

Reaktionen an der BC-Doppelbindung von $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$

Alexander Tapper, Thomas Schmitz und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 17. Oktober 1988

Keywords: Alkylidenoboranes / 1,2-Oxaboretanes / 1,2,4-Azasilaboretidines / 2,3-Diiminoboretane / Borylsilyldiazomethane

Das Alkylidenaminoboran $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$ (**1b**) geht bei 500–600°C unter Propenabspaltung und Methylwanderung in das Azasilaboretidin $[-N(iPr)=B(Me)-CH(SiMe_3)-SiMe_2-]$ (**2**) über. Protische Stoffe HX (X = Cl, Br, OMe, OiPr, NMe₂, NEt₂) addieren sich an **1b** zu $iPr_2N=B(X)-CH(SiMe_3)_2$ (**3a–f**); die Produkte **3g, h** desselben Typs (X = O–CR=CH₂; R = *t*Bu, Ph) erhält man mit Ketonen MeRCO. Weiterhin kann man an **1b** das unpolare Br₂ sowie LiMe unter Bildung von $iPr_2N=B(X)-C(SiMe_3)_2-Y$ addieren [X = Y = Br: **4**; X = Me, Y = Li(tmeda): **5**]; **5** wird durch HCl zu **3i** verseift (X = Me, Y = H). Die Bromoborierung von **1b** mit MeBBR₂ und BBR₃ führt zu $iPr_2N=B(Br)-(Z)C(SiMe_3)-BBRMe$ (Z = SiMe₃: **6a**; Z = SiMe₂Br: **6b**). Die CO-Gruppe von Aldehyden RCHO [R = Me, *t*Bu, C(Me)=CH₂], Ketonen PhRCO (R = Me, Ph) und Ethylacetat geht mit der BC-Bindung von **1b** [2 + 2]-Cycloadditionen zu den Oxaboretanen $[-B(NiPr)-C(SiMe_3)_2-CRR'-O-]$ (**7a–f**) ein; im Falle von HCONMe₂ folgt der Cycloaddition eine Silylverschiebung unter Ringöffnung zu $(iPr_2N)B(OSiMe_3)-C(SiMe_3)=CH(NMe_2)$ (**8**). Azide RN₃ (R = Ph, PhCH₂) addieren sich an **1b** unter Abspaltung von N₂ zu den Azaboriridinen $[-(iPr_2N)B-C(SiMe_3)_2-NR-]$ (**9a, b**), während das Azid Me₃SiN₃ unter Silylwanderung die Diazoverbindung $(iPr_2N)B[N(SiMe_3)_2]-C(SiMe_3)=N_2$ (**10**) ergibt. Mit *t*BuN≡C reagiert **1b** im Verhältnis 2:1 zum Boretan $[-(iPr_2N)B-C(SiMe_3)_2-C(=N*t*Bu)-C(=N*t*Bu)-]$ (**11**). Das Alkylidenaminoboran H₁₄C₇N=B=C(SiMe₃)₂ (**1c**, H₁₄C₇N = 2,6-Dimethylpiperidino) bildet sich ähnlich und reagiert analog **1b**: thermische Cyclisierung zum Azasilaboretidin **12**, Addition von HNMe₂ zu **3j**, [2 + 2]-Cycloaddition von RCHO (R = *t*Bu, Ph) und Ph₂CO zu **7g–i**.

Reactions at the BC Double Bond of $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$

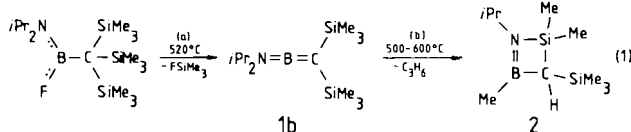
By thermal elimination of propene and migration of a methyl group at 500–600°C, the alkylidenoaminoborane $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$ (**1b**) is transformed to the azasilaboretidine $[-N(iPr)=B(Me)-CH(SiMe_3)-SiMe_2-]$ (**2**). Protic agents HX (X = Cl, Br, OMe, OiPr, NMe₂, NEt₂) are added to **1b** to give $iPr_2N=B(X)-CH(SiMe_3)_2$ (**3a–f**); products **3g, h** of the same type (X = O–CR=CH₂, R = *t*Bu, Ph) are formed from **1b** and ketones MeRCO. Products $iPr_2N=B(X)-C(SiMe_3)_2-Y$ [X = Y = Br: **4**; X = Me, Y = Li(tmeda): **5**] are isolated from the reaction of **1b** with the unpolar Br₂ or with LiMe, respectively; adduct **5** can be hydrolyzed to **3i** (X = Me, Y = H) by HCl. The bromoboration of **1b** by MeBBR₂ or BBR₃ gives $iPr_2N=B(Br)-(Z)C(SiMe_3)-BBRMe$ (Z = SiMe₃: **6a**; Z = SiMe₂Br: **6b**). The CO group of aldehydes RCHO [R = Me, *t*Bu, C(Me)=CH₂], ketones PhRCO (R = Me, Ph), and ethyl acetate undergo a [2 + 2] cycloaddition with **1b** to give oxaboretanes $[-B(NiPr)-C(SiMe_3)_2-CRR'-O-]$ (**7a–f**); starting with HCONMe₂, the cycloaddition to **1b** is followed by ring opening and the migration of a silyl group to yield $(iPr_2N)B(OSiMe_3)-C(SiMe_3)=CH(NMe_2)$ (**8**). Azides RN₃ (R = Ph, PhCH₂) may be added to **1b** with loss of N₂, azaboriridines $[-(iPr_2N)B-C(SiMe_3)_2-NR-]$ (**9a, b**) being formed, whereas Me₃SiN₃ gives the diazo compound $(iPr_2N)B[N(SiMe_3)_2]-C(SiMe_3)=N_2$ (**10**). The formation of the boretane $[-(iPr_2N)B-C(SiMe_3)_2-C(=N*t*Bu)-C(=N*t*Bu)-]$ (**11**) is observed from the 2:1 reaction of *t*BuN≡C with **1b**. The alkylidenoaminoborane H₁₄C₇N=B=C(SiMe₃)₂ (**1c**; H₁₄C₇N = 2,6-dimethylpiperidino) is synthesized by a procedure similar to the synthesis of **1b** and gives reactions similar to those of **1b**: thermal cyclisation to the azasilaboretidine **12**, addition of HNMe₂ to give **3j**, [2 + 2] cycloaddition of RCHO (R = *t*Bu, Ph) and Ph₂CO to give **7g–i**.

Verhalten von $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$ beim Erhitzen

Die Verbindung **1b** entsteht gemäß Gl. (1) durch Gasphasenthermolysen des entsprechenden (Trisilylmethyl)fluorborans³. Als Nebenprodukt fällt die Verbindung **2** an, von der **1b** durch Destillation abgetrennt werden kann. Während **1b** als Flüssigkeit bis weit oberhalb 100°C thermisch stabil ist, also keineswegs an der BC-Bindung nach Art der Aminoiminoborane $R'_2N=B=NR$ ⁴ cyclodimerisiert, lagert es sich in der Gasphase unter Abspaltung von Propen nach Gl. (1b) zu **2** um, wenn man es durch ein auf 500–600°C geheiztes Rohr leitet. Also entsteht **2** auch bei der Herstellung von **1b** aus diesem als Nebenprodukt. Als optimale Temperatur für die Ausbeute an **1b** fanden wir

Zwei Alkylidenaminoborane vom Typ $R'_2N=B=CR_2$ mit kumulierten Allen-homologen Doppelbindungen sind bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden, das Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran H₁₈C₉N=B=C₁₃H₈ (**1a**)^{1,2} und das [Bis(trimethylsilyl)methylen]-diisopropylamino)boran $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$ (**1b**)³. Erwartungsgemäß beobachtet man Reaktionen beider Alkylidenaminoborane an der längeren BC-Bindung, und nicht an der BN-Bindung [**1a**: 142.4 und 135.3 pm; **1b**: 139.1 und 136.3 pm]. Wir berichten hier über weitere Reaktionen der Titelverbindung **1b** sowie über Bildung und Reaktionen der analog aufgebauten Verbindung H₁₄C₇N=B=C(SiMe₃)₂ (**1c**, H₁₄C₇N = 2,6-Dimethylpiperidino).

