

# Weitere Reaktionen des Amino(imino)borans $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N}t\text{Bu}$ und des Alkyliden(amino)borans $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}=\text{B}=\text{CH}t\text{Bu}$

Holger Braunschweig, Peter Paetzold\* und Thomas P. Spaniol

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
D-52056 Aachen

Eingegangen am 9. Februar 1993

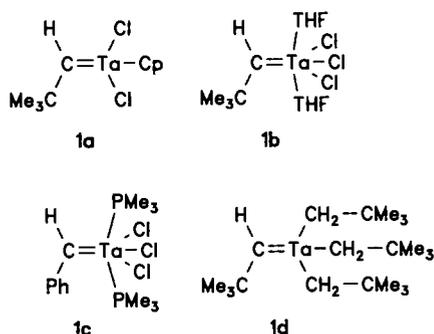
**Key Words:** Boranes, amino(imino)- / Boranes, alkylidene(amino)- / Tantalum, alkylidene complexes / Azadiboracyclobutanes / [2 + 2] Cycloadditions

## Further Reactions of the Amino(imino)borane $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N}t\text{Bu}$ and the Alkylidene(amino)borane $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}=\text{B}=\text{CH}t\text{Bu}$

The alkylidenetantalum complexes  $[t\text{BuHC}=\text{TaCl}_3(\text{THF})_2]$  (**1b**),  $[\text{PhHC}=\text{TaCl}_3(\text{PMe}_3)_2]$  (**1c**), and  $[t\text{BuHC}=\text{Ta}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3]$  (**1d**) were treated with the amino(imino)borane  $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N}t\text{Bu}$  (**2d**). From **1b** and **2d**, the alkylidene(amino)borane  $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}=\text{B}=\text{CH}t\text{Bu}$  (**7**) is formed by metathesis. The 1:2 reaction of **1c** with **2d** gives the azadiboracyclobutane  $[-\text{N}(t\text{Bu})-\text{B}(\text{X})-\text{CHPh}-\text{B}(\text{X})-]$  [**6d**,  $\text{X} = \text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}$ ]. The six-membered ring compound  $[-\text{N}(t\text{Bu})=\text{BR}-\text{N}(t\text{Bu})-$

$\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{TaR}(\text{CH}t\text{Bu})-$ ] (**8**,  $\text{R} = \text{CH}_2t\text{Bu}$ ) is obtained from **1d** and **2d**; the product **8** crystallizes in the space group  $P2_1/c$ . The borane **7** is attacked at the BC double bond by  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $t\text{BuCHO}$ , and  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  giving the diamino(neopentyl)borane **9** by protolysis, the oxaboracyclobutane **10** by [2 + 2] cycloaddition, and the azaboracyclopropane **11** by cycloaddition and elimination of  $\text{N}_2$ , respectively.

Unsere Bemühungen, die Iminoborane  $\text{XB} \equiv \text{NR}$  als Komponenten zum Zwecke von Cycloadditionen mit ungesättigten Systemen verschiedenen Typs umzusetzen<sup>[1]</sup>, hatten uns dazu geführt, ihre Reaktionen mit Alkyliden-Komplexen des Tantalums vom Schrock-Typ zu studieren, und zwar mit den Komplexen **1a–d**.

