

1,2-Azaborolyl-Komplexe, XXIX^[1]

Synthese und Eigenschaften von 1,2-Azaborolylboranen

Günter Schmid*, Stefan Haske, Dagmar Zaika, Roland Boese und Dieter Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Eingegangen am 18. August 1993

Key Words: 1,2-Azaborolylboranes / Iron complexes / Sandwich complexes

1,2-Azaborolyl Complexes, XXIX^[1]. – Synthesis and Properties of 1,2-Azaborolylboranes

The Li salts of variously substituted 1,2-azaboroles **1a–1c** react with numerous halogenoboranes to give the corresponding mono(1,2-azaborol-3-yl)boranes **2–12**. In the case of **11**, which is substituted by SiMe₃ at C-3, 2,5-dihydro isomers can be observed as intermediates by NMR spectroscopy with a B(Cl)NMe₂ group at C-5 and the SiMe₃ substituent either at C-4 (**11a**) or at C-3 (**11b**). The thermodynamically stable final product **11** is probably formed from **11b** via an allylic transition state. The X-ray structure analysis of **11** at ca. 0°C proves the suggested structure. The first and only example of a bis(1,2-azaborol-3-yl)borane **13** was realized by the reaction

of (1-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborol-3-yl)-chloro(dimethylamino)borane (**3**) with 1-*tert*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolylithium (**1a**). The X-ray structure analysis of bis(1-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborol-3-yl)-(dimethylamino)borane (**13**) shows one of the two NMR-spectroscopically observed diastereoisomers with perpendicularly oriented azaborolyl rings. Two iron sandwich complexes were synthesized; **15** is formed via 1-*tert*-butyl-3-[bis(dimethylamino)boryl]-2-methyl-1,2-azaborolylithium (**14**) and FeCl₂, whereas the ClB-substituted sandwich complex **16** results from the reaction of **15** with BCl₃.

1,2-Azaborole, BN-gestörte Cyclopentadiene, lassen sich wie diese deprotonieren und als Azaborolyl-Substituenten in vielen Übergangsmetallkomplexen als η³-^[2], η⁴-^[3] und η⁵-Liganden^[4] verwenden. Derivate mit Hauptgruppenelementen kennt man von Lithium, das, durch TMEDA stabilisiert, im η⁵-koordinierten Zustand vorliegt^[5], von Beryllium mit alternierender η¹/η⁵-Bindung^[6], sowie von Silicium, Germanium, Zinn und Blei^[5] in den Oxidationsstufen +4. Zweiwertiges Zinn bildet einen Bis(η⁵-azaborolyl)zinn-Sandwich-Komplex^[7]. Synthesebedingt sind die zur Herstellung der Azaborolylithium-Salze verwendeten Azaborole sämtlich in 5-Positionen gesättigt. Dagegen erfolgt die Substitution im Falle von η¹-gebundenen Gruppen stets an C-3, das dem Bor-Atom benachbart ist. Weiterhin zeigen Me₃Si-substituierte Derivate dynamisches Verhalten^[5].

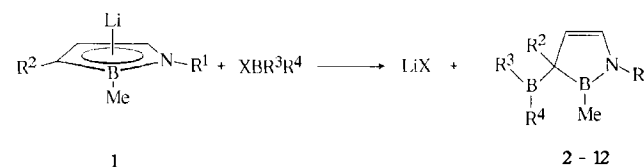
In Fortsetzung dieser Untersuchungen werden nachfolgend erstmals Substitutionsreaktionen mit Bor als einem Element der 3. Hauptgruppe beschrieben, die zu Mono- und Bis(1,2-azaborol-3-yl)boranen führen. Die Synthese von Tris(1,2-azaborolyl)boranen gelang dagegen nicht. Azaborolylborane (borylierte 1,2-Azaborole) verdienen u.a. deshalb Interesse, weil sie einen Zugang zu den erst an wenigen Beispielen dokumentierten Azacarbaboranen^[8–10] eröffnen könnten. Entsprechende Carbaborane, die sich vom Cyclopentadienyl-System ableiten, sind nämlich auf dem Weg über borylierte Cyclopentadiene zugänglich^[11].

Mono(1,2-azaborolyl)borane

Verschieden substituierte 1,2-Azaborolylithium-Salze (**1**) (AbLi) reagieren mit Halogenboranen im Molverhältnis

1:1 zu den entsprechenden 1,2-Azaborol-3-yl-boranen (Schema 1).

Schema 1



	R ¹	R ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
1a	CMe ₃	H	2	CMe ₃	H	NMe ₂	NMe ₂ Cl
1b	SiMe ₃	H	3	CMe ₃	H	NMe ₂	Cl Cl
1c	CMe ₃	SiMe ₃	4	CMe ₃	H	NMe ₂	Br Br
			5	CMe ₃	H	N(SiMe ₃) ₂	F F
			6	CMe ₃	H	NMe ₂	Me Br
			7	CMe ₃	H	NEt ₂	Me Br
			8	CMe ₃	H	Me	Me Br
			9	CMe ₃	H	Me	Br Br
			10	SiMe ₃	H	NMe ₂	Cl Cl
			11	CMe ₃	SiMe ₃	NMe ₂	Cl Cl
			12	CMe ₃	SiMe ₃	Me	Me Br

Die Verbindungen **2–12** stellen i.Vak. meist flüchtige Flüssigkeiten dar. Sie sind allesamt luftempfindlich, wobei die Reaktivität bei den methylierten Derivaten **6–9** besonders ausgeprägt ist. Die in 3-Stellung SiMe₃-substituierten Verbindungen **11** und **12** zeigen im Unterschied zu **2–10** eine deutlich reduzierte Reaktionsbereitschaft.

Kernresonanzuntersuchungen

Die Kernresonanzdaten (^1H , ^{11}B , ^{13}C) der Verbindungen **2–12** belegen deren Strukturen, brauchen jedoch nicht im einzelnen diskutiert zu werden. Am Beispiel von **11** konnte NMR-spektroskopisch Einblick in den Verlauf der Substitutionsreaktionen gewonnen werden, weshalb dieser anhand der Kernresonanzspektren kurz erläutert werden soll.

Die Einführung eines σ -gebundenen Substituenten in das C_3BN -Ringgerüst über AbLi sollte grundsätzlich nicht nur die beobachteten 2,3-Dihydro-Produkte liefern, sondern auch 2,5-Dihydro-Isomere. Bei einem Angriff an der 4-Position jedoch könnte keine Doppelbindung mehr ausgebildet werden, weshalb diese Möglichkeit entfällt. Das bislang einzige 2,5-Dihydro-Isomer, das aus einem AbLi -Salz entsteht, wurde bei der Umsetzung von 2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-azaborolyllithium mit Me_3SiCl beobachtet, wobei es zusammen mit dem 2,3-Dihydro-Isomer gebildet wird, sich jedoch im Verlauf von 24 h in die offensichtlich stabilere 2,3-Dihydro-Form umlagert^[5].

Läßt man bei der Herstellung von **11** die Reaktionstemperatur nicht über -78°C ansteigen, wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch anstelle des Signals bei $\delta = 47.7$ für das Ring-B-Atom im 2,3-Dihydro-Isomer ein Signal bei $\delta = 43.6$ beobachtet, das 2,5-Dihydro-Isomeren zuzuordnen ist. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren können neben den Signalen für das 2,3-Dihydro-Isomer die Signale von zwei weiteren Verbindungen beobachtet werden, die durch HC-Korrelation eindeutig zwei von mehreren denkbaren 2,5-Dihydro-azaborolen zuzuordnen sind. Sie sind in Abb. 1 als **11a** und **11b** zusammen mit dem ^1H -NMR-Spektrum dargestellt.

