zweimal gleich. Ein Grund für dessen Fehlen mag in der schlechteren sterischen Anordnung der Substituenten liegen, da die Substituenten tragenden Atome „auf Deckung“ zu liegen kämen. Daß **3b** zunächst als überwiegendes Isomer auftritt, mag einfach an der statistischen 1:1-Verteilung von 3- und 5-substituierten Ringen liegen. Aber auch in **3b** sind die sterischen Verhält-

nisse noch ungünstiger als in **3a**. Wie bei den Ringprotonen läßt sich die Umwandlung von **3b** in **3a** natürlich auch an der Intensitätszunahme der Protonensignale der SiMe_3 - und der BMe_3 -Gruppen verfolgen.

Molekülstruktur von **3a**

In Abb. 3 ist die Molekülstruktur von Dichlorbis[2,3-dihydro-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborolyl]silan (**3a**) dargestellt. Tab. 3 enthält ausgewählte Bindungsabstände und Winkel, Tab. 4 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) in **3a**

C1(1) - Si1	206.9(1)	C1(2) - Si1	206.1(2)
Si2 - N11	176.3(3)	N11 - B12	142.8(5)
Si1 - C13	184.6(3)	Si3 - C13	191.7(3)
B12 - C13	158.3(5)	C13 - C14	150.2(5)
N11 - C15	140.9(4)	C14 - C15	131.2(5)
B12 - C16	157.3(6)	Si2 - C17	184.5(5)
Si2 - C18	183.3(6)	Si2 - C19	184.1(5)
Si3 - C20	186.3(4)	Si3 - C21	186.2(5)
Si3 - C22	185.7(5)	Si4 - N21	175.9(3)
N21 - B22	143.0(5)	Si1 - C23	184.8(3)
Si5 - C23	191.0(4)	B22 - C23	158.1(5)
C23 - C24	150.6(5)	N21 - C25	141.1(4)
C24 - C25	131.8(5)	B22 - C26	158.0(6)
Si4 - C27	183.9(5)	Si4 - C28	185.1(5)
Si4 - C29	184.0(6)	Si5 - C30	186.2(5)
Si5 - C31	186.4(6)	Si5 - C32	186.4(5)

C1(1) Si1 - C1(2)	103.9(1)	C1(1) - Si1 - C13	109.5(1)
C1(2) - Si1 - C13	109.2(1)	C1(1) - Si1 - C23	109.6(1)
C1(2) - Si1 - C23	108.8(1)	C13 - Si1 - C23	115.3(2)
N11 - Si2 - C17	108.7(2)	N11 - Si2 - C18	108.8(2)
C17 - Si2 - C18	109.9(3)	N11 - Si2 - C19	109.9(2)
C17 - Si2 - C19	110.6(3)	C18 - Si2 - C19	109.0(3)
C13 - Si3 - C20	111.2(2)	C13 - Si3 - C21	107.7(2)
C20 - Si3 - C21	108.3(2)	C13 - Si3 - C22	112.7(2)
C20 - Si3 - C22	108.7(2)	C21 - Si3 - C22	108.2(2)
N21 - Si4 - C27	109.6(2)	N21 - Si4 - C28	109.0(2)
C27 - Si4 - C28	109.9(3)	N21 - Si4 - C29	110.1(2)
C27 - Si4 - C29	110.4(3)	C28 - Si4 - C29	107.9(3)
C23 - Si5 - C30	111.4(2)	C23 - Si5 - C31	112.9(2)
C30 - Si5 - C31	108.6(3)	C23 - Si5 - C32	107.7(2)
C30 - Si5 - C32	106.0(3)	C31 - Si5 - C32	110.0(3)
Si2 - N11 - B12	128.3(2)	Si2 - N11 - C15	124.3(2)
B12 - N11 - C15	107.3(3)	N11 - B12 - C13	107.4(3)
N11 - B12 - C16	124.1(3)	C13 - B12 - C16	128.4(3)
Si1 - C13 - Si3	117.1(2)	Si1 - C13 - B12	115.0(2)
Si3 - C13 - B12	106.6(2)	Si1 - C13 - C14	110.8(2)
Si3 - C13 - C14	105.4(2)	B12 - C13 - C14	100.2(3)
C13 - C14 - C15	111.3(3)	N11 - C15 - C14	113.7(3)
Si4 - N21 - C25	129.1(2)	Si4 - N21 - C25	123.7(2)
B22 - N21 - C25	107.2(3)	N21 - B22 - C23	107.6(3)
N21 - B22 - C26	123.8(4)	C23 - B22 - C26	128.5(4)
Si1 - C23 - Si5	116.9(2)	Si1 - C23 - B22	114.7(2)
Si5 - C23 - B22	107.3(2)	Si1 - C23 - C24	110.3(2)
Si5 - C23 - C24	105.8(2)	B22 - C23 - C24	100.2(3)
C23 - C24 - C25	111.2(3)	N21 - C25 - C24	113.7(3)

