

DIAZABORACYCLOPROPANE; SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTURANALYSE

ROLAND BOESE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstrasse 5–7, D-4300 Essen (B.R.D.)

und UWE KLINGEBIEL*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. November 1985)

Summary

The lithium salt of *N,N'*-bis(*t*-butyldimethylsilylhydrazine), $\text{CMe}_3\text{SiMe}_2\text{-NLiNHSiMe}_2\text{CMe}_3$, reacts with aminodifluoroboranes, $\text{Me}_3\text{SiNRBF}_2$ ($\text{R} = \text{CMe}_3$, SiMe_3) to give the *N,N'*-bis(silyl)-*N*-fluoroboryl-hydrazines I ($\text{R} = \text{CMe}_3$) and II ($\text{R} = \text{SiMe}_3$). The three-membered diazaboracyclopropanes III ($\text{R} = \text{CMe}_3$) and IV ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) are obtained in the reaction of I and II with $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. According to crystal structure analysis of IV and NMR measurements, III and IV contain a planar NBN_2 unit with C_2 symmetry. The exocyclic B–N bond of IV is 140.6(3) pm, the endocyclic B–N bonds 142.6(3) pm and the angle in the BN_2 ring 71.8(1)°.

Zusammenfassung

Das Lithiumsalz des *N,N'*-Bis(*t*-butyldimethylsilylhydrazins), $\text{CMe}_3\text{SiMe}_2\text{-NLiNHSiMe}_2\text{CMe}_3$, reagiert mit Aminodifluorboranen, $\text{Me}_3\text{SiNRBF}_2$ ($\text{R} = \text{CMe}_3$, SiMe_3) zu den *N,N'*-Bis(silyl)-*N*-fluoroboryl-hydrazinen I ($\text{R} = \text{CMe}_3$) und II ($\text{R} = \text{SiMe}_3$). Die dreigliedrigen Diazaboracyclopropane III ($\text{R} = \text{CMe}_3$) und IV ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) werden in der Reaktion von I und II mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ erhalten. Nach der Kristallstrukturanalyse von IV und NMR-Messungen besitzen III und IV eine planare NBN_2 -Einheit mit C_2 -Symmetrie. Die exocyclische B–N-Bindung von IV beträgt 140.6(3) pm, die endocyclischen B–N-Bindungen 142.6(3) pm und der BN_2 -Ringwinkel 71.8(1)°.

Bei der Synthese dreigliedriger Bor–Kohlenstoff- [1,2] und Bor–Phosphor-Heterocyclen [3] konnten in den letzten Jahren grosse Erfolge verbucht werden. Unabhängig voneinander gelang im Arbeitskreis von Nöth – neben einem Azidi-

boracyclopropan [4] – und in unserem die Verifizierung der ersten Diazaboracyclopropane [4,5].

Hydrazino-halogenborane reagieren mit Metallorganylen, z. B. mit t-Butyllithium unter Ringschluss. Die Grösse des gebildeten Ringes wird kinetisch durch den Raumbedarf der gebundenen Substituenten beeinflusst. Voluminöse Substituenten führen zu den dreigliedrigen Diazaboracyclopropanen [4,5], kleinere Substituenten zu 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-boracyclohexanen [6]. Neben der schrittweisen Darstellung von Diazaboracyclopropanen stellen wir in dieser Arbeit die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse des 1,2-Bis(t-butyldimethylsilyl)-3-[bis(trimethylsilyl)amino]diazaboriridins vor.

Ergebnisse und Diskussion

Lithiiertes *N,N'*-Bis(t-butyldimethylsilyl)-hydrazin reagiert in Hexan mit $F_2BN(R)SiMe_3$ ($R = CMe_3, SiMe_3$) zu den *N,N'*-Bis(t-butyldimethylsilyl)-*N*-fluor(trimethylsilylamino)hydrazinen I und II. Durch die Umsetzung von I bzw. II mit t-Butyllithium lassen sich die 1,2-Diaza-3-boracyclopropane III und IV darstellen. Die offenkettigen Substitutionsprodukte I und II können durch die Reaktion von $(CMe_3SiMe_2NLi)_2$ und $F_2BN(R)SiMe_3$ übersprungen werden [5] (Schema 1).