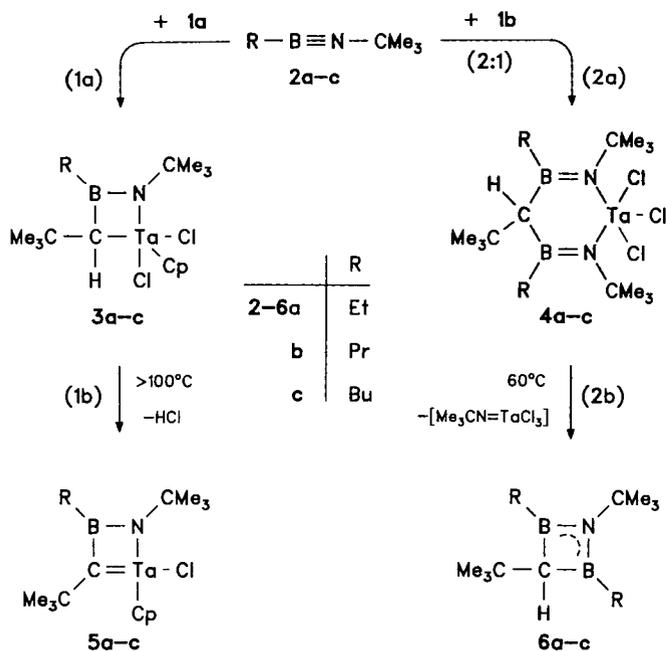


Die Alkyl(*tert*-butylimino)borane  $\text{RB} \equiv \text{N}t\text{Bu}$  (**2a–c**) hatten mit **1a** im Verhältnis 1:1 nach Gl. (1a) die Azaborantalacyclobutane **3a–c** ergeben, mit **1b** dagegen im Verhältnis 2:1 nach Gl. (2a) die Diazadiborantalacyclohexane **4a–c**, vermutlich über Verbindungen des Typs **3** als Zwischenstufen<sup>[2,3]</sup>. Die Cyclobutane **3a–c** hatten sich durch Erhitzen, bequemer aber durch Zusatz von Triethylamin, in die stabilen Cyclobutene **5a–c** überführen lassen [Gl. (1b)], während das Erhitzen von **4a–c** zu den Azadiboracyclobutanen **6a–c** geführt hatte [Gl. (2b)]. Die Iminoborane **2a–c** setzen sich nicht mit den am Tantal sterisch stärker blockierten Komplexen **1c, d** um; vielmehr fanden wir, daß sich diese Iminoborane schneller zu den entsprechenden

Borazinen  $(\text{RBN}t\text{Bu})_3$  cyclotrimerisieren. — Amino(*tert*-butylimino)borane  $\text{R}_2\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N}t\text{Bu}$  sind im allgemeinen langlebiger als die Alkylverbindungen  $\text{RB} \equiv \text{N}t\text{Bu}$  und geben nicht immer dieselben Reaktionen<sup>[4]</sup>. Das Amino(imino)boran **2d** hatte sich zwar ebenso wie die Iminoborane **2a–c** an den Tantal-Komplex **1a** addiert [Gl. (3a)], doch war das [2 + 2]-Cycloaddukt **3d** nur bei  $-78^\circ\text{C}$  spektroskopisch charakterisierbar und ging schon unterhalb  $0^\circ\text{C}$  nach Gl. (3b) in die Iminotantal-Verbindung  $[t\text{BuN}=\text{TaCpCl}_2]$  und das Alkylidenboran **7**, also die Produkte der Metathese von **1a** und **2d**, über<sup>[5]</sup>. — Ziel der vorliegenden Arbeit war zum einen das Studium der Reaktionen des Amino(imino)borans **2d** mit **1b–d** und zum anderen eine weitere Untersuchung des mit **2d** strukturell verwandten Alkyliden(amino)borans **7**.

### Reaktion des Amino(imino)borans **2d** mit den Alkylidentantal-Komplexen **1b–d**

Das Iminoboran **2d** erfährt mit dem Komplex **1b** eine metathetische Spaltung nach Gl. (4) in das Alkylidenboran **7**<sup>[5]</sup> und den entsprechenden Iminotantal-Komplex<sup>[6]</sup>. Zur Herstellung von **7** ist das Verfahren nach Gl. (4) dem nach Gl. (3) insoweit überlegen, als der Tantal-Komplex hier quantitativ ausfällt und **7** dann im Filtrat zu Umsetzungen zur Verfügung steht, während der Iminotantal-Komplex nach Gl. (3) erst nach Zusatz von  $\text{PMe}_3$  in einen unlöslichen, abtrennbaren Komplex übergeführt werden kann. — Der Benzylidentantal-Komplex **1c** reagiert mit **2d** im Verhältnis 1:2, auch wenn man die Komponenten im Verhältnis 1:1 einsetzt. Man erhält das Azadiboracyclobutan **6d**, dessen Konstitution aus den NMR-Spektren folgt; das Vorliegen nur



stehender Sechsring eine seiner drei Neopentylgruppen wegen sterischer Überladenheit durch  $\beta$ -Eliminierung als Neopentan verliert, kann erwartet werden, wenn man die Bildung von **1d** beim Versuch der Darstellung von  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{-}t\text{Bu})_5$  bedenkt<sup>[8]</sup>.