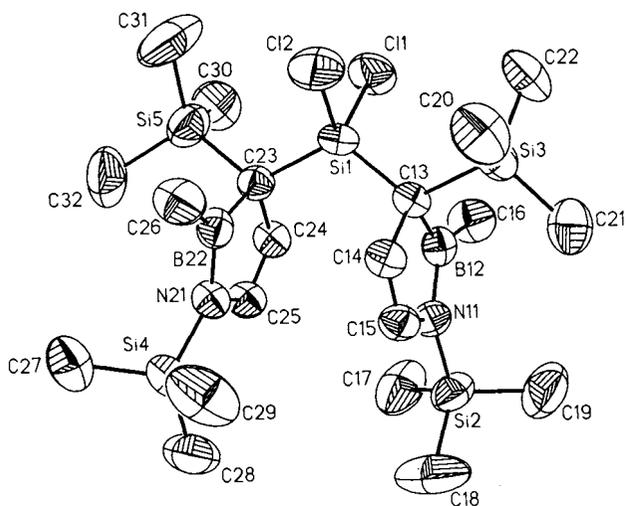


Abb. 3. Molekülstruktur von **3a**

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) für **3a**

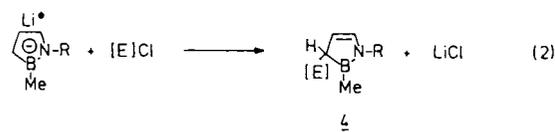
Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}^*$
C1(1)	1373(1)	6980(1)	1188(1)	83(1)
C1(2)	1982(1)	6289(1)	2229(1)	92(1)
Si1	2668(1)	6473(1)	1537(1)	50(1)
Si2	6713(1)	7137(1)	597(1)	70(1)
Si3	3886(1)	7652(1)	2051(1)	68(1)
Si4	5859(1)	4616(1)	1243(1)	64(1)
Si(5)	1517(1)	5284(1)	1015(1)	76(1)
N11	5689(2)	7003(1)	1072(1)	50(1)
B12	4511(4)	7215(2)	1104(1)	49(1)
C13	3985(3)	6958(2)	1607(1)	45(1)
C14	4996(3)	6578(2)	1789(1)	51(1)
C15	5895(3)	6624(2)	1490(1)	54(1)
C16	3919(4)	7654(2)	711(2)	75(2)
C17	6143(5)	6807(3)	13(2)	112(2)
C18	8088(4)	6754(3)	762(3)	141(3)
C19	6975(5)	7977(2)	529(2)	117(3)
C20	3937(5)	7392(3)	2711(1)	102(2)
C21	5170(5)	8161(2)	1933(2)	100(2)
C22	2544(5)	8121(2)	1956(2)	98(2)
N21	4676(2)	5125(1)	1156(1)	50(1)
B22	3719(4)	5253(2)	1480(2)	55(1)
C23	2887(3)	5729(2)	1207(1)	49(1)
C24	3567(3)	5833(2)	736(1)	49(1)
C25	4517(3)	5489(2)	725(1)	53(1)
C26	3555(4)	4939(2)	2006(1)	82(2)
C27	5331(5)	3809(2)	1253(2)	109(2)
C28	6908(4)	4720(3)	727(2)	102(2)
C29	6618(6)	4802(3)	1826(2)	131(3)
C30	803(4)	5649(2)	467(2)	98(2)
C31	425(5)	5221(3)	1525(3)	141(3)
C32	1979(5)	4494(2)	810(2)	113(3)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, sind die beiden Azaborolringe über die chiralen C3-Atome an das Silicium gebunden, und zwar derart, daß eine gegenläufige Atomreihenfolge der Ringatome resultiert. Dadurch können sich die sperrigen SiMe_3 -Substituenten an den C3- und N-Atomen am besten ausweichen. Diese Struktur stellt eines von zwei möglichen Diastereomeren dar, wobei wir das zweite Diastereomere, in dem beide Ringe mit gleicher Atomsequenz angeordnet sein müßten, wie erwähnt nicht beobachten. Die Winkel und Bindungsabstände in den Ringen entsprechen den Erwartungen. Das verbrückende Si-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkel mit den beiden Chloratomen beträgt nur 103.9° , der zu den Ringen dagegen 115.3° .