520°C. Zwar läßt sich **1b** von **2** analysenrein abtrennen, jedoch kann man **2** durch Destillation von einem Sproz. Rest an **1b** nicht befreien. Die Konstitution von **2** geht trotz der Verunreinigung durch das wohl charakterisierte **1b** aus den spektroskopischen Daten unzweideutig hervor. Es ist nicht bekannt, ob die formal zu erkennenden Teilschritte von Reaktion (1b) – die Verschiebung von H und Me, die Bildung einer SiN- σ - auf Kosten einer BC- π -Bindung und die Abspaltung von Propen – gleichzeitig, hintereinander und in welcher Reihenfolge hintereinander ablaufen.

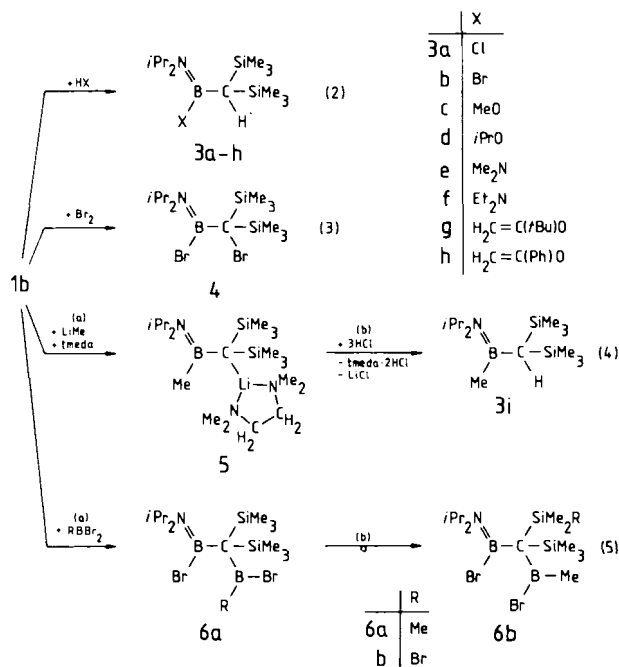


Additionen an die BC-Doppelbindung von $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$

Hydrogenhalogenide, Alkohole und sekundäre Amine addieren sich an **1b** nach Gl. (2). HCl in Ether und HBr in Hexan reagieren dabei schnell bei $-78^\circ C$, MeOH und Me_2NH setzen sich in Hexan bei Raumtemperatur schnell um, *i*PrOH und Et_2NH in siedendem Hexan erst nach mehreren Tagen, und die sperrigen Stoffe *t*BuOH und iPr_2NH addieren sich nach 3 Wochen in siedendem Hexan zu weniger als 10% an **1b**.

Die enolisierbaren Ketone *t*Bu(Me)CO und Ph(Me)CO reagieren mit **1b** formal als Enole, doch erscheint uns als Mechanismus dieser Addition ein En-Prozeß plausibel. Im Falle des Ketons Ph(Me)CO kann das Produkt **3h** vom Cycloaddukt **7d** nicht abgetrennt, wohl aber spektroskopisch charakterisiert werden. – Ähnlich wie an Iminoborane, speziell auch an Aminoiminoborane⁵⁾, lagert sich das unpolare Dibrom an **1b** an [Gl. (3)]. Allerdings läßt sich das Dibrom-Addukt **4** vom Nebenprodukt **3b** nicht abtrennen. Die Entstehung von **3b** ist unklar und hängt stöchiometrisch wohl mit einem harzartigen weiteren Nebenprodukt zusammen. – Die Addition von Lithiummethanid an **1b** in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (tmeda) führt zum nicht analysenrein gewinnbaren Produkt **5** [Gl. (4a)], das sich zum reinen Produkt **3i** protolysieren läßt [Gl. (4b)]. – Schließlich kann man **1b** mit $MeBBr_2$ nach Gl. (5a) zu **6a** bromoborieren, während sich ein entsprechendes einfaches Bromoborierungsprodukt mit BBr_3 nicht fassen läßt, da ein Brom/Methyl-Austausch zwischen einem der Bor- und einem der Siliciumatome zur Bildung von **6b** nach Gl. (5b) führt.

Die Konstitution der Produkte folgt aus eindeutigen Zuordnungen der chemischen Verschiebungen, Kopplungsmuster und Intensitäten der 1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Signale. Auch bezüglich der Konfiguration und Konformation der Produkte lassen die NMR-Signale einige Schlüsse zu. Mit Ausnahme beider Aminogruppen in den Diaminoboranen **3e, f** ist die Drehbarkeit der iPr_2N -Gruppe um die BN-Achse in allen Produkten bei Raumtemperatur behindert, da sich Signale im Verhältnis 1:1 für beide *i*Pr-Gruppen finden. Dagegen sind die beiden Aminogruppen in **3e, f** auch bei

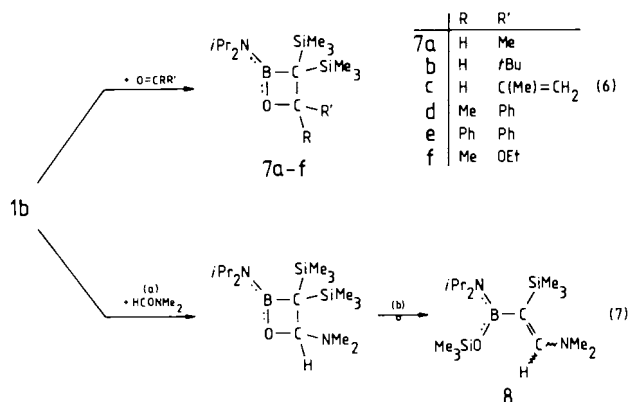


$-60^\circ C$ noch frei drehbar. – Darüber hinaus sind die 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Produkte **3a–d** und **3g–i** in unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen verdoppelt; die Koaleszenztemperatur für die 1H -NMR-Signale liegt dabei im Falle von **3a, i** bei $-30^\circ C$, bei **3b** bei $+30^\circ C$ und bei **3c, d, g, h** oberhalb $100^\circ C$ (Koaleszenz unter Zersetzung). Als Ursache der Aufspaltungen vermuten wir eine Konformationsisomerie hinsichtlich der zentralen BC-Bindung, so daß der durch die Kette NBCH definierte Diederwinkel entweder 0° oder 180° beträgt. Ist nun die sperrige Disilylmethylgruppe in ihrer Drehbarkeit um die BC-Achse erheblich behindert, so muß die Frage unbeantwortet bleiben, warum dies bei **3e, f** und **4** nicht der Fall ist. – Im Falle von **6a** wird ebenfalls eine Signal-Verdopplung und zwar im Verhältnis 1:1 beobachtet. Die Verdoppelung könnte auf eine Konformationsisomerie nach obigem Muster oder auf eine Orthogonalstellung der Bindungsebenen beider Boratome zurückzuführen sein, die das Molekül **6a** chiral und die beiden $SiMe_3$ - sowie die Me-Gruppen eines jeden *i*Pr-Rests nichtäquivalent macht. Bei **6b** ist noch die Asymmetrie des zentralen C-Atoms zu bedenken. Jedenfalls treten Isomere im Verhältnis 1:1 auf, wie man anhand der Verdoppelung der $SiMe_3$ - und BMe-Signale sowie der Vervierfachung der $SiMe_2Br$ -Signale erkennt; von acht Me-Signalen für die iPr_2N -Gruppe sind nur sechs aufgelöst.