Die Ringsysteme III und IV [5] sind bei Raumtemperatur farblose Festkörper, die ohne Zersetzung schmelzen und im Vakuum unzersetzt destilliert werden können. Zu ihrer Strukturaufklärung wurden CH-Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren herangezogen. Von IV wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von IV

Ein Kristall mit den ungefähren Dimensionen von $0.53 \times 0.46 \times 0.38 \text{ mm}^3$, unter Inertgas in eine Kapillare eingeschmolzen, wurde auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung bei $-120 \pm 0.4^\circ\text{C}$ vermessen. Zelldimensionen: $a = b = 1071.3(2) \text{ pm}$, $c = 2094.0(5) \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2.0813(9) \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, verfeinert aus 25 Reflexen ($25^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$). Raumgruppe $P3_221$, $Z = 3$, $D_x = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 714$, $\mu = 2.17 \text{ cm}^{-1}$. Datensammlung nach der 2θ : ω -scan Methode. 5385 unabhängige Intensitäten ($3^\circ \leq 2\theta \leq 67^\circ$), davon 4705 als beobachtet behandelt ($F_0 \geq 3.5\sigma(F)$). Strukturlösung nach direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach Block-Kaskaden-Methoden und Darstellungen mit SHELXTL-Programmsystem [5a] auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die CH_3 -Gruppen wurden als starre Gruppen (C–H-Abstand 96 pm , H–C–H-Winkel 109.5°) mit einem isotropen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome verfeinert, der dem 1.2-fachen der U_{11} -Tensors des zugehörigen C-Atoms entspricht. $R = 0.039$, $R_w = 0.038$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00045F^2$. Maximale Restelektronendichte $0.51 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen beider Ringe treten im Bereich des sp^2 -hybridisierten Bors auf, so dass bei III und IV in Lösung auf eine planare NBN_2 -Anordnung geschlossen werden konnte. Die scharfen ^{13}C -NMR-Signale zeigen äquivalente $SiMe_2CMe_3$ -Gruppen. Da auch Tieftemperaturmessungen – aus messtechnischen Gründen nur bis -30°C – von IV zu keiner Aufspaltung dieser Signale führten musste die Ursache in rascher Inversion am Stickstoff oder in coplanarer Anordnung dieser Substituenten zum BN_2 -Ring begründet sein. Klärung dieses Problems schaffte eine bei -120°C durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von IV,

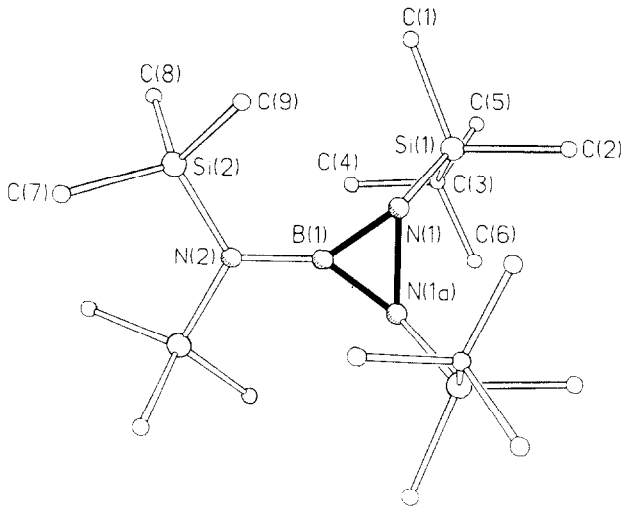


Fig. 1. Molekül IV im Kristall; ohne H-Atome.

die im Kristall *trans*-ständige $\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ -Substituenten zeigt, d.h. im kristallinen Zustand ist der Ringstickstoff sp^3 -hybridisiert. Die scharfen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum werden somit durch rasche Inversion mit recht niedriger Inversionsbar-