Substitutionsreaktionen von 2,3-Dihydro-1,2-azaborolylithium-Salzen in 3-Stellung. Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-Derivate

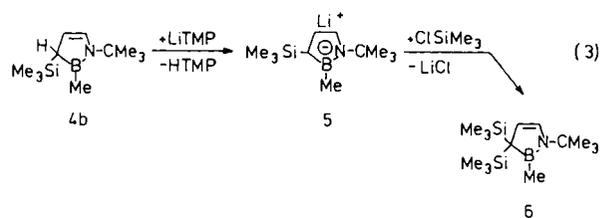
2,3-Dihydro-1,2-azaborolylithium-Salze reagieren mit Elementchloriden $[\text{E}]\text{Cl}$ in guten Ausbeuten entspr. Gl. (2).



	R	[E]		R	[E]
4a	SiMe_3	SiMe_3	4d	CMe_3	SnMe_3
b	CMe_3	SiMe_3	e	CMe_3	PbMe_3
c	CMe_3	GeMe_3	f	CMe_3	H

Die Verbindungen **4a–d** und **4f** sind destillierbare, farblose Flüssigkeiten, während die Bleiverbindung **4e** durch Tieftemperaturkondensation als gelbliche Flüssigkeit anfällt, die sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h quantitativ unter Bleiausscheidung zersetzt. Mit etherischer HCl bildet sich das unsubstituierte 2,3-Dihydro-1,2-azaborol **4f** mit fixiertem Wasserstoff in 3-Stellung. NMR-Entkopplungsexperimente an den Verbindungen **4c** und **4d** zeigen überraschenderweise, daß jeweils H3 außer mit H4 und H5 auch mit den Protonen der BMe-Gruppe koppelt und deshalb als komplexes Multiplett auftritt. Diese Verbindungen verdienen deshalb Interesse, weil sich aus den spektroskopischen Messungen kein Hinweis auf ein dynamisches Verhalten der [E]-Substituenten ergibt. Vielmehr beobachtet man in Lösung stets nur die in 3-Stellung substituierten 2,3-Dihydro-1,2-azaborole, was beweist, daß der zu Bor benachbarte Kohlenstoff den nucleophilsten Charakter unter den drei Ringkohlenstoffatomen besitzt. Die vorstehend beschriebenen dynamischen Prozesse kommen also erst bei Einführung einer dritten SiMe_3 -Gruppe zum Tragen. Offensichtlich ist nach der Erstsitution von C3 der Unterschied zwischen den C-Atomen geringer geworden.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4a–f** weisen in Lösung eindeutig nur die Protonen der 3-substituierten Derivate auf. Dies bedeutet auch, daß die Wahl des Stickstoffsubstituenten R (SiMe_3 oder CMe_3) auf die bevorzugte Wechselwirkung von [E] mit C3 keinen Einfluß zu haben scheint. Diese Annahme ist jedoch nur bedingt richtig. Lithiiert man **4a** und setzt erneut mit Me_3SiCl um, so beobachtet man, wie beschrieben, die Bildung des 3,3-substituierten **2** und des 3,5-substituierten **2a** (Gl. 1). Wählt man dagegen das *N*- CMe_3 -Derivat des Lithiumsalzes zur Umsetzung mit Me_3SiCl , so bildet sich ausschließlich das 3,3-substituierte **6**.



Wir interpretieren den Unterschied zwischen den *N*- CMe_3 - und *N*- SiMe_3 -Derivaten mit dem Vorliegen eines $\text{N} \cdots \text{Si} \cdots \pi$ -Bindungsanteils bei den letzteren, was eine partielle Entschirmung des benachbarten Boratoms zur Folge hat. Die ^{11}B -NMR-Daten belegen dies: Mit 53 ppm liegt das Si-

gnal für **4a** bei charakteristisch tieferem Feld als für die Verbindungen **4b–f**. Die teilweise elektronische Entschirmung des Bors wirkt sich erwartungsgemäß auf C3 aus, das dadurch weniger nucleophil wird und nicht mehr ausschließlich für die Substitutionsreaktionen zur Verfügung steht, sondern diese Eigenschaft mit C5 teilen muß.

Wiederum erweist sich das Dihydro-1,2-azaborolyl-System als wesentlich vielgestaltiger als das isoelektronische Cp-System, da die fünf Ringatome nicht mehr äquivalent sind. Eröffneten sich so gegenüber Übergangselementen vielfältige Komplexierungsmöglichkeiten, sind es nunmehr Hauptgruppenelemente, welche die besonderen Bindungsverhältnisse in den C₃BN-Ringen dokumentieren.