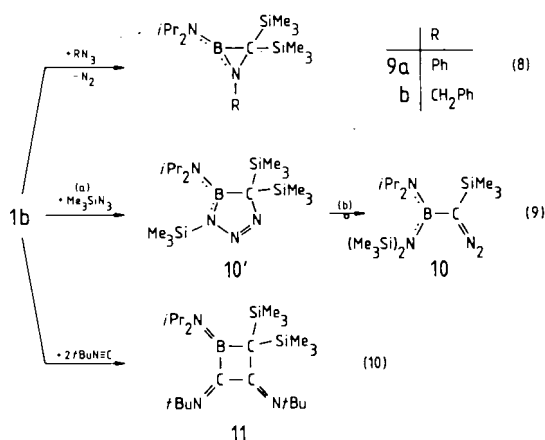
Cycloadditionen mit $iPr_2N=B=C(SiMe_3)_2$

Die Reaktion von Benzaldehyd mit **1b** haben wir schon beschrieben³⁾. Ebenso setzen sich drei ausgewählte weitere nicht enolisierbare Aldehyde mit **1b** nach Gl. (6) zu den [2 + 2]-Cycloaddukten **7a–c** um, darunter auch das doppelt ungesättigte Methacrolein, dessen CC-Doppelbindung also nicht an der Reaktion teilnimmt. Benzophenon reagiert nach demselben Schema und mit Acetophenon erhält man, wie oben dargelegt, ein Gemisch aus Cycloaddukt **7d** und

Enolseprodukt **3h**. Das wenig carbonylaktive Ethylacetat hat sich nach 7 Tagen bei 60°C nur zu 60% umgesetzt und zwar ebenfalls nach Gl. (6). – Die chiralen Produkte **7a–d**, **f** mit eingeschränkter BN-Rotation sind ebenso wie das achirale **7e** bemerkenswert stabil: Weder lösungsmittelfreies Erhitzen auf 200°C noch Erhitzen in siedendem Dodecan bewirken einen Zerfall, sei es in die Edukte von Gl. (6), sei es metathetisch in $R'RC=C(SiMe_3)_2$ und $(iPr_2NBO)_3$, ganz im Gegensatz zu den entsprechenden Cycloaddukten des Fluorenylidenborans **1a**¹⁾. Aus **7f** hätten wir gern durch Abspaltung des Silans $EtOSiMe_3$ das entsprechende Oxaboret gewonnen, aber in siedendem Toluol gelingt dies nicht, und bei höheren Temperaturen zersetzt sich **7f** unkontrolliert. – Anders als gewöhnliche Carbonylverbindungen setzt sich Dimethylformamid mit **1b** um, nämlich unter CO-Spaltung und Silyl-Wanderung nach Gl. (7) zum acyclischen Produkt **8**, möglicherweise über eine Zwischenstufe vom Typ **7**. Der Umstand, daß die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vier Me-Signale für iPr_2N , aber nur eines für NMe_2 ergeben, läßt auf folgende stereochemische Situation schließen: Die iPr_2N -Gruppe ist im Gegensatz zur NMe_2 -Gruppe nicht frei drehbar; die Konfiguration an der CC-Doppelbindung ist einheitlich; die olefinische Bindungsebene und die um das Boratom stehen aufeinander senkrecht und ergeben Chiralität.

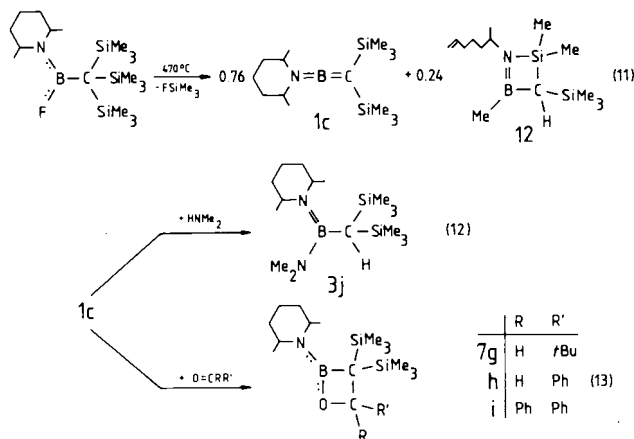


Falle $R = SiMe_3$ die Isomerisierung zu $(Me_3Si)_2N-Me_2Si-C(SiMe_3)=N_2$ mit der Cycloreversion zu $(Me_3Si)_2C=N_2$ und $Me_2Si=N-SiMe_3$ und Folgeprodukten konkurriert⁶⁾. Daß die Konstitution **10** für das Endprodukt in Gl. (9) zutrifft, schließen wir jetzt aus der charakteristischen starken IR-Bande bei 2041 cm^{-1} , die eine Diazogruppe anzeigt und das Triazaborolin **10'** ausschließt. Übrigens hat die Isomerisierung nach Gl. (9b) formale Verwandtschaft mit der ebenfalls hypothetischen Isomerisierung nach Gl. (7b). – Das Carben-ähnliche *tert*-Butylisonitril addiert sich im Verhältnis 2:1 an **1b** und ergibt dabei nach Gl. (10) das Boretan **11**. Da sich auch im Unterschub des Isonitrils ausschließlich **11** bildet, nehmen wir an, daß ein primäres 1:1-Addukt zwischen **1b** und *t*BuNC schneller mit weiterem *t*BuNC als dieses mit **1b** reagiert. Das ebenso wie **1b** ungesättigte Disilaethen $Xyl_2Si=SiXyl_2$ ($Xyl = 2,6$ -Dimethylphenyl) geht mit dem Isonitril $XylN \equiv C$ eine 1:1-Umsetzung zum entsprechenden Dreiring ein⁷⁾.



Bildung und Reaktionen von [Bis(trimethylsilyl)methylen]- (2,6-dimethylpiperidino)boran

Das Alkylidenaminoboran **1c** bildet sich durch eine zur Bildung von **1b** analoge thermische Eliminierung [(Gl. (11)]. Der Unterschied im Aufbau von **1b** und **1c** besteht lediglich darin, daß in **1c** eine Methylen-Gruppe die für **1b** typischen Isopropylgruppen verbrückt. Das zu **2** analoge Nebenprodukt **12** ist zu **1c** isomer, da sich wegen der Verbrückung der beiden Liganden am N-Atom kein Olefin abspalten



Ebenso wie das Fluorenylidenboran **1a**¹⁾ geht auch **1b** mit Phenylazid keine [2 + 3]-Cycloaddition ein, wie wir sie bei den Iminoboranen $X-B \equiv NR$ kennen⁴⁾, vielmehr gelangt man unter Abspaltung von N_2 zum Azaboriridin **9a** und ebenso mit Benzylazid zu **9b** [Gl. (8)]. – Trimethylsilylazid reagiert mit **1a** auf dieselbe Weise¹⁾, im Gegensatz dazu jedoch mit **1b**, wie schon berichtet³⁾, zu einem 1:1-Addukt ohne Abspaltung von N_2 . Diesem 1:1-Addukt hatten wir in Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten die Konstitution eines Triazaborolins **10'**, also eines [2 + 3]-Cycloaddukts, zugeschrieben. Dieselben spektroskopischen Daten sind jedoch auch mit einem acyclischen Molekül vom Typ **10** verträglich, das sich aus dem cyclischen Isomeren durch Wanderung einer Silylgruppe und Öffnung einer NN-Bindung nach Gl. (9b) bilden könnte. Eine derartige Isomerisierung unter Ringöffnung ist von den [2 + 3]-Cycloaddukten aus Alkylidensilanen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und Aziden RN_3 unlängst bekannt geworden, wiewohl hierbei im

kann. Da sich die Produkte **1c** und **12** nicht voneinander trennen lassen, wurde ein 3:1-Gemisch eingesetzt, um beide zu charakterisieren, um weiterhin nach Gl. (12) Dimethylamin an **1c** zu addieren und um nach Gl. (13) eine [2 + 2]-Cycloaddition mit drei Carbonyl-Verbindungen zu erzielen. Dabei beobachtet man, daß die zu **7b**, **7e** analogen Produkte **7g**, **7i** ebenso wie **7h** eine bei Raumtemperatur nicht frei um die BN-Bindung drehbare Piperidino-Gruppe enthalten, im Gegensatz zum Diaminoboran **3j**, dem Analogon zu **3e**.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren (in CDCl₃): Bruker WP 80 SY (¹H), Bruker WH 270 (¹³C), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B). Alle Substanzen müssen in wasser- und sauerstofffreien Medien gehandhabt werden.