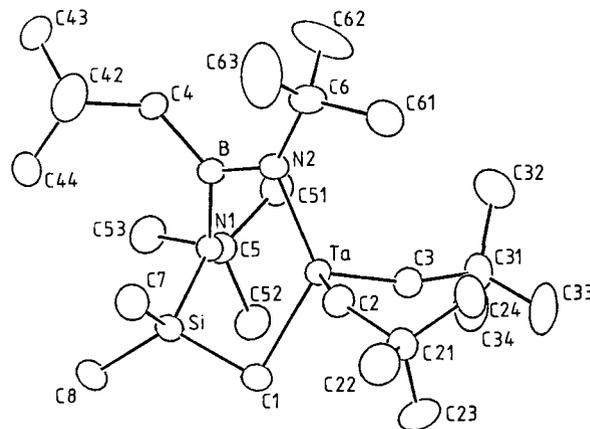
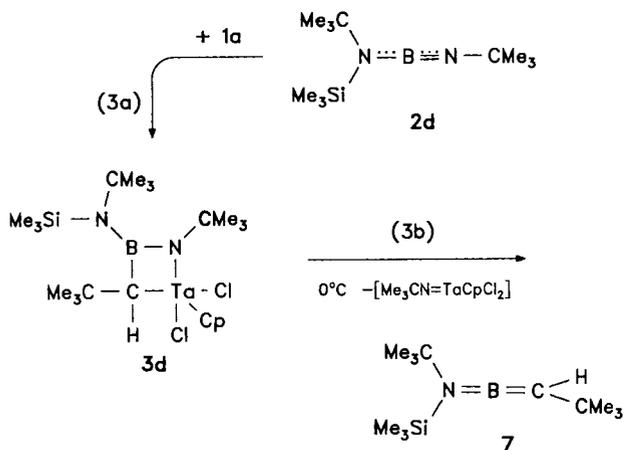
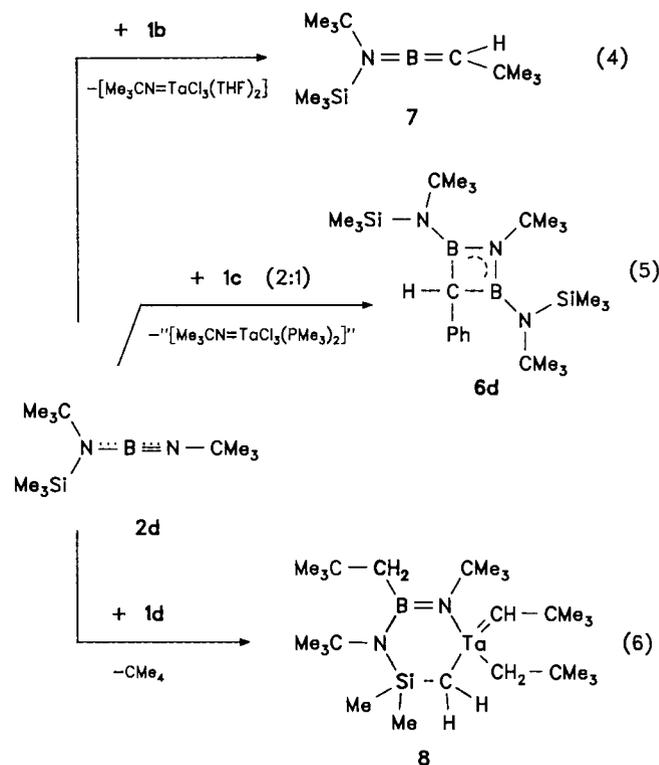


Abb. 1. Molekülstruktur von **8** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände und Winkel ([pm] bzw. [°], Standardabweichungen in Klammern): Ta-C1 222.8(4), Ta-N2 205.3(3), Ta-C2 219.2(4), Ta-C3 189.1(4), B-N1 152.6(5), B-N2 140.8(6), Si-C1 183.7(4), Si-N1 179.5(3), C1-Ta-N2 127.1(1), C2-Ta-C3 108.5(2), N1-B-N2 108.5(3), N1-B-C4 123.3(4), N2-B-C4 128.0(3), B-N1-Si 123.6(2), B-N1-C5 114.6(3), Si-N1-C5 118.9(2), B-N2-Ta 103.6(2), B-N2-C6 129.2(3), Ta-N2-C6 126.8(3), Ta-C2-C21 131.2(3), Ta-C3-C31 166.8(3)



einer Sorte der Aminogruppenliganden *t*Bu und SiMe<sub>3</sub> läßt dabei auf eine schnelle Drehbarkeit der Aminogruppen um die BN-Bindung schließen. Den korrespondierenden Iminotantal-Komplex konnten wir nicht fassen. Auch wenn es uns nicht gelang, ein Aminobenzylidenboran Me<sub>3</sub>Si(*t*Bu)-N=B=CHPh als Zwischenprodukt spektroskopisch nachzuweisen, halten wir es doch für wahrscheinlich, daß **6d** aus einem solchen durch Metathese entstandenen Boran durch schnelle [2 + 2]-Cycloaddition mit noch nicht umgesetzttem **2d** gebildet wird.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaktion zwischen **1d** und **2d**. Die Bildung des Sechsring-Produkts **8** beinhaltet offenkundig die Addition einer Neopentyl-Tantal-Gruppierung an die stärker ungesättigte BN-Bindung von **2d**, eine „Alkylostantalierung“, wie wir diesen Reaktionsschritt in Analogie zur wohlbekannten „Alkyloborierung“<sup>[13]</sup> oder „Alkyolithierung“<sup>[17]</sup> von Iminoboranen nennen wollen. Weiterhin scheint uns in der Bildung von **8** auch noch eine CH-Addition, eine „Alkylohydrierung“ also, einer SiMe-Gruppe an die TaC-Doppelbindung zu stecken, und daß ein so ent-