Wir bedanken uns beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte finanzielle Hilfe.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter reinstem Stickstoff und in absolutierten, frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR-Spektren: Bruker AC 80 und Varian XL 200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolylithium (1): Die Lösung von 9.29 g **4a** (41.2 mmol) in 30 ml THF wird bei -78°C mit 6.06 g Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) (41.2 mmol) in 50 ml THF versetzt. Nach kurzem Rühren entfernt man das gesamte THF i. Vak. und digeriert den Rückstand mehrmals mit Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$), um sämtliches HTMP abzutrennen. Es hinterbleiben 6.65 g **1** (69.8%) als weißes, pyrophores Pulver. – ¹H-NMR ([D₈]THF, Raumtemp.): $\delta = 0.01$ [s; 9H, CSi(CH₃)₃], 0.23 [s; 9H, NSi(CH₃)₃], 0.55 (s; 3H, BCH₃), 5.97 (br s; 2H, 3,4-H). – ¹¹B-NMR (THF, Raumtemp.): $\delta = 35.1 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF, Raumtemp.): $\delta = 1.93$ [CSi(CH₃)₃], 3.07 [NSi(CH₃)₃], 113.18 (C-4), 120.59 (C-5) (die Signale für die B-benachbarten C-Atome können nicht beobachtet werden).

Das *TMEDA-Derivat 1'* wird erhalten, indem eine THF-Lösung von **1** mit einer äquivalenten Menge Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in Pentan versetzt wird. Durch langsames Einengen der Lösung mittels eines Stickstoffstromes erhält man Kristallkeime. Die Kristallisation wird dann durch Abkühlen auf -30°C vervollständigt. Ein so erhaltener Kristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Röntgenstrukturanalyse von 1': Die Zelldimensionen eines Kristalls der ungefähren Abmessungen von $0.21 \times 0.14 \times 0.11$ mm wurden bei -150°C auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) aus 25 zentrierten Reflexen ($15^{\circ} \leq 2\theta \leq 20^{\circ}$) bestimmt: $a = 844.6(2)$, $b = 1458.1(5)$, $c = 1865.9(5)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 103.74(2)^{\circ}$, $V = 2.2321(9) \cdot 10^9$ pm³. Kristallklasse: Monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho = 1.04$ g cm⁻³, $\mu = 0.16$ mm⁻¹. Eine ω -Scan-Datensammlung bei -150°C bis $2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$ ergab 2509 unabhängige Intensitäten, von denen 2085 als beobachtet behandelt wurden [$F_o \geq 3.5 \cdot \sigma(F)$]. Die Strukturlösung mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerungen (150 Parameter) erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem¹⁷⁾. Da es nicht möglich war, die dem Boratom benachbarten Ringatome als Stickstoff und Kohlenstoff zu unterscheiden, wurde mit einer Fehlordnung bei halben Besetzungsfaktoren für C und N in jeweils gleicher Position und mit jeweils gleichen isotropen Temperaturfaktoren gerechnet. Die Methyl- bzw. Methylene-Wasserstoffatome wurden als starre Gruppe

(C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109.5°) mit dem 1,2-fachen *U*-Wert des gebundenen C-Atoms in die Verfeinerung einbezogen, die Ring-Wasserstoffatome an C4 und C5 aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und frei verfeinert. $R = 0.064$, $R_w = 0.057$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 3.4 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$. Die maximale Restelektronendichte des letzten Modells betrug $0.50 e/10^6 \text{ pm}^3$ im Abstand von 53 pm von C6. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53258, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

2,3-Dihydro-2-methyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborol (2a) und 2,3-Dihydro-2-methyl-1,3,5-tris(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborol (2b): Die Lösung von 1.18 g **1** (5.1 mmol) in 10 ml THF wird nach Abkühlen auf -50°C unter Rühren tropfenweise mit 0.55 g Chlortrimethylsilan (5.1 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. kondensiert man alle bei 10^{-4} Torr flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Das gebildete Gemisch aus **2a** und **2b** erhält man als farblose Flüssigkeit, wenn nach Auftauen des Kondensates die Lösungsmittel bei ≈ 50 Torr entfernt werden. Ausb. 0.99 g (65% **2a** + **2b**). Nach eintägigem Stehenlassen läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch praktisch nur noch **2a** nachweisen. **2a:** ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.08$ (s; 18H, C[Si(CH₃)₃]₂), 0.16 [s; 9H, NSi(CH₃)₃], 0.74 (br s; 3H, BCH₃), 5.43 (d, $J_{4,5} = 4$ Hz; 1H, 4-H), 6.63 (d, $J_{5,4} = 4$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (THF): $\delta = 52.9 \pm 0.5$. – **2b:** ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -0.09$ [s, 9H, 3-Si(CH₃)₃], 0.22 [s; 9H, NSi(CH₃)₃], 0.27 [s; 9H, 5-Si(CH₃)₃], 0.85 (br d; 3H, BCH₃), 4.02 (m; 1H, 5-H), 7.48 (m; 1H, 4-H). – ¹¹B-NMR (THF): $\delta = 48.5 \pm 0.5$.