1-Isopropyl-2,2,4-trimethyl-3-trimethylsilyl-1,2,4-azasiloboretidin (**2**): Bei der Herstellung von [Bis(trimethylsilyl)methylen](diisopropylamino)boran (**1b**) fällt man dieses bei -80°C aus Pentan³⁾. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Destillation bei Sdp. $38^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr das Produkt **2**, das noch Reste von **1b** enthält. Leitet man 0.52 g (1.9 mmol) reines **1b** bei 560°C durch ein mit Quarzglascherben beschicktes Quarzrohr, so erhält man 0.21 g einer Mischung aus **2** und **1b** im Verhältnis 20:1 (46% **2**). **2** wird in dieser Mischung NMR-spektroskopisch in C₆D₆ charakterisiert. — ¹H-NMR: $\delta = -0.21$ (s, 1H, BCH), 0.10 (s, 9H, SiMe₃), 0.24, 0.31 (2s, je 3H, SiMe₂), 0.47 (s, 3H, BMe), 0.97 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, NCMe), 3.40 (sept, $J = 6.5$ Hz, 1H, NCH). — ¹¹B-NMR: $\delta = 48.5$. — ¹³C-NMR: $\delta = 1.7$ (q, SiMe₃), 3.5, 3.7 (2q, SiMe₂), 10.8 (d, BCH), 25.7, 26.4 (2q, NCMe), 45.5 (d, NC).

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]chlor(diisopropylamino)boran (**3a**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*]brom(diisopropylamino)boran (**3b**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](diisopropylamino)methoxyboran (**3c**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](diisopropylamino)isopropoxyboran (**3d**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](diisopropylamino)(dimethylamino)boran (**3e**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](diethylamino)(diisopropylamino)boran (**3f**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](*tert*-butylethenyloxy)(diisopropylamino)boran (**3g**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](diisopropylamino)(*1-phenylethenyloxy*)boran (**3h**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](diisopropylamino)methylboran (**3i**), [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](dimethylamino)(2,6-dimethylpiperidino)boran (**3j**): Die nach Gl. (2), (4b) und (12) eingesetzten Mengen an **1b**, **5** bzw. **1c** sowie an HX gehen aus Tab. 1 hervor. Im Falle von **3a**, **i** werden **1b** bzw. **5** in 15 ml Ether vorgelegt, und es wird eine 0.25 M Lösung von HCl in Ether bei -78°C zugegeben; ansonsten werden **1b**, **c** in ca. 10 ml Hexan vorgelegt, und HX wird bei Raumtemp. zugegeben; HBr wird stattdessen bei -196°C und HNMe₂ bei -78°C zu **1b** kondensiert. Die Reaktionslösungen werden 15 h bei Raumtemp., im Falle der Umsetzung von **1b** mit HOiPr und HNet₂ aber 3 bzw. 7 d unter Rückfluß und im Falle der Umsetzung mit den Ketonen *t*Bu(Me)CO und Ph(Me)CO je 70 h bei 50°C gerührt. Dann werden alle flüchtigen Anteile bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Die Rohprodukte **3a**, **b**, **e**, **h**–**j** werden in Pentan aufgenommen und kristallisieren bei -80°C rein aus. Im Falle von **3h** kristallisiert ein Gemenge aus 57% **3h** und 43% **7d**, in dem der **7d**-Anteil bei wiederholter Kristallisation aus Pentan ansteigt; die isomeren Komponenten lassen sich unter Zuhilfenahme von Vergleichsspektren für den Substanztyp **3** und **7** sowie wegen der unterschiedlichen Intensitäten NMR-spektroskopisch im Gemenge analysieren. Das Produkt **3c** wird bei 53 – $55^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr destilliert. Die Produkte **3d**, **f**, **g** lassen sich bei 0.005 Torr sublimieren und zwar bei 35 – 50 , 50 – 65 bzw. 55 – 70°C . Alle weiteren experimentellen Angaben finden sich in Tab. 1.

Brom[brombis(trimethylsilyl)methyl](diisopropylamino)boran (**4**): Man vereint in 5 ml Hexan bei -78°C 0.85 g (3.2 mmol) **1b** und 0.51 g (3.2 mmol) Brom, engt bei Raumtemp. i. Vak. ein und kristallisiert aus Pentan bei -80°C eine farblose, feste Mischung aus **4** (79%) und dem in reiner Form schon charakterisierten **3b** (21%). — Für die Anwesenheit von 2 Br-Atomen in **4** beweisend sind die MS-Molekülpeaks bei $m/z = 426$ bis 431 [2%, bezogen auf $m/z = 260, 262$ ($\text{M}^+ - \text{Me} - \text{Me}_2\text{SiBr}$, 100%)] mit ihrer für die Anwesenheit von BBr₂ charakteristischen Intensitätsfolge. — ¹H-NMR (-30°C): $\delta = 0.27$ (s, 18H, SiMe₃), 1.13, 1.42 (2d, $J = 6.6, 7.0$ Hz, je 6H, NCMe), 3.35, 4.65 (2 sept, $J = 7.0, 6.6$ Hz, je 1H, NCH). — ¹¹B-NMR: $\delta = 36.4$. — ¹³C-NMR (-30°C): $\delta = 2.6$ (q, SiMe₃), 21.9, 24.2 (2q, NCMe), 42.4 (s, BC), 48.1, 50.8 (2d, NCH).

{[*1,2-Bis(dimethylamino)ethan*][lithio]([diisopropylamino)methylboryl]bis(trimethylsilyl)methan (**5**): Zu 0.82 g (3.0 mmol) **1b** in 5 ml Ether gibt man bei -78°C 1.9 ml einer 1.6 M Lösung von LiMe in Ether und 0.35 g (3.0 mmol) Tetramethylethylendiamin. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. kann man bei -80°C 0.65 g **5** in nicht analysenreiner Form gewinnen. Mit den folgenden NMR-Daten (C₆D₆) läßt sich **5** jedoch charakterisieren. — ¹H-NMR: $\delta = 0.37$ (s, 18H, SiMe₃), 0.47 (s, 3H, BMe), 1.33 (d, 12H, NCMe), 1.64 (m, 4H, NCH₂), 1.88 (s, 12H, NMe₂), 4.25 (m, 2H, NCH). — ¹¹B-NMR: $\delta = 45.5$. — ¹³C-NMR: $\delta = 7.7$ (q, SiMe₃), 24.7 (q, NCMe), 46.1 (d, NCH), 46.6 (q, NMe₂), 57.3 (t, NCH₂).

Brom{[brom(methyl)boryl]bis(trimethylsilyl)methyl}(diisopropylamino)boran (**6a**): Nachdem man eine Mischung aus 2.10 g (7.8 mmol) **1b** und 1.45 g (7.8 mmol) Dibrom(methyl)boran⁸⁾ 15 h bei Raumtemp. gerührt hat, kann man aus Pentan bei -80°C **6a** gewinnen und zwar nach dreimaliger Kristallisation 1.53 g (43%) in farbloser Form, Zers.-P. 112°C . — ¹H-NMR: $\delta = 0.35$ (s, 18H, SiMe₃), 1.13, 1.19, 1.51 (3d im Verhältnis 1:1:2, $J = 6.2, 6.2, 7.0$ Hz, 12H, NCMe), 1.24 (s, 3H, BMe), 3.1–3.6 (2H, NCH). — ¹¹B-NMR: $\delta = 37.0, 73.3$. — ¹³C-NMR (-30°C): $\delta = 4.3, 4.9$ (2q, SiMe₃), 21.5, 23.1, 23.5, 23.6 (4q, NCMe), 41.2 (s, BCB), 47.5, 53.6 (2d, NCH).