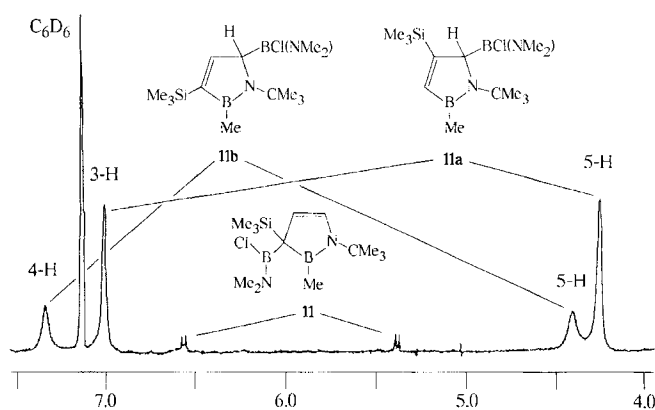
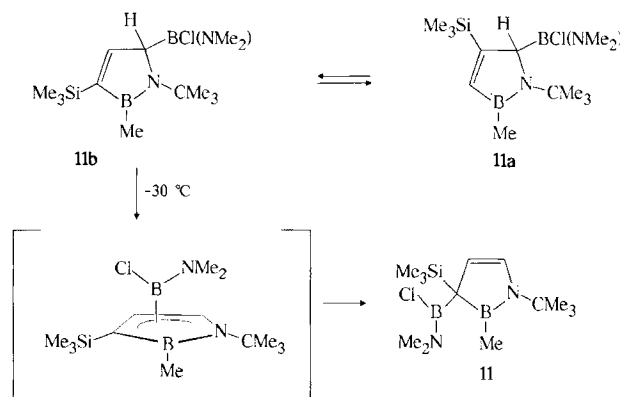


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (δ -Skala) eines Gemisches aus **11**, **11a** und **11b** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 20°C im Resonanzbereich der Ring-Protonen (200 MHz)

Wie dem Spektrum zu entnehmen ist, enthält die Reaktionslösung das 2,3-Dihydro-Isomer zunächst nur in geringer Menge. Diese Beobachtungen belegen, daß die Substitution des Rings zunächst an C-5 einsetzt und daß die Me_3Si -Gruppen sich wahlweise in 3- oder 4-Position befinden können. Zwischen **11a** und **11b** herrscht ein dynamisches Gleichgewicht. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Studien der 5-H-Signale zeigen, daß bei 50°C Koaleszenz eintritt, woraus sich für die Umwandlung von **11a** in **11b** mittels

der Eyring-Gleichung^[12] ein Energiebetrag von 65.2 ± 0.8 kJ/mol errechnen läßt. Aus den Intensitäten der Signale geht hervor, daß **11a** in höherer Konzentration vorliegt. Dies läßt sich aus sterischen Gründen verstehen, da die SiMe_3 -Gruppe in 4-Stellung mit der Boryl-Gruppe an C-5 weniger abstoßende Wechselwirkungen erfährt als mit der CH_3B -Gruppe im Falle einer Positionierung an C-3. Die Verhältnisse der Umwandlung von **11a** über **11b** nach **11** lassen sich wie in Schema 2 gezeigt darstellen. Die 1,3-sigmatrope Verschiebung der Boryl-Gruppe dürfte vermutlich über eine allylische Zwischenstufe verlaufen.

Schema 2



Bei -30°C kann das **11/11a/11b**-Gemisch mehrere Tage ohne erkennbare Änderung der Zusammensetzung aufbewahrt werden.

Röntgenstrukturanalyse von **11**

Wegen seiner gegenüber den anderen Azaborolyllboranen erhöhten Stabilität wurde **11** für eine Röntgenstrukturanalyse ausgewählt. Dazu mußte die bei $74\text{--}76^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr siedende Flüssigkeit zunächst bei tiefen Temperaturen kristallisiert werden. Zu diesem Zweck wurde auf dem Diffraktometer im Bereich um 0°C nach einem Miniaturzonenschmelzverfahren^[13] in einer Kapillare ein Einkristall gezogen. Die resultierende Molekülstruktur von **11** ist in Abb. 2 dargestellt. Die Daten zur Strukturlösung enthält Tab. 1.

Aus der Geometrie an der exocyclischen Aminoboryl-Gruppe resultieren nach dem Koplanaritätsprinzip π -Bindungsanteile zwischen B und N. Alle Atome dieser Gruppe (C14, C15, N, B, Cl, C3) liegen annähernd in einer Ebene. Der B–N-Bindungsabstand entspricht mit 138.0 (6) pm demjenigen in anderen Aminoboranen^[14–16]. Mit $115.8 (3)^\circ$ ist der Winkel Si–C3–B stark aufgeweitet, was in dem großen Raumanspruch der exocyclischen Gruppen begründet ist. Bindungslängen von 136.8 (6) bzw. 135.5 (6) pm dokumentieren gut ausgeprägte Doppelbindungen in den Bindungen N1–B2 und C4–C5 im Ringgerüst.

Nach der Verfeinerung der Strukturparameter von **11** wurden Elektronendichten zwischen Ring-Atomen gefunden, die nicht allein durch eine einfach zu beschreibende Fehlordnung hervorgerufen sein können. Es handelt sich dabei offensichtlich um Elektronendichte des zweiten Enantiomers von **11**. Abb. 3 zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur, in der die Atomlagen des anderen Enantiomers

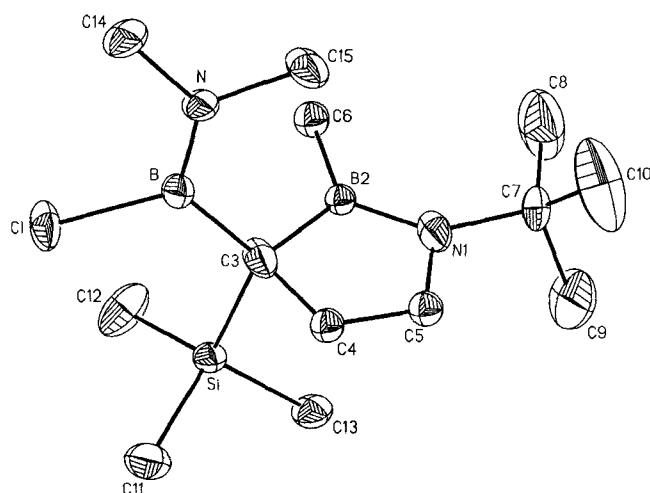


Abb. 2. Molekülstruktur von **11**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): Cl–B 181.0(4), B–N 138.0(6), B–C3 158.2(6), C3–C4 157.5(8), C4–C5 135.5(6), C5–N1 149.7(7), N1–B2 136.8(6), B2–C3 153.5(6), B2–C6 157.7(6); Si–C3–B 115.8(3), B–C3–B2 115.2(4), B–C3–C4 113.2(5), B2–C3–C4 100.5(4), Si–C3–C4 102.2(3), Si–C3–B2 108.2(4), C3–C4–C5 108.5(4), C4–C5–N1 111.6(4), C5–N1–B2 106.8(4), N1–B2–C3 112.1(4), C3–B2–C6 120.9(4), N1–B2–C6 127.0(4)