Dichlorbis[2,3-dihydro-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolyl]- (3a) und Dichlor[2,3-dihydro-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolyl][2,5-dihydro-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolyl]silan (3b): Zu einer Lösung von 2.89 g **1** (12.5 mmol) in 80 ml THF/Pentan (1:1) tropft man bei -50°C 1.06 g SiCl₄ (6.25 mmol), gelöst in 40 ml Pentan. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man noch 12 h und trennt dann ausgefallenes LiCl mittels einer Umkehrfritte ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein hellgelbes Öl. Aus diesem sublimieren bei $150^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr farblose Kristalle von **3a**. Ausb. 1.21 g (35%). Vor der Sublimation liegt **3a** in nur geringer Konzentration neben viel **3b** vor, das ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Bei Raumtemp. dauert die Umwandlung von **3b** in **3a** ca. 3 Wochen. **3a:** ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.14$ [s; 9H, CSi(CH₃)₃], 0.15 [s; 9H, NSi(CH₃)₃], 0.90 (br s; 3H, BCH₃), 5.14 (d, $J_{4,5} = 4$ Hz; 1H, 4-H), 6.29 (d, $J_{5,4} = 4$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 51 \pm 1$ (br). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.25$ [CSi(CH₃)₃], 0.89 [NSi(CH₃)₃], 3.5 (br; BCH₃), 47.9 (br; C-3), 112.02 (C-4), 139.80 (C-5). – MS: *m/z* (%) = 547 (10; M⁺), 532 (7, M – CH₃), 439 [100; M – (CH₃)₃SiCl], 323 (8; M – Ring).

C₂₀H₄₆B₂Cl₂N₂Si₅ (547.4) Ber. C 43.85 H 8.40 Cl 12.97 N 5.12
Gef. C 43.18 H 8.04 Cl 12.61 N 4.55

3b: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.13$ [s; 9H, CSi(CH₃)₃ von Ring B], 0.18 [s; 9H, CSi(CH₃)₃ von Ring A], 0.26 [s; 9H, NSi(CH₃)₃ von Ring A], 0.37 [s; 9H, NSi(CH₃)₃ von Ring B], 0.87 (br s; 6H, BCH₃ von Ring A + B), 4.35 (qd, $J_{5,4} = 1.5$, $J_{5,\text{BCH}_3} = 0.5$ Hz; 1H, 5-H von Ring B), 5.60 (d, $J_{4,5} = 4$ Hz; 1H, 4-H von Ring A], 6.63 (d, $J_{5,4} = 4$ Hz; 1H, 5-H von Ring A], 6.88 (d, $J_{4,5} = 1.5$ Hz; 1H, 4-H von Ring B). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 51 \pm 1$ (br). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -0.25$ [CSi(CH₃)₃ von Ring B], -0.12 [CSi(CH₃)₃ von Ring A], 0.89 [NSi(CH₃)₃ von Ring A], 2.72 [NSi(CH₃)₃ von Ring B], 3 (br; BCH₃ von Ring A + B), 47.4 (br; C-3 von Ring A), 68.68 (C-5 von Ring B), 112.83 (C-4 von Ring A),

Dihydroazaborolyl-Komplexe, XXIII

139.64 (C-5 von Ring A), 151.6 (C-3 von Ring B), 159.63 (C-4 von Ring B).

Röntgenstrukturanalyse von 3a: Ungefähre Kristalldimensionen: $0.65 \times 0.48 \times 0.34$ mm, Messung bei Raumtemp., $a = 1146.3(5)$, $b = 2151.7(4)$, $c = 2694.1(8)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 6.649(4) \cdot 10^9$ pm³, orthorhombisch, *Pbca* (Nr. 61), $Z = 8$, $\rho = 1.09$ g cm⁻³, $\mu = 0.38$ mm⁻¹, Datensammlung bis $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, 7326 unabhängige Intensitäten, davon 4301 beobachtet [$F_o \geq 3.5\sigma(F)$], 335 Parameter, sonstige Angaben (ausgenommen Fehlordnung) einschließlich der Behandlung der Wasserstoffatome wie für 1'. $R = 0.062$, $R_w = 0.060$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 5.3 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$, maximale Restelektronendichte $0.32 e/10^6$ pm³ im Abstand von 103 pm von Si1.