C₁₄H₃₅B₂Br₂NSi₂ (455.0) Ber. C 36.95 H 7.75 N 3.08
Gef. C 36.81 H 8.14 N 3.06

Brom{(bromdimethylsilyl)[brom(methyl)boryl](trimethylsilyl)methyl}(diisopropylamino)boran (**6b**): Ebenso erhält man aus 1.20 g (4.5 mmol) **1b** und 1.23 g (4.9 mmol) Bortribromid 1.23 g (53%) farbloses **6b**, Zers. $>60^{\circ}\text{C}$. — ¹H-NMR: $\delta = 0.41, 0.44$ (2s, 9H, SiMe₃), 0.92, 0.96, 0.99, 1.02 (4s, 6H, 2 Me von SiMe₂Br), 1.14, 1.17, 1.21, 1.24, 1.50, 1.51 (6d im Verhältnis 1:1:1:2:2, 12H, NCMe); 2 Isomere mit je 4 nicht äquivalenten Me-Resten in der NiPr₂-Gruppe), 1.33, 1.43 (2s, 3H, BMe), 3.1–3.7 (2H, NCH). — ¹¹B-NMR: $\delta = 35.9, 76.6$. — Die Molekülpeaks bei $m/z = 516$ bis 523 [3% bezogen auf $m/z = 380$ etc. ($\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{SiBr}$, 100%)] weisen die für die Gruppierung B₂Br₃ charakteristische Intensitätsfolge auf.

C₁₃H₃₂B₂Br₃NSi₂ (519.9) Ber. C 30.03 H 6.20 N 2.69
Gef. C 30.07 H 6.38 N 2.70

2-(Diisopropylamino)-4-methyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan (**7a**), *4-tert-Butyl-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7b**), *2-(Diisopropylamino)-4-(methyläthyl)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7c**), *2-(Diisopropylamino)-4-methyl-4-phenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7d**), *2-(Diisopropylamino)-4,4-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7e**), *2-(Diisopropylamino)-4-ethoxy-4-methyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7f**), *4-tert-Butyl-2-(2,6-dimethylpiperidino)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7g**), *2-(2,6-Dimethylpiperidino)-4-phenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7h**), *2-(2,6-Dimethylpiperidino)-4,4-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan* (**7i**): Die nach Gl. (6) bzw. (13) umgesetzten Mengen an **1b**, **c** und

Tab. 1. Experimentelle Daten zu den Boranen $R_2N=B(X)-CH(SiMe_3)_2$ (3a–j): Eingesetzte Mengen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Isomerenanteile, 1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm; durch Querstrich getrennte Werte gehören zu den Isomeren I und II), Summenformeln, Molmassen und mikroanalytisch bestimmte C-, H-, N-Werte

	3a a)	3b b)	3c c)	3d d)	3e e)
Edukt 1b,c [g/mmol]	2.18/8.1	0.93/3.5	1.50/5.6	0.96/3.6	1.65/6.1
Edukt HX [g/mmol]	0.30/8.2	0.27/3.3	0.40/12	0.21/3.5	0.90/20
Ausbeute [g/%]	1.90/79	0.50/43	0.31/18	0.65/56	1.61/84
Schmp. [°C]	43	44	38	132	83
Isomere I, II [%/%]	83/17	53/47	50/50	90/10	/
1H -NMR, $SiMe_3$ (s)	0.02/0.04	0.06/0.04	0.12/0.14	0.13/0.16	0.07
- NCMe (d) k)	1.05/1.00	1.08/1.01	0.93/0.95	0.98	1.18
	1.30/1.13	1.38/1.24	1.33	1.32	1.18
- NCH (sept) k)	3.27/3.2–3.4	3.2–3.6	2.7–3.8	2.97	3.43
	3.92/4.57	4.00/4.70	2.7–3.8	3.56	3.43
- BCH (s)	0.32/0.50	0.83/0.63	-0.06/0.04	-0.03	0.24
- Me von X	/	/	3.21/3.40(s)	1.08/1.13(d)	2.59(s)
^{11}B -NMR (s)	39.2	37.1	32.6	31.4	35.6
^{13}C -NMR, $SiMe_3$ (q)	1.9/1.6	2.0/2.3	2.4	2.7/1.0	3.1
- NCMe (q) k)	21.1	21.0	21.9/22.7	22.8	25.1
	23.5	23.7/25.1	23.6/24.0	25.0	25.1
- NC (d) k)	45.5/44.7	46.3/45.1	43.6/44.0	43.8	46.3
	50.5/50.0	51.2/53.0	47.3/48.0	47.4	46.3
- BC	16.6	19.0	5.7	6.0	9.2
- Me von X (q)	/	/	51.5/53.4	24.0/25.9	41.6
Formel	$C_{13}H_{33}BClNSi_2$	$C_{13}H_{33}BBRNSi_2$	$C_{14}H_{36}BNOSi_2$	$C_{16}H_{40}BNOSi_2$	$C_{15}H_{39}BN_2Si_2$
M [g/mol]	305.8	350.3	301.4	329.5	314.5
C Ber./Gef.	51.05/50.63	44.57/44.56	55.79/55.87	58.33/58.13	57.29/56.67
H Ber./Gef.	10.88/10.62	9.50/9.96	12.04/12.17	12.24/12.71	12.50/12.30
N Ber./Gef.	4.58/4.33	4.00/3.96	4.65/4.95	4.25/4.38	8.91/8.76
	3f f)	3g g)	3h h)	3i i)	3j j)
Edukt 1b,c [g/mmol]	1.30/4.8	1.02/3.8	0.90/3.3	2.10/5.2	1.52/5.4
Edukt HX [g/mmol]	0.70/9.6	0.38/3.8	0.40/3.3	0.56/15.4	0.64/14.2
Ausbeute [g/%]	1.05/64	0.57/41	0.52/40	1.11/75	0.44/25
Schmp. [°C]	/	59–61	/	15	<0
Isomere I, II [%/%]	/	69/31	87/13	85/15	/
1H -NMR, $SiMe_3$ (s)	0.07	0.10/0.06	-0.02/0.11	0.03	0.07
- NCMe (d) k)	1.17	1.10/0.98	1.14	1.11	1.24
	1.17	1.23/1.27	1.40	1.19	1.24
- NCH (sept) k)	3.45	3.14(mc)	3.23	3.50	3.60
	3.45	3.64(mc)	3.64	3.88	3.60
- BCH (s)	0.23	0.19	/	0.31	0.37
- Me von X	0.99(t)	1.09(s)	/	0.39(s)	2.61(s)
^{11}B -NMR (s)	36.9	33.1	*33	45.4	35.4
^{13}C -NMR, $SiMe_3$ (q)	2.8	3.2/2.7	2.7/1.1	2.3/0.8	2.9
- NCMe (q) k)	24.8	22.6/21.3	22.6	21.6	24.1
	24.8	24.0/25.5	24.3	24.6/25.7	24.1
- NC (d) k)	46.4	44.0/43.8	44.0	44.6/44.0	47.7
	46.4	48.0/46.6	48.0	48.8/49.6	47.7
- BC	9.5	7.2	7.1	16.7/12.2	/
- Me von X (q)	14.4	29.0/28.7	/	8.7	41.8
Formel	$C_{17}H_{43}BN_2Si_2$	$C_{19}H_{44}BNOSi_2$	$C_{21}H_{40}BNOSi_2$	$C_{14}H_{36}BNSi_2$	$C_{16}H_{39}BN_2Si_2$
M [g/mol]	342.5	369.6	389.5	285.4	326.5
C Ber./Gef.	59.61/59.91	61.75/61.31	64.75/64.50	58.91/56.81	58.86/59.26
H Ber./Gef.	12.64/12.44	12.00/12.27	10.35/10.49	12.71/12.90	12.04/12.37
N Ber./Gef.	8.18/8.07	3.79/3.76	3.60/3.46	4.91/4.65	8.58/8.50