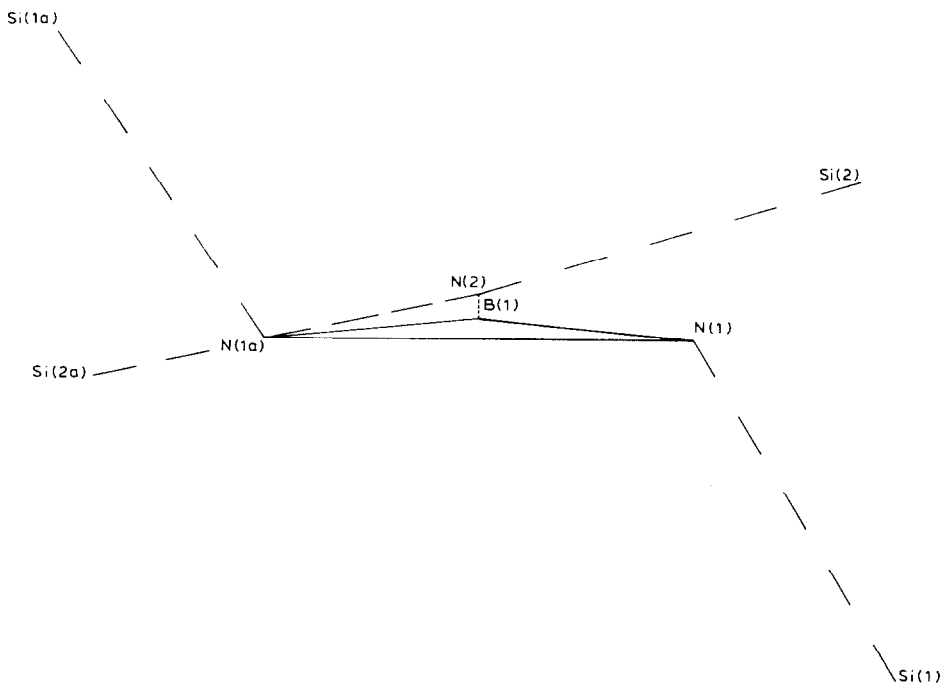


Fig. 2. Seitenansicht von Molekül IV.

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND ISOTROPE THERMALPARAMETER ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x	y	z	U^a
Si(1)	6060(1)	-1604(1)	981(1)	22(1)
Si(2)	2949(1)	191(1)	929(1)	27(1)
N(1)	5957(1)	-131(1)	1271(1)	23(1)
N(2)	3632(1)	0	1667	24(1)
B(1)	4944(2)	0	1667	22(1)
C(1)	5259(2)	-1908(2)	164(1)	32(1)
C(2)	7994(2)	-1085(2)	910(1)	31(1)
C(3)	5087(2)	-3327(2)	1464(1)	30(1)
C(4)	3506(2)	-3770(2)	1558(1)	48(1)
C(5)	5167(2)	-4529(2)	1102(1)	46(1)
C(6)	5793(2)	-3165(2)	2122(1)	47(1)
C(7)	2057(2)	1291(2)	1033(1)	40(1)
C(8)	1629(2)	-1619(2)	609(1)	43(1)
C(9)	4438(2)	1187(2)	349(1)	39(1)

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

TABELLE 2

BINDUNGSLÄNGEN (pm)

Si(1)-N(1)	174.6(2)	Si(1)-C(1)	186.7(1)
Si(1)-C(2)	186.3(2)	Si(1)-C(3)	189.5(1)
Si(2)-N(2)	176.4(1)	Si(2)-C(7)	186.4(3)
Si(2)-C(8)	186.1(2)	Si(2)-C(9)	185.9(2)
N(1)-B(1)	142.6(2)	N(1)-N(1a)	167.3(2)
N(2)-B(1)	140.6(3)	N(2)-Si(2a)	176.4(1)
B(1)-N(1a)	142.6(2)	C(3)-C(4)	152.6(3)
C(3)-C(5)	153.4(3)	C(3)-C(6)	153.8(2)

riere am Stickstoff hervorgerufen. Die Röntgenstrukturanalyse von IV (Fig. 1) zeigt in Übereinstimmung mit Rechnungen von Budzelaar und von Ragué Schleyer [7] eine planare NBN_2 -Anordnung mit exocyclischer $\text{NB}-\pi$ -Bindung. Jedoch sind die

TABELLE 3

BINDUNGSWINKEL ($^\circ$)