3-(Trimethylsilyl)-, -(Trimethylgermyl)- und -(Trimethylstannyl)-2,3-dihydro-1,2-azaborole (4a–d): In einem typischen Ansatz wird die Lösung von 35 mmol des betreffenden Lithiumsalzes in 50 ml THF auf -50°C abgekühlt und anschließend tropfenweise mit der äquimolaren Menge des Trimethylelementchlorids in 50 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. trennt man ausgefallenes LiCl ab und isoliert die Verbindungen durch fraktionierende Destillation.

4a: Sdp. $89^\circ\text{C}/11$ Torr, Ausb. 85%. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 0.02$ [s; 9H, CSi(CH₃)₃], 0.17 [s; 9H, NSi(CH₃)₃], 0.69 (br s; 3H, BCH₃), 2.02 (m; 1H, 3-H), 5.46 (dd, $J_{4,3} = 2.5$, $J_{4,5} = 4$ Hz; 1H, 4-H), 6.49 (dd, $J_{5,4} = 4$, $J_{5,3} = 1$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 53.4 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -1.23$ [CSi(CH₃)₃], 0.86 [NSi(CH₃)₃], 1 (br; BCH₃), 39.2 (br; C-3), 114.19 (C-4), 136.01 (C-5). – MS: m/z (%) = 225 (6; M⁺), 210 (7; M – CH₃), 137 [18; M – Si(CH₃)₃ – CH₃], 73 [100; Si(CH₃)₃].

4b: Sdp. $95-98^\circ\text{C}/14-15$ Torr, Ausb. 87%. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.05$ [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.76 (br s; 3H, BCH₃), 1.21 [s; 9H, C(CH₃)₃], 2.00 (m; 1H, 3-H), 5.40 (dd, $J_{4,5} = 4$, $J_{4,3} = 2$ Hz; 1H, 4-H), 6.61 (dd, $J_{5,4} = 4$, $J_{5,3} = 1$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 48.1 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -1.02$ [Si(CH₃)₃], 3.5 (br; BCH₃), 31.72 [C(CH₃)₃], 39.5 (br; C-3), 53.81 [C(CH₃)₃], 111.36 (C-4), 135.84 (C-5). – MS: m/z (%) = 209 (7; M⁺), 194 (13; M – CH₃), 152 [18; M – C(CH₃)₃], 73 [100; Si(CH₃)₃].

C₁₁H₂₄BNSi (209.2) Ber. C 63.15 H 11.56 N 6.69
Gef. C 62.65 H 11.96 N 6.66

4c: Sdp. $92^\circ\text{C}/9$ Torr, Ausb. 62%. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.17$ [s; 9H, Ge(CH₃)₃], 0.74 (br s; 3H, BCH₃), 1.22 [s; 9H, C(CH₃)₃], 2.18 (m, $J_{3,4} = 2.6$, $J_{3,5} = 0.8$, $J_{3-H,BCH_3} = 0.8$ Hz; 1H, 3-H), 5.43 (dd, $J_{4,3} = 2.6$, $J_{4,5} = 4$ Hz; 1H, 4-H), 6.60 (br d, $J_{5,4} = 4$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 47.3 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -1.61$ [Ge(CH₃)₃], 3 (br; BCH₃), 31.72 [C(CH₃)₃], 39.1 (C-3), 53.81 [C(CH₃)₃], 111.78 (C-4), 134.99 (C-5). – MS: m/z (%) = 253 (11; M⁺), 238 (9; M – CH₃), 196 [6; M – C(CH₃)₃], 117 [81; Ge(CH₃)₃].