a) NMR: Temp. $-60^\circ C(^1H)$, $-30^\circ C(^{13}C)$; 1H -NMR($30^\circ C$): δ = 0.08 (s, 18H), 0.41 (s, 1H), 1.14, 1.31 (2d, 12H), 3.4 – 4.1 (2H). - b) NMR: Temp. $-60^\circ C(^1H)$, $-30^\circ C(^{13}C)$; 1H -NMR($60^\circ C$): δ = 0.13 (s, 18H), 0.79 (s, 1H), 1.21, 1.31 (2d, 12H), 3.6 – 4.2 (2H). - c) NMR: Lsgm. $C_7D_8(^1H)$; Temp. $-30^\circ C(^1H, ^{13}C)$; Zuordnung zu I/II willkürlich; 1H -NMR($110^\circ C$): δ = 0.07 (s, 18H), 0.03(s, 1H), 1.09 (d, 12H), 3.35 (breit, 5H). - d) NMR: Lsgm. $C_7D_8(^1H)$; NMR für CH von OiPr: $\delta(^1H)$ = 4.06 (sept, 1H), $\delta(^{13}C)$ = 65.1, 65.7 (2d, 90:10); Unterscheidung NiPr und OiPr in 1H -NMR: Je 2 NiPr-Dubletts und -Septetts koaleszieren beim Erhitzen. - e) NMR: Temp. $-30^\circ C(^{13}C)$. - f) NMR: Temp. $-30^\circ C(^{13}C)$; 3f sublimiert bei $140^\circ C/760$ Torr; NMR für CH_2 von Et: $\delta(^1H)$ = 2.96 (q, 4H); $\delta(^{13}C)$ = 40.7(t). - g) NMR für $H_2C=C(tBu)O$ (Wertepaare im Verhältnis 69:31): $\delta(^1H)$ = 3.72 (mc, 1H), 4.16/4.00 (2d, 1H), $\delta(^{13}C)$ = 36.1/36.2 (2s, tBu), 88.4/84.9 (2dd, C-2), 166.8/166.6 (2s, C-1). - h) Produktgemisch 3h/7d; NMR für $H_2C=C(Ph)O$ (Wertepaare im Verhältnis 87:13): $\delta(^1H)$ = 4.44/4.20 (2d, 1H), 4.98/4.84 (2d, 1H), 7.2 – 7.7 (Ph); $\delta(^{13}C)$ = 95.5/88.5 (2dd, C-2), 157.4/156.0 (2s, C-1), 126.1, 126.3, 128.1, 138.4 (3d, 1s, Ph). - i) Edukte: 5, HCl; NMR: Bei $-30^\circ C(^{13}C)$; keine auswertbaren Aufspaltungen von $\delta(^1H)$ bei tiefer Temperatur. - j) Eduktmischung 1c/12: 2.0 g (7.1 mmol); NMR: Lsgm. C_6D_6 ; NMR für $(CH_2)_2$: $\delta(^1H)$ = 1.3 – 1.8; $\delta(^{13}C)$ = 15.0, 31.9 (2t). - k) Werte in oberer und unterer Zeile: E- und Z- oder Z- und E-Isomere bezüglich der B=N-Bindung.

RR'CO gehen aus Tab. 2 hervor. Nach ihrer Vereinigung in ca. 10 ml Hexan bei Raumtemp. wird entweder bei Raumtemp. (7a: 15 h, 7b: 15 h, 7g: 24 h, 7h: 2 h) oder bei 50°C (7c: 24 h, 7d: 70 h, 7e: 90 h) oder bei 60°C (7f: 7 d) oder bei 69°C (7i: 70 h) gerührt. Das Produkt 7e fällt bei Raumtemp. aus der Reaktionslösung aus, wird filtriert und mit wenig Pentan gewaschen, die übrigen Reaktionslösungen werden i. Vak. zur Trockne gebracht, die Rohprodukte aus Pentan mehrmals kristallisiert und zwar 7g, i bei -18°C, die übrigen bei -80°C. Weitere experimentelle Angaben findet man in Tab. 2.

(Diisopropylamino)[2-dimethylamino]-1-(trimethylsilyl)ethenyl(trimethylsilyloxy)boran (8): Mit 1.04 g (3.9 mmol) 1b und

0.56 g (7.7 mmol) Dimethylformamid verfährt man wie bei 7a und erhält 0.95 g (72%) 8, Schmp. 97°C. - ¹H-NMR: δ = 0.04, 0.08 (2s, je 9H, 2 SiMe₃), 0.98, 1.01 (2d, J = 6.7 Hz, je 3H, NCMe), 1.22 (d, J = 6.8 Hz, 6H, NCMe), 2.74 (s, 6H, NMe₂), 3.07, 3.83 (2 sept, J = 6.8, 6.7 Hz, je 1H, NCH), 6.02 (s, 1H, CH von Ethenyl). - ¹¹B-NMR: δ = 31.2. - ¹³C-NMR (-30°C): δ = 1.1, 2.0 (2s, SiMe₃), 20.7, 22.1, 23.1, 23.7 (4q, NCMe), 40.5 (q, NMe₂), 42.8, 48.0 (2d, NCH), 98.6 (s, BC), 148.7 (d, C-2 von Ethenyl).

C₁₆H₃₉BN₂O₂Si₂ (342.5) Ber. C 56.11 H 11.48 N 8.18

Gef. C 56.44 H 11.61 N 7.85

2-(Diisopropylamino)-1-phenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-azaboriridin (9a): 1.20 g (4.5 mmol) 1b und 0.54 g (4.5 mmol) Phenyl-

Tab. 2. Experimentelle Daten zu den Oxaboretanen [-O-B(NR'₂)-C(SiMe₃)₂-CRR'-] (7a-i): Eingesetzte Mengen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-NMR-Verschiebungen (in ppm; durch Querstrich getrennte Werte gehören zu konstitutionell äquivalenten, aber symmetrisch inäquivalenten Atomen oder Gruppen), Summenformeln, Molmassen und mikroanalytisch bestimmte C-, H-, N-Werte