N(1)-Si(1)-C(1)	104.2(1)	N(1)-Si(1)-C(2)	108.8(1)
N(1)-Si(1)-C(3)	116.2(1)	C(1)-Si(1)-C(3)	109.8(1)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.8(1)	N(2)-Si(2)-C(7)	110.1(1)
N(2)-Si(2)-C(8)	109.7(1)	N(2)-Si(2)-C(9)	110.6(1)
Si(1)-N(1)-B(1)	133.3(1)	Si(1)-N(1)-N(1a)	117.3(1)
Si(2)-N(2)-Si(2a)	123.6(1)	B(1)-N(2)-Si(2a)	118.2(1)
N(1)-B(1)-N(2)	144.1(1)	N(1)-B(1)-N(1a)	71.8(1)
N(2)-B(1)-N(1a)	144.1(1)	Si(1)-C(3)-C(4)	110.9(1)
Si(1)-C(3)-C(5)	108.6(1)	Si(1)-C(3)-C(6)	111.6(1)
B(1)-N(1)-N(1a)	54.1(1)	Si(2)-N(2)-B(1)	118.2(1)

TABELLE 4

ANISOTROPE THERMALPARAMETER ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)^a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si(1)	20(1)	28(1)	18(1)	-4(1)	0(1)	13(1)
Si(2)	23(1)	34(1)	26(1)	-2(1)	-6(1)	15(1)
N(1)	23(1)	31(1)	16(1)	-6(1)	-3(1)	16(1)
N(2)	23(1)	31(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	16(1)
B(1)	22(1)	26(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	13(1)
C(1)	36(1)	40(1)	22(1)	-7(1)	-4(1)	20(1)
C(2)	25(1)	41(1)	32(1)	-3(1)	3(1)	19(1)
C(3)	32(1)	29(1)	28(1)	1(1)	5(1)	14(1)
C(4)	35(1)	41(1)	62(1)	9(1)	17(1)	15(1)
C(5)	58(1)	35(1)	50(1)	-2(1)	8(1)	26(1)
C(6)	60(1)	44(1)	31(1)	11(1)	2(1)	23(1)
C(7)	34(1)	43(1)	49(1)	5(1)	-3(1)	24(1)
C(8)	41(1)	45(1)	38(1)	-12(1)	-15(1)	18(1)
C(9)	37(1)	54(1)	27(1)	6(1)	-1(1)	23(1)

^a Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}$.

gefundenen Bindungslängen generell grösser als die berechneten. Besonders auffallend ist der Unterschied des N–N-Bindungsabstandes, der mit 167.3 um 8.4 pm grösser ist als der errechnete.

TABELLE 5

H-ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND ISOTROPE THERMALPARAMETER ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

Atom	x	y	z	U
H(1a)	5346	-2654	-49	37
H(1b)	5797	-1019	-66	37
H(1c)	4263	-2166	180	37
H(2a)	8057	-1814	669	39
H(2b)	8377	-1026	1330	39
H(2c)	8538	-172	698	39
H(4a)	3410	-3066	1804	60
H(4b)	3066	-4670	1784	60
H(4c)	3038	-3897	1153	60
H(5a)	4674	-4677	702	58
H(5b)	4721	-5410	1343	58
H(5c)	6158	-4240	1024	58
H(6a)	5724	-2438	2361	58
H(6b)	6784	-2919	2093	58
H(6c)	5248	-4079	2332	58
H(7a)	1706	1396	627	51
H(7b)	2761	2223	1191	51
H(7c)	1270	846	1330	51
H(8a)	1402	-1434	188	52
H(8b)	771	-2057	865	52
H(8c)	2013	-2257	580	52
H(9a)	4012	1258	-43	49
H(9b)	4943	672	274	49
H(9c)	5101	2137	504	49

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in trockenem Inertgas ausgeführt. Massenspektren: CH 5-Spektrometer, Varian MAT; NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und AM 250-Kernresonanzgeräte. Die Spektren wurden von 30%igen Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ aufgenommen. Interne Standards waren TMS und C_6F_6 ; externe Standards waren $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und CH_3NO_2 . Zur Molmassenbestimmung wurden Feldionisations-Massenspektren herangezogen.