Tab. 1. Daten zur Strukturlösung von **11**, **13** und **16**^[a]

	11	13	16
Summenformel	C ₁₃ H ₂₉ B ₂ ClN ₂ Si	C ₁₈ H ₃₆ B ₃ N ₃	C ₂₀ H ₄₀ B ₄ Cl ₂ FeN ₄
Molmasse	298.5	326.9	506.6
Meßtemperatur [K]	115	115	Raumtemp.
Kristalldimensionen [mm]	0.35·0.26·0.21	0.21·0.19·0.10	0.35·0.22·0.17
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P ₂ /c (Nr. 14)	P ₂ /m (Nr. 14)
Z	2	4	4
a [pm]	670.6(2)	1241.0(4)	1051.5(4)
b [pm]	1076.4(3)	1537.0(4)	2248.0(6)
c [pm]	1351.4(4)	1121.3(3)	1206.3(4)
α [°]	80.52(2)	90	90
β [°]	79.21(2)	99.35(2)	109.21(3)
γ [°]	72.35(2)	90	90
V [pm ³]	0.9071·10 ⁹	2.1102·10 ⁹	2.693·10 ⁹
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.181	1.029	1.165
gemessene, unabhängige Reflexe beobachtete	3170	2453	4734
Reflexe [$F_o \geq 4\sigma(F)$]	2691	1617	2610
R	0.0781	0.107	0.0682
R _w	0.0977	0.109	0.0692

^[a] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400313 (für **11**), -400314 (für **13**), -400312 (für **16**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

eingezeichnet sind. Das Verhältnis beider Formen beträgt ca. 4:1. Die Positionen von N1 und C3 bzw. N1' und C3' liegen zu eng beieinander und können nicht eindeutig aufgelöst werden. Die Ringsubstituenten liegen an den gleichen Positionen wie in Abb. 2 und zeigen nur im Bereich der *tert*-Butyl-Gruppe stark vergrößerte Schwingungsellipsoide.

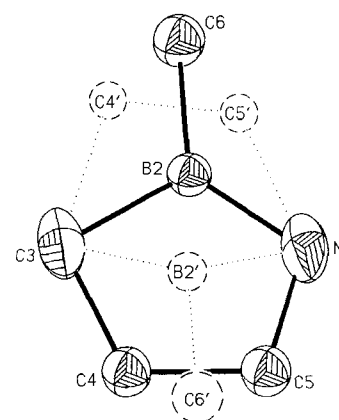
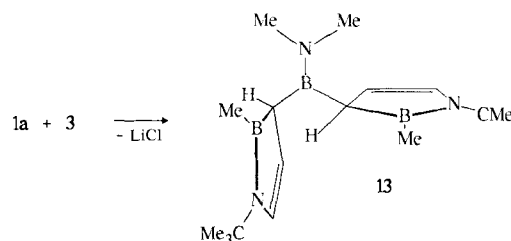


Abb. 3. Positionierung der Fünfring-Atome der Enantiomere von **11**

Bis(azaboroly)borane

Der bislang einzige Vertreter der Bis(azaboroly)borane **13** bildet sich durch Reaktion von **1a** mit **3** (Schema 3). Bis(1-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborol-3-yl)-(dimethylamino)boran (**13**) kann mit 53% Ausbeute als hellgelbes, nicht unzersetzt flüchtiges Öl isoliert werden. Mehrwöchiges Stehenlassen bei Raumtemperatur führt zu teilweiser Kristallisation.

Schema 3



Röntgenstrukturanalyse von **13**

In Abb. 4 ist die Molekülstruktur von **13** bei -158°C dargestellt, Tab. 1 enthält die Daten zur Strukturlösung.

Auffälligstes Strukturmerkmal in **13** ist die Stellung der Ringe am zentralen Bor-Atom. Sie sind so über die chiralen Atome C3 und C13 an das Bor-Atom gebunden, daß eine gegenläufige Abfolge der Ringatome resultiert. Koplanare Anordnung zweier Ab-Ringe wurde dagegen in Dichlorbis[2,3-dihydro-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborol-3-yl]silan^[5] oder auch im vergleichbaren Cp⁺BF^[7] beobachtet.

Wie Abb. 5 zeigt, lassen sich die Moleküle in der vorliegenden Konformation optimal packen.

Die Ringebenen in einem Molekül schließen einen Winkel von 101° ein, wobei sich an den gesättigten Atomen C3 und C13 große Abweichungen vom Tetraederwinkel ergeben. Aus der Kristallstruktur wird ferner ersichtlich, daß nur ein Enantiomerenpaar vorliegt, da die Diastereomeren offensichtlich getrennt kristallisieren.

Das Ringsystem N11–B12–C13–C14–C15 ist stark fehlgeordnet, was besonders im Bereich der *tert*-Butyl-

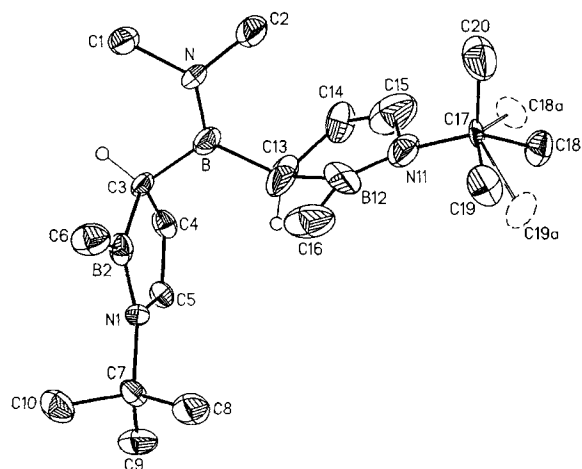


Abb. 4. Molekülstruktur von **13**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): B–N 138.6(10), B–C3 160.1(11), C3–C4 148.3(9), C4–C5 131.8(9), C5–N1 142.0(8), N1–B2 142.2(9), B2–C3 157.7(10), B2–C6 157.8(11); B–C3–B2 106.6(6), B–C3–C4 113.7(6), B2–C3–C4 101.3(5), C3–C4–C5 111.7(6), C4–C5–N1 112.1(5), C5–N1–B2 108.3(5), N1–B2–C3 106.4(6), C3–B2–C6 124.7(6), N1–B2–C6 128.8(7), C3–B–C13 116.6(7)

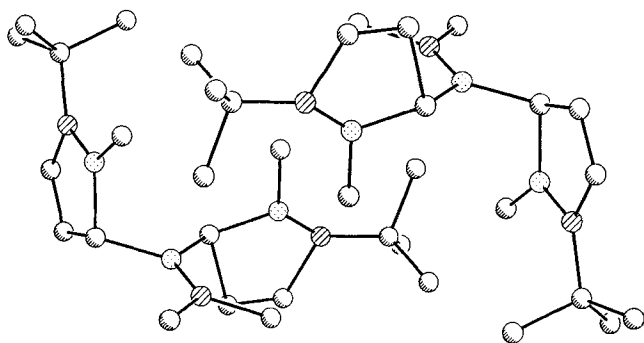


Abb. 5. Ausschnitt aus der Elementarzelle von **13**

Gruppe zu sehen ist. Die relativ großen Standardabweichungen auch im anderen Heterocyclus lassen eine Diskussion der Abstände und Winkel nicht sinnvoll erscheinen. Die Fehlordnung wird nicht nur durch die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der *tert*-Butyl-Gruppe hervorgerufen, sondern auch dadurch, daß der Ab-Ring $\overline{\text{N11-B12-C13-C14-C15}}$ mehrere Positionen einnehmen kann. Es resultieren stark vergrößerte Schwingungsellipsoide, wobei die einzelnen Einstellungen des Rings zu nahe beieinander liegen, um noch aufgelöst zu werden.