C₁₁H₂₄BGeN (253.7) Ber. C 52.07 H 9.53 N 5.52
Gef. C 51.60 H 9.81 N 5.51

4d: Sdp. $88^\circ\text{C}/4$ Torr, Ausb. 70%. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.07$ [s; $J_{H,^{117}\text{Sn}} = 53$, $J_{H,^{119}\text{Sn}} = 50.4$, $J_{H,^{115}\text{Sn}} = 46.4$ Hz; 9H, Sn(CH₃)₃], 0.75 (br s; 3H, BCH₃), 1.26 [s; 9H, C(CH₃)₃], 2.72 (dd, $J_{3,4} = 2.7$, $J_{3-H,BCH_3} = 0.6$, $J_{3-H,^{117}\text{Sn}} = 107$ Hz; 1H, 3-H), 5.52 (dd, $J_{4,3} = 2.7$, $J_{4,5} = 3.9$, $J_{4-H,^{119}\text{Sn}} = 40$ Hz; 1H, 4-H), 6.61 (d, $J_{5,4} = 3.9$, $J_{5-H,^{119}\text{Sn}} = 23$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 44.1 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -9.17$ [$J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}} = 323.4$, $J_{^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}} = 309.0$ Hz; Sn(CH₃)₃], 2.4 (br; BCH₃), 31.95 [C(CH₃)₃], 40.11 (br; C-3), 53.86 [C(CH₃)₃], 111.10 ($J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}} = 51.6$ Hz; C-4), 132.79 ($J_{^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}} = 50.4$ Hz; C-5). – ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.21$ [$J_{^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}} = 323$ Hz,

Sn(CH₃)₃]. – MS: m/z (%) = 299 (17; M⁺), 284 (7; M – CH₃), 164 [81, Sn(CH₃)₃].

C₁₁H₂₄BNSn (299.8) Ber. C 44.07 H 8.07 N 4.67
Gef. C 44.54 H 8.48 N 5.00

1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3-(trimethylplumbyl)-1H-1,2-azaborol (4e): Die Lösung von 6.16 g Me₃PbCl (21.4 mmol) in einem Gemisch aus 40 ml Pentan und 20 ml THF wird bei -50°C tropfenweise mit einer Lösung von 3.05 g 1-tert-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolylithium⁴⁾ (21.4 mmol) in 40 ml THF versetzt. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und trennt ausgefallenes LiCl sowie eventuell ausgefallenes Blei durch Kondensieren aller bei 10^{-4} Torr flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle ab. Nach Entfernen der Lösungsmittel bei $-20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr wird das Produkt mehrmals umkondensiert, wobei es schließlich als gelbe, analysenreine Flüssigkeit erhalten wird, die bei -30°C längere Zeit unzersetzt haltbar ist, bei Raumtemp. jedoch rasch unter Bleiausscheidung zerfällt. Ausb. 7.3 g (88%). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 0.76$ [s; $J_{H,^{207}\text{Pb}} = 54$ Hz; 9H, Pb(CH₃)₃], 0.83 (br s; 3H, BCH₃), 1.28 [s; 9H, C(CH₃)₃], 3.36 (d, $J_{3,4} = 3.1$, $J_{3-H,^{207}\text{Pb}} = 134$ Hz; 1H, 3-H), 5.62 (dd, $J_{4,3} = 3.1$, $J_{4,5} = 3.8$, $J_{4-H,^{207}\text{Pb}} = 30$ Hz; 1H, 4-H), 6.65 (d, $J_{5,4} = 3.8$, $J_{5-H,^{207}\text{Pb}} = 50$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 41.9 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.004$ [$J_{^{13}\text{C},^{207}\text{Pb}} = 174.2$ Hz; Pb(CH₃)₃], 1.3 (br; BCH₃), 32.12 [C(CH₃)₃], 48.2 (br; C-3), 53.74 [C(CH₃)₃], 111.22 ($J_{^{13}\text{C},^{207}\text{Pb}} = 89.7$ Hz; C-4), 132.90 ($J_{^{13}\text{C},^{207}\text{Pb}} = 105.9$ Hz; C-5). – MS: m/z (%) = 388 (7; M⁺), 373 (2; M – CH₃), 343 (5; M – 3 × CH₃), 252 [30; Pb(CH₃)₃], 136 (73; M – Pb(CH₃)₃).

C₁₁H₂₄BNPb (388.3) Ber. C 34.02 H 6.23 N 3.01
Gef. C 34.06 H 6.58 N 3.59

1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol (4f): 10.82 g 1-tert-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolylithium⁴⁾ (75.7 mmol), gelöst in 100 ml THF, werden bei -55°C mit 58.2 ml einer 1.3 M etherischen HCl-Lösung (75.7 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. kondensiert man bei 10^{-4} Torr alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Die anschließende fraktionierende Destillation liefert bei $153-156^\circ\text{C}/760$ Torr 3.0 g **4f** (29%) als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.73$ (br s; 3H, BCH₃), 1.19 [s; 9H, C(CH₃)₃], 1.80 (br m; 2H, CH₂), 5.40 (br m; 1H, 4-H), 6.56 (br m; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 49.8 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.6$ (br; BCH₃), 29.9 (br; C-3), 31.34 [C(CH₃)₃], 53.65 [C(CH₃)₃], 110.71 (C-4), 138.66 (C-5). – MS: m/z (%) = 137 (29; M⁺), 122 (100; M – CH₃), 80 [54; M – C(CH₃)₃].