Darstellung von I und II

0.05 mol $(\text{Me}_3\text{CMe}_2\text{SiNH})_2$ in 100 ml n-Hexan werden bei Raumtemperatur mit 0.05 mol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15%ig in n-Hexan) lithiiert. Anschliessend wird das Lithiumsalz mit 0.05 mol $\text{F}_2\text{BN}(\text{R})\text{SiMe}_3$ in 50 ml n-Hexan ungesetzt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt von LiF getrennt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

I. $\text{C}_{19}\text{H}_{49}\text{BFN}_3\text{Si}_3$ (433.7). Ausb. 16.8 g (78%); Kp. $102^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 433 M^+$; ^1H -NMR: δ 0.2–0.1 SiMe_2 , 0.26 SiMe_3 , 0.91 CMe_3 , 0.94 CMe_3 , 1.33 NCMe_3 ; ^{19}F -NMR: δ 76.5; ^{13}C -NMR: δ -3.6 SiC_2 , -2.8 SiC_2 , 5.7 SiC_3 , 17.5 SiCC_3 , 19.8 SiCC_3 , 26.7 SiCC_3 , 28.4 SiCC_3 , 33.5 NCC_3 , 54.1 NCC_3 ; ^{29}Si -NMR: δ -1.09 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 1.2 Hz), 10.44 SiNB , 10.66 SiNNB .

II. $\text{C}_{18}\text{H}_{49}\text{BFN}_3\text{Si}_4$ (449.8). Ausb. 16.9 g (75%); Kp. $97^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 449 M^+$; ^1H -NMR: δ 0.16 SiMe_2 , 0.20 $(\text{SiMe}_3)_2$, 0.22 SiMe_2 , 0.94 CMe_3 , 0.97 CMe_3 , 2.33 NH .

1,2-Diaza-3-boracyclopropane III und IV

0.05 mol I bzw. II in 100 ml n-Hexan werden auf -30°C gekühlt und innerhalb von 2 h mit der äquimolaren Menge t- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15%ig in n-Pentan) versetzt. Anschliessend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, vom LiF getrennt, III destillativ und IV durch Umkristallisation aus n-Hexan gereinigt.

III. $\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{Si}_3$ (413.7). Ausb. 5.2 g (24%); Kp. $110^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 413 M^+$; ^1H -NMR: δ 0.2 SiMe_2 , 0.26 SiMe_3 , 0.94 SiCMe_3 , 1.32 NCMe_3 ; ^{13}C -NMR: δ -1.98 SiC_2 , 5.74 SiC_3 , 20.0 SiCC_3 , 27.9 SiCC_3 , 33.4 NCC_3 ; ^{29}Si -NMR: δ 7.9 SiMe_3 , 11.2 $\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$. Gef.: C, 54.89, H, 11.51 $\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{Si}_3$ ber.: C, 55.17; H, 11.70%.

IV. $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{Si}_4$ (429.8). Ausb. 16.8 g (78%); Schmp. 69°C ; MS: $m/z = 429 M^+$; ^1H -NMR: δ 0.10 SiMe_2 , 0.26 SiMe_3 , 0.97 SiCMe_3 ; ^{11}B -NMR: δ 27.2; ^{13}C -NMR: δ -3.34 SiC_2 , 3.24 SiC_3 , 19.72 SiCC_3 , 27.26 SiCC_3 ; ^{14}N -NMR: δ -329; ^{29}Si -NMR: 7.25, 12.88. Gef.: C, 50.19; H, 11.03. $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{Si}_4$ ber.: C, 50.31; H, 11.26%.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 S.M. van der Kerk, P.H.M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G.J.M. van der Kerk und P. von Ragué Schleyer; *Angew. Chem.*, 95 (1983) 61; H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 895; C. Habben und A. Meller, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2531.

- 2 R. Wehrmann, H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 369; R. Wehrmann, Chr. Pues, H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 372; M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 371.
- 3 W. Baudler, A. Marx und J. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 355.
- 4 F. Dirschl, H. Nöth und W. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1533.
- 5 U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 807.
- 6 H. Nöth und W. Winterstein, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2469.
- 7 P.H.M. Budzelaar und P. von Ragué Schleyer, *Organometallics*, im Druck.