Kernresonanzuntersuchungen

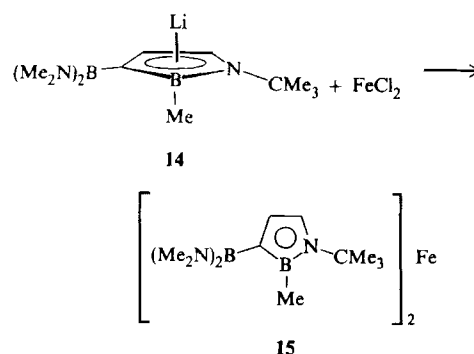
Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **13** zeigt zwei Signale bei $\delta = 45.0$ und 48.0 (97.5 MHz) im Verhältnis 1:2, wobei ersteres dem zentralen Bor-Atom, letzteres den beiden Ring-B-Atomen zuzuordnen ist. Das Vorliegen von Diastereomeren (**13a** und **13b**) belegen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Sämtliche ^1H - und ein Teil der ^{13}C -NMR-Signale treten doppelt auf. Da sich die Diastereomeren etwa im Verhältnis 2:1 bilden, lassen sich die Signale anhand der integralen Verhältnisse den jeweiligen Isomeren zuordnen.

Lage und Aussehen der Signale entsprechen den Erwartungen und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

Komplexierungen

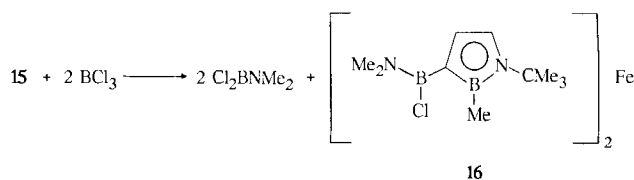
Der breiteste Zugang zu 1,2-Azaborolyl-Komplexen erfolgt über die Lithiumsalze AbLi , die mit Metallhalogeniden zur Reaktion gebracht werden. Auf diesem Weg konnten zahlreiche Haupt- und Übergangsmetall-Sandwichverbindungen erhalten werden. Versuche, einige der hier beschriebenen Azaborolylborane in die Li-Salze umzuwandeln zeigten, daß das Gelingen dieser Reaktionen von den Substituenten des exocyclischen Bor-Atoms abhängt. So entzieht sich das hochempfindliche Triorganoboran **8** der Umsetzung mit dem bewährten Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperid (LiTMP) durch Zersetzung, das Halogenboran **3** reagiert offensichtlich über das B-ständige Chlor-Atom mit LiTMP und führt ebenfalls nicht zum gewünschten Li-Salz des Ab-Anions. Erfolgreich verläuft dagegen die Umsetzung von **2** mit LiTMP zu **14**, das anschließend mit FeCl_2 zu dem Sandwichkomplex **15** umgesetzt werden kann (Schema 4).

Schema 4



15 kann in Form eines goldbraunen Diastereomerenmischs (**15a** und **15b**) mit 67% Ausbeute isoliert werden. Es entspricht damit anderen, früher beschriebenen Sandwichkomplexen, die wegen der Prochiralität des Ab-Rings ebenfalls immer in Form zweier Diastereomere gebildet werden.

Während die Verwendung des Azaborolylborans **3** zur Synthese von Komplexen wegen der Unzugänglichkeit des Li-Salzes nicht gelingt, kann ein entsprechender Sandwichkomplex durch nachträgliche Substitution einer Amino-Gruppe in **15** durch ein Chlor-Atom mittels BCl_3 erhalten werden.



16 stellt wie **15** einen goldbraunen Feststoff dar, der mit 61% Ausbeute isoliert werden kann. NMR-spektroskopisch läßt sich ebenfalls ein Diastereomerenmisch (**16a** und **16b**) nachweisen.

Röntgenstrukturanalyse von 16

Aus einer Lösung von **16** in Pentan konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Wie das Ergebnis der Analyse zeigt, wurde bei der Kristallisation die gleichläufige Form isoliert, in der die Ab-Ringe mit verschiedenen Ringseiten an das Eisen-Atom koordiniert sind.

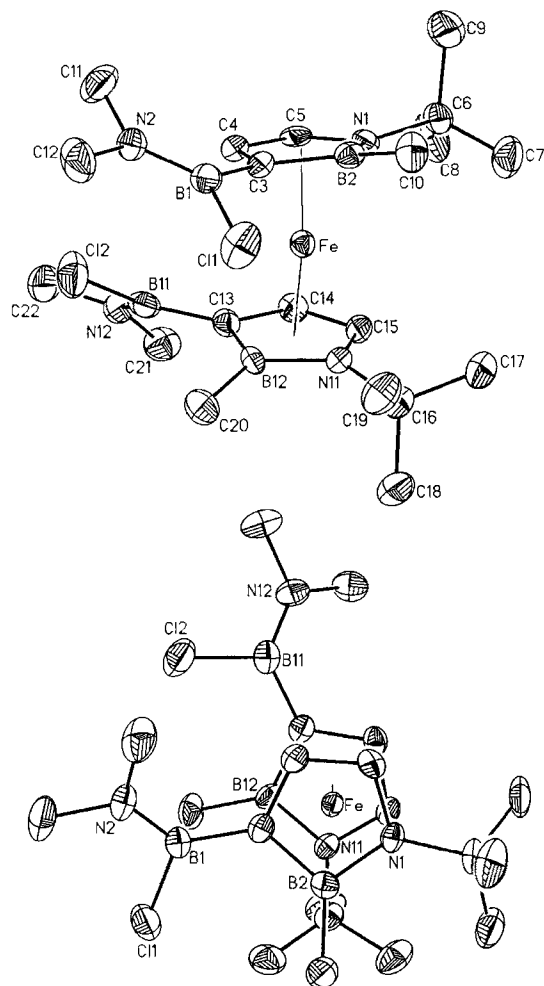


Abb. 6. Molekülstruktur des BN/BN-Diastereomeren von **16** in Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): Fe–N1 209.1(6), Fe–B(2) 224.4(9), Fe–C3 213.8(8), Fe–C4 203.9(7), Fe–C5 200.6(7), C11–B1 183.1(9), B1–N2 139.0(13), N1–B2 149.8(11), B2–C3 153.3(13), C3–C4 141.6(11), C4–C5 139.2(11), C5–N1 140.5(10); C11–B1–N2 115.1(7), C3–B1–N2 126.5, C11–B1–C3 118.4(6)

Abb. 6 zeigt die Molekülstruktur von **16** in Seitenansicht und Aufsicht, um die Stellung der Ab-Ringe zueinander besser zu erkennen. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 enthalten.