Für die Konstitution von **8** in Lösung ist vor allem das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufschlußreich. Die Verdoppelung der meisten Signale im Verhältnis 5:1 deutet auf eine Isomerie,

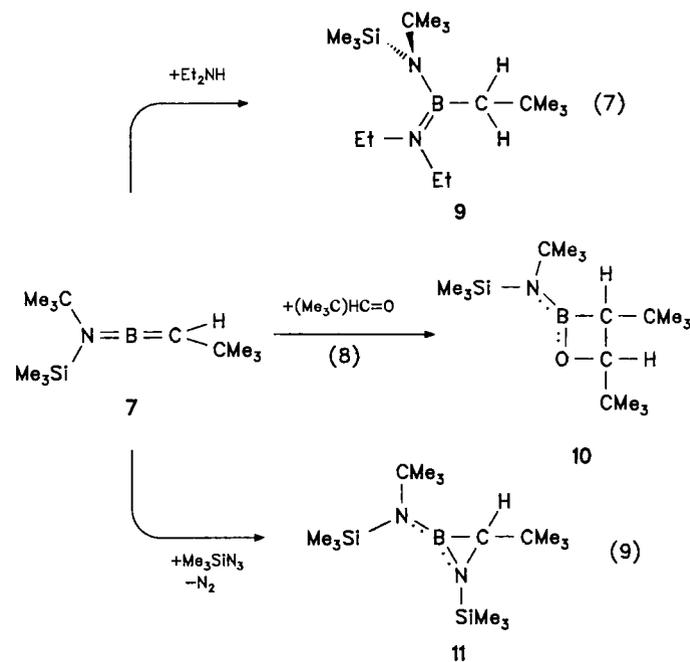
vermutlich auf eine *syn-anti*-Isomerie der beiden exocyclischen Tantal-Liganden. Die Nichtäquivalenz der beiden  $\text{SiMe}$ -Gruppen ist für beide Isomere aufgelöst. Typisch ist die geringe Abschirmung der beiden exocyclisch an Ta gebundenen C-Atome. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt einen um die Linie Ta–N1 gefalteten Sechsring (Abb. 1). Der kurze Ta–C3-Doppelbindungsabstand (189 pm) (der Ta–C2-Einfachbindungsabstand ist mit 219 pm um 30 pm länger) korrespondiert mit einem von Ta und C31 nahezu linear konfigurierten Carben-C-Atom (Winkel Ta–C3–C31  $167^\circ$ ). Eine ähnliche strukturelle Situation kennt man im Benzyliden-Komplex  $[\eta^5(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PhCH}_2)_2\text{Ta}=\text{CHPh}]$ , wo sich das elektronenarme Metallatom zusätzliche Elektronendichte von der C–H<sub>2</sub>-Bindung verschafft<sup>[9]</sup>. Die Unterkoordination des Metallatoms äußert sich auch in der transularen Wechselwirkung zu N1 [244.4(3) pm]. Im Sechsring-Gerüst trifft man auf zwei BN-Bindungen, von denen die eine mit 152.6(5) pm (N1–B) eher Einfach-, die andere mit 140.8(6) pm (B–N2) eher Doppelbindungscharakter aufweist. Im Einklang damit sind N2 und B planar koordiniert; das Stickstoffatom N1 ist von der Ebene durch seine Nachbaratome Si, B und C5 15.8(3) pm entfernt.