1-tert-Butyl-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborolylithium (5): Zu einer Lösung von 5.65 g Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) (36.8 mmol) in THF tropft man bei -78°C die Lösung von 7.69 g **4b** (36.8 mmol) in 30 ml THF. Man erwärmt auf Raumtemp. und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit Pentan digeriert. Über eine Umkehrfritte wird abfiltriert und das weiße, pyrophore **5** i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.8 g (73%). – ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 0.01$ [s; 9H, Si(CH₃)₃], 0.64 (s; 3H, BCH₃), 1.40 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.75 (d, $J_{4,5} = 2.9$ Hz; 1H, 4-H), 6.14 (d, $J_{5,4} = 2.9$ Hz; 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₈]THF): $\delta = 31.9 \pm 0.5$. – ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF): $\delta = 3.10$ [Si(CH₃)₃], 4 (br; BCH₃), 32.79 [C(CH₃)₃], 53.39 [C(CH₃)₃], 81.60 (br; C-3), 111.92 (C-4), 114.05 (C-5).

1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2-azaborol (6): Unter Verwendung von 5.11 g **5** (23.8 mmol) in 40 ml THF und 2.58 g Me₃SiCl (23.8 mmol) in 40 ml Pentan verfährt man wie für **2** beschrieben. Sdp. $133-134^\circ\text{C}/11-12$ Torr, Ausb. 5.3 g (79%). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.09$ (s; 18H, C[Si(CH₃)₃]₂),

0.79 (br s; 3H, BCH₃), 1.18 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.31 (d, $J_{4,5} = 4$ Hz; 1H, 4-H), 6.73 (d, $J_{3,4} = 4$ Hz; 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR (*n*-Pentan): $\delta = 47.5 \pm 0.5$. — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.18$ [C(Si(CH₃)₃)₂], 3.6 (br; BCH₃), 31.63 [C(CH₃)₃], 42.4 (br; C-3), 53.97 [C(CH₃)₃], 113.12 (C-4), 136.28 (C-5). — MS: m/z (%) = 281 (27; M⁺), 266 (19; M - CH₃), 224 [36; M - C(CH₃)₃], 73 [100; Si(CH₃)₃].

C₁₄H₃₂BNSi₂ (281.4) Ber. C 59.75 H 11.46 N 4.98
Gef. C 59.96 H 11.66 N 5.27

CAS-Registry-Nummern

1: 115421-16-4 / **1'**: 115421-29-9 / **2a**: 115421-17-5 / **2b**: 115421-18-6 / **3a**: 115421-19-7 / **3b**: 115421-20-0 / **4a**: 115421-21-1 / **4b**: 115421-22-2 / **4c**: 115421-23-3 / **4d**: 115421-24-4 / **4e**: 115421-25-5 / **4f**: 115421-26-6 / **5**: 115421-21-7 / **6**: 115421-28-8 / Me₃SiCl: 1520-78-1 / Me₃GeCl: 1529-47-1 / Me₃SnCl: 1066-45-1 / Me₃PbCl: 1520-78-1 / 2,3-Dihydro-2-methyl-1-trimethylsilyl-1,2-azaborolythium: 81997-12-8 / 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1,2-azaborolythium: 84356-32-1

¹⁾ XXII. Mitteilung: G. Schmid, G. Barbenheim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 401.

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

³⁾ S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 732.

⁴⁾ G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3830.

⁵⁾ G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *Chem. Ber.* **116** (1983) 951.

⁶⁾ G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **117** (1984) 672.

⁷⁾ G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1052.

⁸⁾ G. Schmid, F. Schmidt, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1949.

⁹⁾ G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2418.

¹⁰⁾ G. Schmid, *Commun. Inorg. Chem.* **4** (1985) 17.

¹¹⁾ P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.

¹²⁾ G. Schmid, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem.* **97** (1985) 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 602.

¹³⁾ G. Schmid, O. Boltsch, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 435.

¹⁴⁾ P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1959.

¹⁵⁾ K. C. Waterman, A. Streitwieser, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3138.

¹⁶⁾ J. Schulze, G. Schmid, *Angew. Chem.* **92** (1980) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 54.

¹⁷⁾ G. M. Sheldrick, *Ein komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*; Universität Göttingen 1981.

[102/88]