Die Abstände des Eisen-Atoms zu den Ring-Atomen belegen die η^5 -Koordination beider Ringe. Im übrigen entsprechen sie den Bindungslängen in anderen Bis(1,2-azaboroly)eisen-Komplexen^[4]. Während in diesen bei den gleichläufigen (BN/BN) Isomeren stets eine ausgeprägte gestaffelte Konformation beobachtet wurde, sind die Ringe in **16** eindeutig ekliptisch angeordnet. Dies wird verständlich, da sich in den früher untersuchten Sandwichkomplexen stets

nur zwei Substituenten an den Ab-Ringen befanden. Die drei Substituenten in **16** erfahren in der beobachteten Anordnung wohl die geringsten repulsiven Wechselwirkungen. Da die Bindungsverhältnisse ansonsten weitgehend denjenigen in früher beschriebenen Ab_2Fe -Komplexen entsprechen, soll auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel in den Ab-Ringen verzichtet werden.

Kernresonanzuntersuchungen

Mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta =$ zeigt das ringständige Bor-Atom in **15** die typische Abschirmung von Azaboroly-Komplexen^[4,18], während das exocyclische Bor-Atom mit einem Resonanzsignal bei $\delta = 34$ durch die Komplexbildung keinerlei Beeinflussung erfährt. Entsprechendes gilt für **16** mit Signalen bei $\delta = 16$ und 38. Im Gegensatz zum ^{11}B -NMR-Spektrum sind in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Diastereomeren in **15** und **16** deutlich zu unterscheiden. Der Vergleich der NMR-Daten mit denjenigen der in 3-Stellung unsubstituierten Verbindung^[4] zeigt keine nennenswerten Unterschiede, sieht man von einer auffallenden Tieffeldverschiebung des 5-H-Signals von Isomer **15b** ab. Die Zuordnung der Signale ist durch die Aufnahme von ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -verschiebungskorrelierten 2D-NMR-Spektren gesichert.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden zahlreiche weitere Komplexierungsversuche verschiedener Mono(1,2-azaboroly)borane mit Carbonylmetall-Komplexen unternommen. In keinem Fall konnten Umsetzungen beobachtet werden. Weder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ noch $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagieren z.B. mit **3**. Nicht-borylierte Ringe, also 2,5-Dihydro-1,2-azaborole, reagieren mit diesen Carbonyl-Verbindungen dagegen quantitativ zu $\text{AbCo}(\text{CO})_2$ -^[19] und $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]_2$ -Komplexen^[20]. Auffallend ist auch die Inertheit von **3** gegenüber Eisen-Atomen im Zuge eines Metallverdampfungsexperiments. Auch hier reagieren die 2,5-Dihydro-1,2-azaborole bereitwillig zu Sandwich-Komplexen^[4]. Die Gründe für das Verhalten dieses 2,3-Dihydro-1,2-azaborols müssen wohl in einer gegenüber den 2,5-Dihydro-Isomeren geringeren Aktivität von 3-H im Vergleich zu 5-H liegen. Wie gezeigt, gelingt jedoch die Deprotonierung mittels LiTMP wie bei den 2,5-Dihydro-Isomeren.

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

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter N_2 in herkömmlichen Glasschliffapparaturen ausgeführt, die vor Gebrauch ausgeheizt und mit Reinst- N_2 gefüllt wurden. Lösungsmittel wurden in Zwangsumlaufapparaturen absolutiert und mit N_2 gesättigt. Elementaranalysen fertigte das Mikroanalytische Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen an. – NMR: Bruker AMX 300, Varian Gemini 200, Varian XL 200, Bruker AC 80. NMR-Standards: ^1H : auf TMS umgerechnete Lösungsmittelsignale; ^7Li : 70% LiBr in D_2O , extern; ^{11}B : $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, extern; ^{13}C : auf TMS umgerechnete Lösungsmittelsignale. – MS: Varian MAT 312. – Röntgenstrukturanalyse: Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit SHELL XTL – Plus auf Micro VAX II.

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)bis(dimethylamino)boran (**2**): Eine Lösung von 1.25 g (8.75 mmol)

1a^[4] in 40 ml THF wird nach Abkühlen auf -40°C tropfenweise mit 1.18 g (8.75 mmol) $\text{CIB}(\text{NMe}_2)_2$ ^[21] in 40 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man noch 1 h und filtriert dann ausgefallenes LiCl durch eine Umkehrfritte ab. Das gelbliche Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und anschließend fraktionierend destilliert. Man erhält 1.80 g (86%) **2** vom Sdp. $42^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.79$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.26 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.05 (br. s, 1H, 3-H), 2.58 [br. s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.61 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 4-H), 6.70 (dd, $J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 34.2$ { $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ }, 49.7 (BCH_3). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2.3$ (br., BCH_3), 31.55 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 40.27 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 53.60 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 115.64 (C-4), 137.01 (C-5). – $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_3$ (235.0); ber. C 61.34, H 11.58, N 17.88; gef. C 59.93, H 11.98, N 17.77. – Molmasse 235 (MS).

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)chlor-(dimethylamino)boran (**3**): 3.85 g (26.9 mmol) **1a**^[4], gelöst in 30 ml THF, werden langsam zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von Cl_2BNMe_2 ^[22] in 40 ml Pentan getropft, wobei das Aminoboran in geringem Überschuss vorliegen sollte. Nach Istdg. Rühren bei Raumtemp. wird von LiCl abgetrennt und die gelbe Lösung auf etwa 15 ml eingengt. Fraktionierende Destillation liefert bei $46^{\circ}\text{C}/2 \cdot 10^{-4}$ Torr 3.50 g (58%) **3**. – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.79$ (br. s, 3H, BCH_3), 1.21 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.44, 2.67 [2 s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.5 (m, 1H, 3-H), 5.45 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 4-H), 6.65 (dd, $J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 38.0$ [$\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 48.8 (BCH_3). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2.4$ (br., BCH_3), 31.42 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 39.01, 39.88 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 40.9 (br., C-3), 53.83 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 113.28 (C-4), 138.37 (C-5). – $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{ClN}_2$ (226.4); ber. C 53.06, H 9.35, N 12.38; gef. C 53.44, H 9.78, N 12.57. – Molmasse 226 (MS).

Brom(1-tert-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)-(dimethylamino)boran (**4**): 1.76 g (12.7 mmol) Br_2BNMe_2 ^[22], gelöst in 20 ml Pentan, werden, wie für **3** beschrieben mit der äquivalenten Menge **1a** umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Umkondensieren des Rohprodukts in einen mit flüssigem N_2 gekühlten Kolben bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ausbeute 0.91 g (27%). Bei dieser Methode konnten Reste von nicht umgesetztem Br_2BNMe_2 nicht vollständig abgetrennt werden, so daß **4** elementaranalytisch nicht charakterisiert werden konnte. Eine fraktionierende Destillation kann wegen Zersetzung ab 50°C nicht vorgenommen werden. Andere Reinigungsmethoden wie Chromatographie schlugen wegen Zersetzung ebenfalls fehl. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **4** gelingt jedoch zuverlässig. – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.78$ (s, 3H, BCH_3), 1.21 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.9 (br., 1H, 3-H), 2.46, 2.78 [2 s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.50 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 4-H), 6.63 (dd, $J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 31.0$ [$\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 49.9 (BCH_3). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2.5$ (br., BCH_3), 31.45 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.5, 37.6 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 53.69 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 113.73 (C-4), 137.74 (C-5). – Molmasse 270 (MS).