### Reaktionen des Amino(neopentyliden)borans 7

Alkylidenborane vom Typ  $\text{R}-\text{B}=\text{CR}'_2$  mit Sextett-Boratom oder vom Typ  $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{CR}'_2$  mit Allen-Gerüsten zeigen dann eine beträchtliche thermische Stabilität, wenn sperrige Gruppen R und R' das zentrale Gerüst abschirmen. Als Beispiele seien die Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}-\text{B}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13} = 2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}$ , „Duryl“<sup>[10]</sup>),  $t\text{Bu}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[11]</sup>,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}=\text{B}=\text{C}_{13}\text{H}_8$  ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidyl}$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_8 = \text{Fluorenyl}$ )<sup>[12]</sup> und  $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[13]</sup> genannt. Das Neopentylidenboran 7 mit seinem H-Atom am zentralen NBC-Gerüst bietet vergleichsweise wenig Abschirmung, so daß die zu erwartende große Reaktivität Aufmerksamkeit verdient. Wir fanden, daß sich die NMR-Signale von 7 in Toluol oder in einer Mischung aus Ether und Heptan bei Raumtemperatur tagelang nicht ändern und daß Abfangversuche nach Stehenlassen dieselben Produkte liefern wie vorher, daß also 7 bei Raumtemperatur in Lösung unzersetzt bleibt. Erhitzt man dagegen Lösungen von 7 unter Rückfluß oder versucht man, 7 durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum rein zu gewinnen, so erhält man anstelle von 7 ein Gemisch mehrerer Komponenten, wie z. B. vier <sup>11</sup>B-NMR-Signale unterschiedlicher Intensität lehren. Wir konnten die Zersetzungsreaktion von 7 nicht aufklären, ganz im Gegensatz zu der des Alkylidenborans  $\text{Me}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ , das wegen des B-Methylrests wenig abgeschirmt und daher bei Raumtemperatur in Toluol nicht stabil ist, sich indes stabilisiert, indem es gezielt zum Diboracyclobutan cyclodimerisiert<sup>[11]</sup>.

Die drei schon beschriebenen Abfangreaktionen für 7, nämlich die Addition von  $\text{Me}_2\text{NH}$  an die BC-Doppelbindung und die [2 + 2]-Cycloaddition mit Benzaldehyd und Benzophenon<sup>[5]</sup>, haben wir durch drei weitere Reaktionen ergänzt, die endgültig das Auftreten von 7 sicherstellen. Es

addieren sich Diethylamin  $\text{Et}_2\text{NH}$  nach Gl. (7) (ebenso wie  $\text{Me}_2\text{NH}$ ) und Pivalaldehyd  $t\text{BuCHO}$  nach Gl. (8) (ebenso wie  $\text{PhCHO}$ ). Das Azid  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  lagert sich unter Verlust von  $\text{N}_2$  so an 7 an, daß das Azaboracyclobutan 11 nach Gl. (9) gebildet wird, also genau jener Typ von Produkt, wie er für die Addition kovalenter Azide an Alkyliden(amino)borane bekannt ist<sup>[14,15]</sup>. Die durch Verschiebung eines Protons vom C- zum N-Atom denkbare Bildung des (Diaminoboryl)diazoalkans  $[\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}](\text{Me}_3\text{SiNH})\text{B}-\text{C}(t\text{Bu})\text{N}_2$  ohne Abspaltung von  $\text{N}_2$  tritt hier nicht ein; eine solche Reaktion bleibt also auf die Verschiebung einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe beschränkt<sup>[15]</sup>.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

### Experimenteller Teil

NMR: Bruker WP 80 SY (<sup>1</sup>H), Jeol JNM-PS 100 (<sup>11</sup>B), Bruker WH 270 (<sup>13</sup>C), 6, 8 in  $\text{CDCl}_3$ , 9–11 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]neopentylidenboran (7): Zu 0.73 g (1.46 mmol) [*t*BuHC=TaCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>] (1b)<sup>[16]</sup> in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.33 g (1.46 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{NBN}t\text{Bu}$  (2d). Man bringt die Lösung unter Rühren auf Raumtemp., gibt 10 ml Heptan hinzu und kühlt wieder auf  $-78^\circ\text{C}$ . Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, mit 3 ml Heptan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.59 g (80%) *t*BuNTaCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>, das anhand der bekannten NMR-Daten identifiziert wird<sup>[6]</sup>. Das Filtrat enthält das Produkt 7, dessen <sup>11</sup>B-NMR-Signal mit dem Literaturwert<sup>[5]</sup> übereinstimmt und das dieselben Produkte nach Gl. (7)–(9) gibt wie das nach bekannter Vorschrift hergestellte Produkt 7.

1-*tert*-Butyl-2,4-bis[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-3-phenyl-1-aza-2,4-diboracyclobutan (6d): Man gibt 0.69 g (3.05 mmol) 2d bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 1.66 g (3.05 mmol)  $[\text{PhHC}=\text{TaCl}_3(\text{PMe}_3)_2]$  (1c)<sup>[16]</sup> in 20 ml Toluol, bringt die Lösung unter Rühren auf Raumtemp. und rührt 16 h weiter. Man filtriert den gebildeten Feststoff ab und engt das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte ein. Bei  $-40^\circ\text{C}$  fällt ein Rohpro-

dukt aus, das man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan in 0,38 g (26%) **6d** überführt. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.21$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.25 (s, 18H, *t*Bu), 1.48 (s, 9H, *t*Bu), 1.98 (s, 1H, CH), 6.85–7.14 (5H, Ph). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 42.3$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 5.6$  (q, SiMe<sub>3</sub>), 33.0, 33.3 (2 q, *t*Bu), 41.1 (d, C-4), 54.58, 54.62 (2 s, *t*Bu), 122.0, 126.8, 129.1 (3 d, Ph), 146.4 (s, Ph). — C<sub>25</sub>H<sub>51</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (471.5): ber. C 63.69, H 10.90, N 8.91; gef. C 63.77, H 11.01, N 8.74.