	7a	7b	7c	7d a)	7e
Edukt 1b,c [g/mmol]	3.20/11.9	3.50/13.0	0.80/3.0	0.90/3.3	1.50/5.6
Edukt RR'CO [g/mmol]	0.52/11.8	1.60/18.6	0.21/3.0	0.40/3.3	1.00/5.5
Ausbeute [g/%]	2.90/78	3.80/83	0.72/70	0.40/31	1.50/60
Schmp. [°C]	57	133	119		192
¹ H-NMR, SiMe ₃ (s)	0.07/0.14	0.12/0.21	0.08/0.14	-0.22/0.35	-0.10 c)
- NCMe (d) d)	1.07/1.21	1.09/1.24	1.10/1.25/1.30	1.40/1.11/1.16	1.20/1.57
- NCH (sept)	3.07/3.52	3.08/3.59	3.12/3.58	3.20/3.59	3.45/3.64
- R,R'	4.61(q), 1.49(d)	4.14(s), 0.99(s)	4.71(s), 1.73(s) f)	1.77(s), 7.2-7.7	7.15-7.7
¹¹ B-NMR (s)	34.5	34.0	34.5	*33	35.3
¹³ C-NMR, SiMe ₃ (q)	0.5/3.4	1.8/5.6	0.9/3.1	3.6/5.0	3.7
- NCMe (q)	21.9/22.3/ 23.2/24.0	21.4/23.0/ 23.7/23.9	20.6/21.7/22.4/ 23.8/23.9 i)	22.0/22.7/ 23.9/24.3	22.7/24.4 /
- NC (d)	43.1/46.7	43.5/46.6	43.4/46.7	43.6/47.0	43.8/47.2
- BC (s) j), OC	j) 76.9(d)	22.2 k), 89.1(d)	26.1, 81.2(d)	31.9, 85.6(s)	37.9, 88.4(s)
- R,R'	l)	27.0(q), 36.1(s)	112.4(t), 145.0(s)	34.9(q) m)	m)
Formel	C ₁₅ H ₃₆ BNOSi ₂	C ₁₈ H ₄₂ BNOSi ₂	C ₁₇ H ₃₈ BNOSi ₂	C ₂₁ H ₄₀ BNOSi ₂	C ₂₆ H ₄₂ BNOSi ₂
M [g/mol]	313.4	355.5	339.5	389.5	451.6
C Ber./Gef.	57.48/57.30	60.81/60.57	60.15/59.64	64.75/64.50	69.15/69.40
H Ber./Gef.	11.58/11.74	11.91/11.95	11.28/11.10	10.35/10.49	9.37/9.61
N Ber./Gef.	4.47/4.35	3.94/3.59	4.13/4.06	3.60/3.46	3.10/3.08
	7f	7g	7h	7i	
Edukt 1b,c [g/mmol]	1.00/3.7	0.76/2.7 b)	0.76/2.7 b)	0.84/3.0 b)	
Edukt RR'CO [g/mmol]	4.50/51	0.61/7.1	0.38/3.6	0.71/3.9	
Ausbeute [g/%]	0.41/31	0.41/41	0.56/54	1.20/87	
Schmp. [°C]	139-141	72-74	103	166	
¹ H-NMR, SiMe ₃ (s)	0.11/0.15	0.12/0.21	-0.23/0.24	-0.03 c)	
- NCMe (d) d)	1.10/1.21/1.23	1.23 e)	1.27/1.31 e)	1.30 e)	
- NCH (sept)	3.09/ca. 3.6	3.76	3.62/4.02	4.02	
- R,R'	1.12(t), 1.59(s) g)	4.12(s), 0.98(s)	5.54(s), 7.1-7.4	6.96(mc), 7.32(mc)	
¹¹ B-NMR (s)	33.9	31.7	32.0	36.4 c)	
¹³ C-NMR, SiMe ₃ (q)	3.4/4.0	1.8/5.5	1.0/2.7	3.5	
- NCMe (q)	21.9/22.1/ 23.9/24.0	23.5 h)	23.6/24.3 h)	23.7/24.4 h)	
- NC (d)	43.3/47.4	42.7/45.2	42.9/45.3	43.7/45.6	
- BC (s) j), OC	31.8/106.5(s)	j) 88.3(d)	j) 79.4(d)	36.6, 86.8(s)	
- R,R'	15.4(q), 56.7(t) n)	26.9(q), 36.0(s)	m)	m)	
Formel	C ₁₇ H ₄₀ BNOSi ₂	C ₁₉ H ₄₂ BNOSi ₂	C ₂₁ H ₃₈ BNOSi ₂	C ₂₇ H ₄₂ BNOSi ₂	
M [g/mol]	357.5	367.5	387.5	463.6	
C Ber./Gef.	57.12/57.54	62.09/62.03	65.09/65.07	69.95/69.97	
H Ber./Gef.	11.28/11.38	11.52/11.60	9.88/10.26	9.13/9.59	
N Ber./Gef.	3.92/3.93	3.81/3.81	3.61/3.54	3.02/2.96	

a) Produktgemisch 3h/7d. - b) Eduktmischung 1c/12: 1.00 g (3.6 mmol) (7g, i), 1.10 g (3.9 mmol) (7j). - c) ¹H-NMR in CCl₂D₂ (7e), in C₇D₈ (7i); ¹¹B-NMR in CCl₄ (7i). - d) 2 d (6H/6H) oder 3 d (6H/3H/3H). - e) δ = 1.3-1.9 (7g), 1.4-1.9 (7h), 1.4-1.8 (7i) (je 3 CH₂ von NR''₂). - f) δ = 5.02, 5.21 (2 mc für CH₂ von R'). - g) δ = 3.58, 3.60 (2q für CH₂ von Et). - h) δ = 14.5, 31.0 (7g), 14.5, 30.9, 31.2 (7h), 14.3, 31.2 (7i) (t, 3 CH₂ von NR''₂). - i) 4q für NCMe, 1q für Me von R'. - j) Stark verbreiterte Signale, bei 7a, g, h nicht auffindbar. - k) Bei -30°C. - l) δ(¹³C) (q) für NCMe und R' nicht unterscheidbar. - m) δ = 125.9, 127.4, 128.2, 148.4 (7d), 126.6, 127.4, 127.5, 146.7 (7e), 126.6, 127.1, 127.6, 142.3 (7h), 126.6, 127.5, 146.7 (7i) (3d, 1s von Ph). - n) δ = 24.5 (q, OCMe; dieser Wert ist von δ für NCMe nicht zu unterscheiden).

Reaktionen an der BC-Doppelbindung von $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

azid werden **6d** in 5 ml Hexan gerührt. Nach Entfernen von Hexan i. Vak. wird in Pentan aufgenommen. Bei -80°C erhält man 0.11 g (7%) **9a**, Schmp. $77-9^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.04$ (s, 18H, SiMe_3), 1.21, 1.35 (2d, $J = 6.7, 6.8$, je 6H, NCMe), 3.43, 3.84 (2 sept, $J = 6.8, 6.7$ Hz, je 1H, NCH), 6.6–7.3 (5H, Ph). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 22.0$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.9$ (q, SiMe_3), 22.5, 25.6 (2q, NCMe), 29.9 (s, BC), 44.1, 52.1 (2d, NCH), 117.9, 128.7 (2d, CH von Ph), 146.2 (s, C-1 von Ph).

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{BN}_2\text{Si}_2$ (360.5) Ber. C 63.31 H 10.35 N 7.77
Gef. C 63.25 H 10.34 N 7.26

1-Benzyl-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-azaboriridin (9b): Nach 7d Erhitzen von 2.18 g (8.1 mmol) **1b** und 1.08 g (8.1 mmol) Benzylazid in 20 ml Hexan werden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt. Aus Pentan kristallisieren bei -80°C 0.35 g (12%) **9b**, Schmp. 87°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_2D_2): $\delta = 0.02$ (s, 18H, SiMe_3), 1.11, 1.19 (2d, $J = 6.7$ Hz, je 6H, NCMe), 3.24, 3.69 (2 sept, $J = 6.7$ Hz, je 1H, NCH), 4.35 (s, 2H, NCH_2), 7.2–7.5 (5H, Ph). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CCl_2D_2): $\delta = 26.9$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.2$ (q, SiMe_3), 22.9, 24.9 (2q, NCMe), 30.7 (s, BC), 45.2, 52.0 (2d, NCH), 55.1 (t, NCH_2), 126.5, 128.0, 128.1 (3d, CH von Ph), 142.5 (s, C-1 von Ph).

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{Si}_2$ (374.5) Ber. C 64.14 H 10.50 N 7.48
Gef. C 64.24 H 10.84 N 7.50

2,3-Bis(tert-butylimino)-1-(diisopropylamino)-4,4-bis(trimethylsilyl)boretan (11): 1.31 g (4.9 mmol) **1b** und 0.85 g (10.2 mmol) tert-Butylisonitril werden 2d in 10 ml Hexan gerührt. Aus Pentan erhält man bei -25°C 0.73 g (34%) gelbes **11**, Schmp. 148°C . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.10$ (s, 18H, SiMe_3), 1.26, 1.31 (2s, je 9H, 2 *t*Bu), 1.31, 1.36 (2d, $J = 7.1, 7.0$ Hz, je 6H, NCMe), 4.11, 4.34 (2 sept, $J = 7.0, 7.1$, je 1H, NCH). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 43.5$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C): $\delta = 1.5$ (q, SiMe_3), 25.0, 25.7 (2q, NCMe), 29.6, 30.2 (2q, Me von 2 *t*Bu), 45.6 (s, Ring-C-4), 52.0, 52.7 (2d, NCH), 55.9, 57.0 (2s, C-1 von *t*Bu), 169.8 (s, Ring-C-3), 182.0 (s, Ring-C-2). — IR (KBr): $\nu = 1631\text{ cm}^{-1}$ (C=N).