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)-fluorbis(trimethylsilyl)amino)boran (**5**): Zu einer Lösung von 1.14 g (7.40 mmol) $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[23] in 20 ml Pentan wird bei -78°C eine äquimolare Lösung von **1a**^[4] in 10 ml THF langsam getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt. Man kondensiert bei 10^{-4} Torr alle flüchtigen Anteile in einen mit flüssigem N_2 gekühlten Kolben und gewinnt durch fraktionierende Destillation über eine Vigreux-Kolonne bei $91^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.05 g (45%) **5** in Form einer farblosen, luftempfindlichen Flüssigkeit. – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.25, 0.26$ {2 s, je 9H, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ },

0.83 (d, $J_{\text{BCH}_3,\text{F}} = 1$ Hz, 3H, BCH_3), 1.19 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.20 (br., d, $J_{3\text{-H},\text{F}} = 23$ Hz, 1H, 3-H), 5.47 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 4-H), 6.80 (dd, $J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 2$ Hz, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 38.2$ { $\text{B}(\text{F})\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ }, 48.5 (BCH_3). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 3.78, 3.86$ { $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ }, 31.52 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 42.8 (br., C-3), 53.90 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 111.82 (C-4), 138.80 (C-5). – ¹⁹F-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = -66.4$ (BF). – $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{FN}_2\text{Si}_2$ (326.2); ber. C 51.54, H 10.19, N 8.58; gef. C 52.03, H 10.98, N 8.72. – Molmasse 326 (MS).

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)-(dialkylamino)methylboran [alkyl=methyl (**6**), ethyl (**7**): Lösungen von 1.85 g (13.0 mmol) **1a**^[4] in 20 ml THF werden tropfenweise zu äquimolaren -78°C kalten Lösungen von $\text{BrB}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ ^[24] bzw. $\text{BrB}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NMe}_2)$ ^[24] in Diethylether gegeben. Man rührt ca 12 h bei Raumtemp., trennt von ausgefallenem LiCl ab und destilliert anschließend fraktionierend.

6: Sdp. $53^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, Ausb. 1.79 g, (67%). – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.20$ (s, 3H, $\text{BCH}_{3\text{exocycl}}$), 0.74 (s, 3H, $\text{BCH}_{3\text{Ring}}$), 1.26 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.44 (m, 1H, 3-H), 2.58, 2.74 [2 s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.51 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 2.5$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4.0$ Hz, 1H, 4-H), 6.75 (dd, $J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 1.5$ Hz, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4.0$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 44.1$ ($\text{BCH}_{3\text{exocycl}}$), 48.8 ($\text{BCH}_{3\text{Ring}}$). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2.2$ (br., $\text{BCH}_{3\text{exocycl}}$), $\text{BCH}_{3\text{Ring}}$), 31.64 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 39.62, 39.95 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.9 (br., C-3), 53.70 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 115.58 (C-4), 137.18 (C-5). – $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2$ (205.9); ber. C 64.15, H 11.75, N 13.60; gef. C 61.27[*], H 12.73, N 13.03. – Molmasse 206 (MS).

7: Sdp. $74^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, Ausb. 1.37 g, (45%). – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.17$ (s, 3H, $\text{BCH}_{3\text{exocycl}}$), 0.75 (s, 3H, $\text{BCH}_{3\text{Ring}}$), 0.93, 1.03 [2 t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1.26 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.34 (m, 1H, 3-H), 2.49 [m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 5.47 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 2.5$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4.0$ Hz, 1H, 4-H), 6.74 (dd, $J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 1.5$ Hz, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4.0$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 44.4$ ($\text{BCH}_{3\text{exocycl}}$), 49.4 ($\text{BCH}_{3\text{Ring}}$). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 1.4, 2.2$ (br., $\text{BCH}_{3\text{exocycl}}$, $\text{BCH}_{3\text{Ring}}$), 16.08, 16.59 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 31.68 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 43.03, 43.41 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 53.70 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 115.28 (C-4), 137.14 (C-5). – $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$ (234.0); ber. C 66.72, H 12.06, N 11.97; gef. C 64.84[*], H 13.42, N 11.72. – Molmasse 235 [$\text{M}^+ + \text{H}$] (MS).

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)-dimethylboran (**8**): 4.50 g (31.5 mmol) **1a**^[4] werden in 50 ml Pentan suspendiert und auf -20°C abgekühlt. Anschließend wird tropfenweise eine Lösung von 3.81 g (31.5 mmol) BrBMe_2 ^[24] in 15 ml Pentan zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt, von ausgefallenem LiBr abfiltriert und anschließend fraktionierend destilliert. Bei $50-60^{\circ}\text{C}/10$ Torr erhält man 2.51 g (45%) **8** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.62$ (s, 3H, BCH_3), 0.69 [s, 6H, $\text{B}(\text{CH}_3)_2$], 1.20 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.06 (m, 1H, 3-H), 5.41 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 1.9$ Hz, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 4.0$ Hz, 1H, 4-H), 6.68 (d, $J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4.0$ Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 46.9$ (BCH_3), 82.0 [$\text{B}(\text{CH}_3)_2$]. – ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 3.1$ (br., BCH_3), 13.3 [br., $\text{B}(\text{CH}_3)_2$], 31.49 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 53.97 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 60.1 (br., C-3), 115.40 (C-4), 137.37 (C-5). – $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}$ (176.9); ber. C 67.89, H 11.96, N 7.91; gef. C 64.76[*], H 12.20, N 7.95. – Molmasse 177 (MS).

Brom(1-tert-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)-methylboran (**9**): 1.30 g (9.10 mmol) **1a**^[4], gelöst in 15 ml THF, werden zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 1.69 g (9.10 mol) Br_2BMe ^[24] in Pentan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt. Man trennt die Lösung von Festem ab und vertreibt alles Flüchtige i. Vak. Es verbleibt ein gelber, öligler Rückstand, der sich wie schon die Brom-Verbindung **4** ab ca. 50°C zer-

setzt, so daß eine Destillation nicht durchgeführt werden konnte. Sofortige Zersetzung mit Säulenmaterialien bei Chromatoprahierversuchen verhinderten auch eine Reinigung auf diesem Weg. Die Existenz von **9** mußte deshalb NMR-spektroskopisch im Rohprodukt nachgewiesen werden; Ausb. an Rohprodukt 0.22 g (10%). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.40 (s, 3H, BCH₃_{exocycl.}), 0.72 (s, 3H, BCH₃_{Ring}), 1.18 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.8 (br., 1H, 3-H), 5.46 (m, 1H, 4-H), 6.50 (m, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 45 (br., BCH₃_{Ring}), 52.8 (BCH₃_{exocycl.}). – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 2, 6 (br., BCH₃_{Ring}, BCH₃_{exocycl.}), 31.23 [C(CH₃)₃], 42.2 (br., C-3), 53.55 [C(CH₃)₃], 115.70 (C-4), 137.26 (C-5).

Chlor(2,3-dihydro-2-methyl-1-trimethylsilyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)(dimethylamino)boran (10): Ausgehend von 4.94 g (31.1 mmol) **1b**^[25] in 30 ml THF und 4.50 g (35.8 mmol) Cl₂BMMe₂^[22] in 40 ml Pentan verfährt man wie bei der Synthese von **3**, Sdp. 67°C/10⁻⁴ Torr, Ausb. 3.45 g (40%). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.15 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.71 (s, 3H, BCH₃), 2.3 (m, 1H, 3-H), 2.44, 2.66 [2 s, je 3H, N(CH₃)₂], 5.54 (m, 1H, 4-H), 6.56 (m, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 37.6 [B(Cl)N(CH₃)₂], 54.6 (BCH₃). – C₉H₂₁B₂ClN₂Si (242.4): ber. C 44.59, H 8.73, N 11.56; gef. C 44.39, H 9.19, N 11.94.