*1,3-Di-tert-butyl-4,4-dimethyl-2,6-dineopentyl-6-neopentyliden-3-aza-1-azonia-4-sila-2-borata-6-tantala-1-cyclohexen* (**8**): Man vereint 1.51 g (3.25 mmol) [*t*BuHC=Ta(CH<sub>2</sub>*t*Bu)<sub>3</sub>] (**1d**)<sup>[17]</sup> in 8 ml Hexan mit 0.73 g (3.68 mmol) **2d**, rührt 5 h bei Raumtemp. und läßt 16 h bei –20 °C stehen. Man erhält 0.63 g und nach Einengen der Mutterlauge auf das halbe Volumen nach 12stdg. Stehenlassen bei –40 °C weitere 0.93 g, zusammen also 1.56 g (78%) orangefarbenes **8**, Schmp. 124 °C. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.65$ ,  $-0.75$  (breit, H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> an C-5; das erwartete Kopplungsmuster dieser geminalen Protonen wird nicht beobachtet), 0.48, 0.71 (2 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.14, 1.16, 1.25, 1.31, 1.46 (5 s, je 9H, *t*Bu), 2.73 (s, 1H, TaCH); die Signale für BCH<sub>2</sub> und TaCH<sub>2</sub> verschwinden im Untergrund. —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 45.3$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Isomer I:  $\delta = 6.8$ , 8.9 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), 32.3, 34.5, 47.3, 55.1, 55.3 (5 s, *t*Bu), 33.8, 33.9, 34.0, 35.0, 35.1 (5 q, *t*Bu), 37.7 (t, BCH<sub>2</sub>); die Triplet-Struktur wird erst beim Abkühlen auf –30 °C aufgelöst, 43.4 (t, C-5; neben der  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Kopplung wird mit 20fach kleinerer Intensität eine  $^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ -Kopplung mit  $^1J = -51$  Hz erkennbar), 104.9 (t, TaCH<sub>2</sub>), 237.6 (d, TaCH); Isomer II:  $\delta = 7.9$ , 9.5 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), 31.9, 46.4, 53.7, 56.6 (4 s, *t*Bu), 102.5 (t, TaCH<sub>2</sub>), 231.8 (d, TaCH); die für Isomer II fehlenden Signale (5 q, 1 s, 2 t) fallen mit denen für I zusammen. Bei den angegebenen Triplets für CH<sub>2</sub>-Gruppen muß es sich wegen der Nichtäquivalenz der beiden kopplenden Protonen um Pseudotriplets handeln. — C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>BN<sub>2</sub>SiTa (618.6): ber. C 50.48, H 9.45, N 4.53; gef. C 50.85, H 9.88, N 4.37.

*[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino](diethylamino)neopentylboran* (**9**): Zu 1.23 g (3.14 mmol) [*t*BuHC=TaCpCl<sub>2</sub>] (**1a**)<sup>[18]</sup> in 10 ml Toluol gibt man bei –78 °C 0.72 g (3.14 mmol) **2d** und läßt 2 h bei –40 °C rühren. Anschließend fügt man 0.26 g (3.33 mmol) Trimethylphosphan zu, rührt die Lösung 10 min bei 0 °C und kühlt dann auf –78 °C ab, filtriert bei –78 °C den ausgefallenen Tantal-Komplex ab und versetzt das Filtrat mit 0.24 g (6.31 mmol) Diethylamin. Man rührt 1 d bei Raumtemp. Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt. Man filtriert das Unlösliche ab, entfernt das Lösungsmittel wieder i. Vak. und erhält durch Sublimation bei 30 °C/0.005 Torr 0.51 g (37%) **9**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.30$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.92, 0.94 (2 t, je 3H, Me von Et), 1.17, 1.28 (2 s, je 9H, *t*Bu), 1.37 (m, 2H, BCH<sub>2</sub>), 3.17, 3.51 (2 q, je 2H, CH<sub>2</sub> von Et). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 39.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 5.5$  (q, SiMe<sub>3</sub>), 13.3, 13.4 (2 q, Me von Et), 33.0 (s, *t*Bu), 33.9, 34.4 (2 q, *t*Bu), 39.3, 39.4 (2 t, CH<sub>2</sub> von Et), 52.7 (s, *t*Bu). — Die Nichtäquivalenz der Ethylgruppen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum führen wir auf eine durch eine BN- $\pi$ -Bindung in der Molekülebene fixierte NEt<sub>2</sub>-Gruppe und eine hierzu senkrecht stehende N(SiMe<sub>3</sub>)*t*Bu-Gruppe zurück. — C<sub>16</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>2</sub>Si (298.4): ber. C 64.40, H 13.17, N 9.39; gef. C 64.31, H 13.25, N 9.50.