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{BN}_3\text{Si}_2$ (435.7) Ber. C 63.41 H 11.57 N 9.65
Gef. C 63.32 H 11.50 N 8.79

(2,6-Dimethylpiperidino)fluor[tris(trimethylsilyl)methyl]boran: Zu 40.0 g (353 mmol) 2,6-Dimethylpiperidin in 300 ml Ether gibt man bei 0°C 221 ml einer 1.6 M Lösung von Lithiumbutanid in Hexan. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. gibt man die Lösung zu 100.2 g (706 mmol) Diethylether – Bortrifluorid in 200 ml Hexan von -78°C . Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. werden zunächst die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und dann wird das Rohprodukt bei Sdp. $40^\circ\text{C}/0.005$ Torr vom festen LiBF_4 abdestilliert. Bei $74^\circ\text{C}/64$ Torr erhält man 31.4 g (55%) farbloses (2,6-Dimethylpiperidino)difluorboran, Schmp. $45-47^\circ\text{C}$, als Zwischenprodukt. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.04$ (d, 6H, Me), 1.28 (m_c , 6H, CH_2), 3.52 (m_c , 2H, CH). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 17.8$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.0$ (t, 3- CH_2), 23.5 (q, Me), 30.7 (t, 4- CH_2), 44.9 (d, 2-CH).

21.7 g (135 mmol) dieses Zwischenprodukts gibt man zu einer Suspension von 23.8 g (33.5 mmol) $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\{\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}^{3,9}$ in 150 ml Hexan. Nach Filtrieren von LiF erbringt destillatives Aufarbeitung bei Sdp. $102^\circ\text{C}/0.005$ Torr 17.8 g (71%) klares, öliges Produkt. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.21$ (d, $^5J_{\text{HF}} = 1.3$ Hz, 27H, SiMe_3), 1.24 (d, $J = 7.2$ Hz, 6H, CMe), 1.51 (m_c , 6H, CH_2), 4.01 (m_c , 2H, CH). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 32.4$ (d, $J_{\text{BF}} = 64$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 5.7$ (q, SiMe_3), 14.6 (t, 4- CH_2), 24.4 (q, Ring-Me), 31.1 (t, 3- CH_2), 45.2 (d, 2-CH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{BFNSi}_3$ (373.6) Ber. C 54.66 H 11.06 N 3.75
Gef. C 54.64 H 11.21 N 3.65

[Bis(trimethylsilyl)methylen](2,6-dimethylpiperidino)boran (1c) und 2,2,4-Trimethyl-1-(1-methyl-5-hexenyl)-3-trimethylsilyl-1,2,4-azasilaboretidin (12): Die Produktmischung entsteht in völliger Analogie zur Mischung aus **1b** und **2**⁹⁾ in einem Thermolyserrohr bei 470°C . Von 5.0 g (13.4 mmol) des eben beschriebenen Fluor-(dimethylpiperidino)borans ausgehend, gelangt man durch Destillation bei Sdp. $45^\circ\text{C}/0.005$ Torr zu 1.19 g (32%) eines farblosen Gemisches im Verhältnis 76:24 (laut $^1\text{H-NMR}$ -Daten), dessen Zusammensetzung sich durch Destillation nicht ändert. Durch Vergleich mit **1b/2** ist aber die Zuordnung der NMR-Daten (alle in C_6D_6) möglich. Im Gegensatz zu **1b, 2** stellen **1c** und **12** Isomere dar, so daß die Elementaranalyse aussagekräftig ist.

1b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.23$ (s, 18H, SiMe_3), 1.14 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CMe), 0.85–1.55 (6H, CH_2), 2.44 (m_c , 2H, CH). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 44.8$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.8$ und 4.1 (2q, 2 SiMe_3), 22.5 (q, NCMe), 24.9 (t, 4- CH_2), 35.0 (t, 3- CH_2), 54.1 (d, NCH). — IR (Kap.): $\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$ (N= $^{11}\text{B}=\text{C}$), 1765 (N= $^{10}\text{B}=\text{C}$).

12: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.21$ (s, 1H, BCH), 0.12 (s, 9H, SiMe_3), 0.19 (s, 6H, SiMe_2), 0.45 (s, 3H, BMe), 0.85–1.55 (7H, NCMe, NC- CH_2 - CH_2), 1.92 (m_c , 2H an C-4 von Hexenyl), 3.17 (m_c , 1H, NCH), 4.93 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, E-H von Vinyl- CH_2), 4.99 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, Z-H von Vinyl- CH_2), 5.71 (m_c , 1H, Vinyl-CH). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 52.1$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.8$ (q, SiMe_3), 3.5 (q, SiMe_2), 10.8 (d, BC), 24.7, 34.6, 39.3 (3t, C-2–C-4 von Hexenyl), 50.1 (d, C-1 von Hexenyl), 114.7 (t, C-6 von Hexenyl), 138.9 (d, C-5 von Hexenyl).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{BNSi}_2$ (281.4) Ber. C 59.76 H 11.46 N 4.98
Gef. C 59.94 H 11.78 N 4.75

CAS-Registry-Nummern

1b: 107769-13-1 / **1c**: 118375-84-1 / **2**: 118375-57-8 / **3a**: 118375-58-9 / **3b**: 118375-59-0 / **3c**: 118375-60-3 / **3d**: 118375-61-4 / **3e**: 118375-62-5 / **3f**: 118375-63-6 / **3g**: 118375-64-7 / **3h**: 118375-65-8 / **3i**: 118375-66-9 / **3j**: 118375-67-0 / **4**: 118375-68-1 / **5**: 118398-00-8 / **6a**: 118375-69-2 / **6b**: 118375-70-5 / **7a**: 118375-71-6 / **7b**: 118375-72-7 / **7c**: 118375-60-7 / **7d**: 118375-73-8 / **7e**: 118375-74-9 / **7f**: 118375-75-0 / **7g**: 118375-76-1 / **7h**: 118375-77-2 / **7i**: 118375-78-3 / **8**: 118375-79-4 / **9a**: 118375-80-7 / **9b**: 118398-01-9 / **10**: 118375-86-3 / **11**: 118375-81-8 / **12**: 118375-85-2 / $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{tBu})\text{OH}$: 79144-28-8 / $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{OH}$: 4383-15-7 / MeBBR_2 : 17933-16-3 / BBR_3 : 10294-33-4 / Et_2OBF_3 : 109-63-7 / $\text{CH}_3\text{-CHO}$: 75-07-0 / $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$: 630-19-3 / $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CHO}$: 78-85-3 / PhCOCH_3 : 98-86-2 / Ph_2CO : 119-61-9 / $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$: 141-78-6 / PhN_3 : 622-37-7 / PhCH_2N_3 : 622-79-7 / Me_3SiN_3 : 4648-54-8 / $\text{tBuN}=\text{C}$: 7188-38-7 / $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]\{\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}$: 107743-82-8 / 2,6-Dimethylpiperidin: 504-03-0 / (2,6-Dimethylpiperidino)difluorboran: 118375-82-9 / (2,6-Dimethylpiperidino)fluor[tris(trimethylsilyl)methyl]boran: 118375-83-0

¹⁾ B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 416.

²⁾ B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659.

³⁾ R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1069.

⁴⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.

⁵⁾ B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 631.

⁶⁾ N. Wiberg, P. Karampatses, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1203.

⁷⁾ H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1605.

⁸⁾ H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322** (1963) 297.

⁹⁾ C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) C23.