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-3-trimethylsilyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)chlor(dimethylamino)boran (11): Eine Lösung von 2.28 g (18.1 mmol) Cl₂BNMe₂^[22] in 40 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 3.90 g (18.1 mmol) **1c**^[5] in 40 ml THF versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **3**; Sdp. 74–76°C/10⁻² Torr, Ausb. 4.93 g (91%). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.20 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.76 (s, 3H, BCH₃), 1.17 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.07, 2.65 [2 s, je 3H, N(CH₃)₂], 5.35 (d, J_{4-H,5-H} = 3.9 Hz, 1H, 4-H), 6.60 (d, J_{5-H,4-H} = 3.9 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 37.7 [B(Cl)N(CH₃)₂], 47.7 (BCH₃). – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.29 [Si(CH₃)₃], 3.8 (br., BCH₃), 31.38 [C(CH₃)₃], 38.23, 40.67 [N(CH₃)₂], 48.6 (br., C-3), 53.99 [C(CH₃)₃], 114.68 (C-4), 135.99 (C-5). – C₁₃H₂₉B₂ClN₂Si (298.5): ber. C 52.30, H 9.79, N 9.38; gef. C 51.11^[*], H 9.99, N 9.14. – Molmasse 298 (MS).

(1-tert-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl-4-trimethylsilyl-1H-1,2-azaborol-5-yl)chlor(dimethylamino)boran (11a): ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.25 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 1.02 (s, 3H, BCH₃), 1.34 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.39, 2.49 [2 s, je 3H, N(CH₃)₂], 4.28 (br., 1H, 5-H), 7.02 (d, J_{3-H,5-H} = 1.2 Hz, bestimmt bei -60°C in [D₈]Toluol, 1H, 3-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 37.7 [B(Cl)N(CH₃)₂], 43.6 (BCH₃). – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = -0.42 [Si(CH₃)₃], 3.8 (br., BCH₃), 31.66 [C(CH₃)₃], 38.25, 40.12 [N(CH₃)₂], 53.11 [C(CH₃)₃], 67 (br., C-5), 151 (br., C-3), 154.46 (C-4).

(1-tert-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl-3-trimethylsilyl-1H-1,2-azaborol-5-yl)chlor(dimethylamino)boran (11b): ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.28 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.87 (s, 3H, BCH₃), 1.25 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.15, 2.46 [2 s, je 3H, N(CH₃)₂], 4.42 (br. s, 1H, 5-H), 7.36 (d, J_{4-H,5-H} = 1.2 Hz, bestimmt bei -60°C in [D₈]Toluol, 1H, 4-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): Siehe **11a**. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.34 [Si(CH₃)₃], 3.8 (br., BCH₃), 31.36 [C(CH₃)₃], 37.01, 40.98 [N(CH₃)₂], 53.98 [C(CH₃)₃], 72 (br., C-5), 156 (br., C-3), 156.23 (C-4).

(1-tert-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3-trimethylsilyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)dimethylboran (12): In Analogie zur Synthese von **8** werden 1.13 g (5.30 mmol) **1c**^[5] in 50 ml Pentan mit 0.62 g (5.30 mmol) BrBMe₂^[24] bei -40°C zur Umsetzung gebracht; Sdp. 72°C/10⁻¹ Torr, Ausb. 0.72 g (55%). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.03 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.87 [s, 6H, B(CH₃)₂], 0.90 (s, 3H, BCH₃), 1.21 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.79 (d, J_{4-H,5-H} = 4 Hz, 1H, 4-H), 6.62 (d, J_{5-H,4-H} = 4 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 44.3 (BCH₃), 78.6 [B(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = -0.15

[Si(CH₃)₃], 4.3 (br., BCH₃), 15.4 [br., B(CH₃)₂], 31.66 [C(CH₃)₃], 54.02 [C(CH₃)₃], 67 (br., C-3), 116.55 (C-4), 133.23 (C-5). – C₁₃H₂₉B₂NSi (249.1): ber. C 62.67, H 11.73, N 5.62; gef. C 58.50^[*], H 11.26, N 5.26. – Molmasse 249 (MS).

Bis(1-tert-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol-3-yl)(dimethylamino)boran (13): Eine Lösung von 1.23 g (5.43 mmol) **3** in 70 ml Petrolether wird bei 0°C mit einem Überschuß an **1a**^[4] versetzt. Wenn ¹¹B-NMR-spektroskopisch kein **3** mehr durch ein Signal bei δ = 38.0 zu erkennen ist (ca. 15 h), wird vom Feststoff mittels Fritte abfiltriert und die Lösung durch trockenes Na₂SO₄ (20 cm) filtriert, um restliches, feinverteiltes LiCl abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verbleibt **13** als hellgelbes Öl. Destillationsversuche scheiterten wegen Zersetzung. Mehrwöchiges Stehenlassen des Öls bei Raumtemp. führt zu teilweiser Kristallisation; Ausb. (Rohprodukt) 0.95 g (53%). – C₁₈H₃₆B₃N₃ (326.9): ber. C 66.13, H 11.09, N 12.85; gef. C 65.42, H 10.79, N 12.81. – Molmasse 327 (MS).

13a: ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.80 (d, J_{H,3-H} = 1.2 Hz, 3H, BCH₃), 1.22 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.09 (br., 1H, 3-H), 2.55 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5.50 (dd, J_{4-H,3-H} = 2.4 Hz, J_{4-H,5-H} = 4.0 Hz, 1H, 4-H), 6.70 (dd, J_{5-H,3-H} = 2.0 Hz, J_{5-H,4-H} = 4.0 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 45.0 [BN(CH₃)₂], 48.0 (BCH₃). – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 2.8 (br., BCH₃), 31.53 [C(CH₃)₃], 39.89 [N(CH₃)₂], 42.3 (br., C-3), 53.59 [C(CH₃)₃], 115.35 (C-4), 137.08 (C-5). – **13b**: ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.77 (d, J_{H,3-H} = 1.2 Hz, 3H, BCH₃), 1.24 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.05 (br., 1H, 3-H), 2.54 [s, 6H, N(CH₃)₂], 5.53 (dd, J_{4-H,3-H} = 2.4 Hz, J_{4-H,5-H} = 4.0 Hz, 1H, 4-H), 6.66 (dd, J_{5-H,3-H} = 2.0 Hz, J_{5-H,4-H} = 4.0 Hz, 1H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 45.0, 48.0 (siehe **13a**). – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 40.01 [N(CH₃)₂], 115.57 (C-4), die übrigen Signale fallen mit denjenigen von **13a** zusammen.