*3,4-Di-tert-butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-1-oxa-2-boracyclobutan* (**10**): Von 1.40 g (3.52 mmol) **1a**, 0.81 g (3.52 mmol) **2d** und 0.29 g (3.71 mmol) PMe<sub>3</sub> ausgehend, verfährt man wie bei **9**, gibt aber 0.54 g (7.04 mmol) Dimethylpropanol hinzu. Man rührt 1 d bei Raumtemp. Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan behandelt. Nach Abfiltrieren des Unlöslichen kristallisieren aus dem Filtrat bei –60 °C 0.32 g (29%) **10**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.31$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.93, 1.03, 1.42 (3 s, je 9H, *t*Bu), 1.30, 3.90 (2 d,  $J = 0.3$  Hz, je 1H, Ring-CH); der kleine Wert der Kopplungskonstanten spricht für einen Diederwinkel

H–C–C–H unweit 90°, also für die zu erwartende *E*-Konfiguration). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 37.7$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 5.5$  (q, SiMe<sub>3</sub>), 25.4, 30.6, 32.9 (3 q, *t*Bu), 31.4, 34.3, 57.3 (3 s, *t*Bu), 86.4 (d, C-4); das wegen der Nähe des B-Atoms erfahrungsgemäß breite Signal für C-3 wird nicht aufgelöst. — C<sub>17</sub>H<sub>38</sub>BNOSi (311.4): ber. C 65.67, H 12.30, N 4.50; gef. C 65.52, H 12.54, N 4.50.

*3-tert-Butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-1-(trimethylsilyl)azaboracyclopropan* (**11**): Zu der aus 2.21 g (5.51 mmol) **1a**, 1.25 g (5.62 mmol) **2d** und 0.45 g (5.51 mmol) PMe<sub>3</sub> wie oben gewonnenen Lösung von **7** gibt man 2.32 g (20.0 mmol) Azidotrimethylsilan. Man rührt 2 h bei Raumtemp. und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten i. Vak. Man nimmt den Rückstand in 20 ml Hexan auf, kühlt auf –78 °C ab und filtriert die dabei anfallenden Feststoffe ab. Das Filtrat befreit man vom Lösungsmittel und erhält dann durch Destillation bei 40 °C/0.005 Torr 0.39 g (22%) **11** als farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.21$ , 0.32 (2 s, je 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.00, 1.36 (2 s, je 9H, *t*Bu), 1.97 (s, 1H, CH). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 29.7$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 1.6$ , 4.9 (2 q, SiMe<sub>3</sub>), 29.4, 33.2 (2 q, *t*Bu), 33.8, 54.6 (2 s, *t*Bu), 50.0 (d, CH). — C<sub>15</sub>H<sub>37</sub>BN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (312.5): ber. C 57.66, H 11.94, N 8.97; gef. C 57.50, H 11.93, N 9.33.

*Röntgenstrukturanalyse von 8*: Kristallgröße 0.28 × 0.44 × 0.64 mm<sup>3</sup>. Meßtemperatur 25 °C. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD 4. Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung. Zelldimension  $a = 1130.4(4)$ ,  $b = 1465.2(3)$ ,  $c = 1961.7(4)$  pm,  $\beta = 102.82(2)^\circ$ ,  $V = 3.168(3)$  nm<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber}} = 1.297$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 34.80$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ . Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* (Nr. 14). 3529 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , Scan-Range:  $3.0^\circ < \Theta < 23.0^\circ$ , 281 verfeinerte Parameter. Strukturlösung mit der Schweratommethode nach Patterson. Rechenprogramm SDP, ORTEP. Anisotrope Verfeinerung für alle Nicht-H-Atome. Empirische Absorptionskorrektur. Extinktionskorrektur mit sek. Extinktionskoeffizienten  $0.367 \cdot 10^{-7}$ .  $R = 0.021$ ,  $R_w = 0.026$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ .

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter  $B$  [ $\text{\AA}^2$ ] von **8**

|     | x           | y           | z           | B         |
|-----|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Ta  | 0.19630 (1) | 0.22539 (1) | 0.38122 (1) | 2.694 (3) |
| Si  | -0.0653 (1) | 0.19505 (9) | 0.33187 (6) | 3.37 (3)  |
| N1  | -0.0013 (3) | 0.2854 (2)  | 0.3903 (2)  | 2.61 (7)  |
| N2  | 0.1681 (3)  | 0.2424 (2)  | 0.4803 (2)  | 3.22 (7)  |
| B   | 0.0468 (4)  | 0.2721 (3)  | 0.4688 (2)  | 2.89 (9)  |
| C1  | 0.0587 (4)  | 0.1872 (3)  | 0.2854 (2)  | 3.68 (9)  |
| C2  | 0.2814 (4)  | 0.0906 (3)  | 0.3836 (2)  | 3.8 (1)   |
| C3  | 0.2985 (4)  | 0.3122 (3)  | 0.3519 (2)  | 3.49 (9)  |
| C4  | -0.0292 (4) | 0.2977 (3)  | 0.5258 (2)  | 3.7 (1)   |
| C5  | -0.0308 (4) | 0.3845 (3)  | 0.3679 (2)  | 3.42 (9)  |
| C6  | 0.2611 (4)  | 0.2355 (4)  | 0.5474 (2)  | 5.3 (1)   |
| C7  | -0.0608 (4) | 0.0859 (3)  | 0.3820 (3)  | 4.9 (1)   |
| C8  | -0.2261 (4) | 0.2090 (4)  | 0.2818 (2)  | 5.0 (1)   |
| C21 | 0.3831 (4)  | 0.0551 (3)  | 0.3493 (2)  | 3.9 (1)   |
| C22 | 0.3861 (5)  | -0.0500 (4) | 0.3532 (3)  | 6.1 (1)   |
| C23 | 0.3616 (5)  | 0.0841 (4)  | 0.2732 (2)  | 5.8 (1)   |
| C24 | 0.5047 (4)  | 0.0914 (4)  | 0.3889 (3)  | 6.4 (1)   |
| C31 | 0.3848 (4)  | 0.3900 (3)  | 0.3455 (2)  | 4.5 (1)   |
| C32 | 0.4337 (6)  | 0.4330 (5)  | 0.4171 (3)  | 8.9 (2)   |
| C33 | 0.4921 (4)  | 0.3543 (4)  | 0.3172 (3)  | 7.0 (1)   |
| C34 | 0.3193 (5)  | 0.4630 (4)  | 0.2954 (3)  | 6.9 (2)   |
| C41 | -0.1350 (4) | 0.2395 (3)  | 0.5421 (2)  | 4.1 (1)   |
| C42 | -0.0913 (5) | 0.1453 (4)  | 0.5680 (3)  | 7.0 (1)   |
| C43 | -0.1837 (5) | 0.2888 (4)  | 0.5990 (3)  | 6.2 (1)   |
| C44 | -0.2404 (5) | 0.2310 (4)  | 0.4786 (3)  | 5.6 (1)   |
| C51 | 0.0613 (4)  | 0.4480 (3)  | 0.4122 (2)  | 4.3 (1)   |
| C52 | -0.0236 (4) | 0.3994 (3)  | 0.2915 (2)  | 4.6 (1)   |
| C53 | -0.1596 (4) | 0.4113 (3)  | 0.3744 (2)  | 4.9 (1)   |
| C61 | 0.3859 (5)  | 0.2240 (4)  | 0.5321 (3)  | 6.1 (1)   |
| C62 | 0.2703 (6)  | 0.3292 (7)  | 0.5845 (4)  | 13.6 (2)  |
| C63 | 0.2358 (6)  | 0.1562 (7)  | 0.5889 (3)  | 15.1 (2)  |

Restelektronendichte  $518 \text{ e nm}^{-3}$  ( $115.7 \text{ pm}$  von Ta entfernt). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57123, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Atomkoordinaten siehe Tab. 1.

<sup>[1]</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *81*, 123–170.

<sup>[2]</sup> H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 485–487.

<sup>[3]</sup> H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1571–1577, nachfolgend.

<sup>[4]</sup> H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 958.

<sup>[5]</sup> I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 183–185.

<sup>[6]</sup> S. Rocklage, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3077–3081.

<sup>[7]</sup> P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 51–59.

<sup>[8]</sup> R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.

<sup>[9]</sup> L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6744–6752.

<sup>[10]</sup> M. Pilz, H. Michel, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 438–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 401.

<sup>[11]</sup> R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.

<sup>[12]</sup> B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667.

<sup>[13]</sup> R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071.

<sup>[14]</sup> B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416.

<sup>[15]</sup> A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 595–601.

<sup>[16]</sup> G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6236–6244.

<sup>[17]</sup> R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *100*, 3359–3370.

<sup>[18]</sup> L. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210–3222.

[47/93]