1-tert-Butyl-3-bis(dimethylamino)boryl-2-methyl-1,2-azaboryllithium (14): Aus 5.81 g (41.2 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (HTMP) in THF und der äquimolaren Menge BuLi wird entsprechend Lit.^[26] LiTMP hergestellt. Zu dessen Lösung werden 9.67 g (41.2 mmol) **2** in 40 ml THF über einen Zeitraum von 4 h bei -78°C getropft. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und entfernt dann die Lösungsmittel i.Vak. Das pulverförmige Rohprodukt wird mit 50 ml Pentan versetzt und die entstehende Suspension mehrere h gerührt, bis der Niederschlag farblos ist. Man trennt ab, wäscht noch mehrmals mit Pentan und trocknet 5 h bei 10⁻² Torr; Ausb. 6.53 g (66%). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 0.44 (s, 3H, BCH₃), 1.33 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.64 [s, 12H, N(CH₃)₂], 5.69 (d, J_{4-H,5-H} = 2.9 Hz, 1H, 4-H), 6.02 (d, J_{5-H,4-H} = 2.9 Hz, 1H, 5-H). – ⁷Li-NMR ([D₈]THF): δ = -5.56. – ¹¹B-NMR ([D₈]THF): δ = 35. – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 3.6 (br., BCH₃), 32.62 [C(CH₃)₃], 42.26 [N(CH₃)₂], 53.36 [C(CH₃)₃], 95.5 (br., C-3), 111.23 (C-4), 117.05 (C-5). – C₁₂H₂₆B₂LiN₃ (240.9): ber. C 59.82, H 10.88, N 17.44; gef. C 60.57, H 11.60, N 17.42.

Bis[η⁵-1-tert-butyl-3-bis(dimethylamino)boryl-2-methyl-1,2-azaborolyl]eisen (15): Eine Suspension von 0.87 g (6.9 mmol) FeCl₂ in 40 ml THF wird auf -78°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 3.31 g (13.7 mmol) **14** in 20 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 2 h gerührt. Die dunkelrote Lösung wird i.Vak. vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand mehrere Stunden mit Pentan digeriert. Man trennt das goldbraune **15** ab und trocknet i.Vak.; Ausb. 2.40 g (67%). – C₂₄H₅₂B₄FeN₆ (523.8): ber. C 55.03, H 10.00, N 16.04; gef. C 55.00, H 10.12, N 15.25. – Molmasse 524 (MS).

15a: ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.78 (s, 6H, BCH₃), 1.17 [s, 18H, C(CH₃)₃], 3.01 [s, 24H, N(CH₃)₂], 4.65 (d, J_{4-H,5-H} = 1.2 Hz, 2H, 4-H), 5.04 (d, J_{5-H,4-H} = 1.2 Hz, 2H, 5-H). – ¹¹B-NMR

([D₆]Benzol): $\delta = 18$ (BCH₃), 34 {B[N(CH₃)₂]₂}. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 1.4$ (br., BCH₃), 30.64 [C(CH₃)₃], 42.41 [N(CH₃)₂], 55.48 [C(CH₃)₃], 67 (br., C-3), 72.80 (C-4), 79.58 (C-5).

15b: ¹H-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 0.82$ (s, 6H, BCH₃), 0.97 [s, 18H, C(CH₃)₃], 3.11 [s, 24H, N(CH₃)₂], 4.51 (d, $J_{4-H,5-H} = 1.2$ Hz, 2H, 4-H), 5.8 (br., 2H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 18$, 34 (siehe **15a**). – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 1.4$ (br., BCH₃), 30.05 [C(CH₃)₃], 42.20 [N(CH₃)₂], 54.09 [C(CH₃)₃], 64 (br., C-3), 75.02 (C-4), 78.36 (C-5).

Bis[η^5 -1-*tert*-butyl-3-(*chlordimethylamino*)boryl-2-methyl-1,2-azaboryl]eisen (**16**): 0.43 g (0.82 mmol) **15** werden in 40 ml Pentan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.19 g (1.64 mmol) BCl₃ in 10 ml CH₂Cl₂ rasch getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. läßt man noch 1 h rühren und entfernt dann alle flüchtigen Anteile i.Vak. Das verbleibende breiige Produkt wird zunächst mit 100 ml Pentan, dann noch mehrmals mit kleineren Mengen Pentan extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden i.Vak. vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Pulver i.Vak. getrocknet. Umkristallisation in Pentan liefert rote Kristalle; Ausb. vor Umkristallisation 0.26 g (61%). – C₂₀H₄₀B₄Cl₂FeN₄ (506.6): ber. C 47.42, H 7.95, Cl 13.99, N 11.06; gef. C 47.00, H 8.23, Cl 13.46, N 10.82. – Molmasse 506 (MS).

16a: ¹H-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 0.87$ (s, 6H, BCH₃), 1.19 [s, 18H, C(CH₃)₃], 2.80, 2.81 [2 s, je 6H, N(CH₃)₂], 4.70 (d, $J_{4-H,5-H} = 1.4$ Hz, 2H, 4-H), 4.95 (d, $J_{5-H,4-H} = 1.4$ Hz, 2H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 16$ (BCH₃), 38 [B(Cl)N(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 1$ (br., BCH₃), 31.00 [C(CH₃)₃], 40.39, 41.66 [N(CH₃)₂], 55.82 [C(CH₃)₃], 77.39 (C-4), 79.82 (C-5).

16b: ¹H-NMR ([D₆]Benzol): 0.99 (s, 6H, BCH₃), 1.24 [s, 18H, C(CH₃)₃], 2.85, 2.87 [2 s, je 6H, N(CH₃)₂], 4.55 (d, $J_{4-H,5-H} = 1.4$ Hz, 2H, 4-H), 5.43 (d, $J_{5-H,4-H} = 1.4$ Hz, 2H, 5-H). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 16$, 38 (siehe **16a**). – ¹³C-NMR $\delta = 1$ (br., BCH₃), 30.89 [C(CH₃)₃], 40.33, 41.28 [N(CH₃)₂], 55.58 [C(CH₃)₃], 74.12 (C-4), 77.81 (C-5).

[*] Wegen Borcarbid-Bildung liegen C-Werte in Organoboranen häufig zu niedrig.

- [1] XXVIII. Mitteilung: G. Schmid, B. Kilanowski, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 899–906.
 [2] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1052–1060.
 [3] G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B; Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38B*, 485–492.
 [4] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3830–3841.
 [5] G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1873–1880.
 [6] G. Schmid, O. Boltsch, R. Boese, *Organometallics* **1987**, *6*, 435–439.
 [7] G. Schmid, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 581–583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 602–604.
 [8] J. Plešek, B. Štibr, B. Heřmánek, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 662–663.
 [9] J. Plešek, S. Heřmánek, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *39*, 431–454.
 [10] J. Plešek, S. Heřmánek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 935–936.
 [11] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217–295.
 [12] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**.
 [13] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316–319.
 [14] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Molecules in Natural Science and Medicine* (Ed.: Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic), Verlag Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1. Auflage, **1991**.
 [15] P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 527–538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 449–460.
 [16] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
 [17] P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, J. Howes, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 565–574.
 [18] U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 951–959.
 [19] G. Schmid, F. Schmidt, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1766–1771.
 [20] J. Schulze, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 83–91.
 [21] W. Hoffmann, H. J. Zeiß, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1309–1314.
 [22] J. Goubeau, M. Rahtz, H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 161–288.
 [23] G. Elter, O. Glemser, W. Herzog, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 115–124.
 [24] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *322*, 297–309.
 [25] S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid, P. Rademacher, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 732–737.
 [26] M. Fieser, L. F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley Interscience, New York, **1974**, Bd. 4, S. 310–311.

[278/93]