

Journal of Organometallic Chemistry, 385 (1990) 1–11
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20540

Hydro(trisyl)borane (Me₃Si)₃CBHX und -borate M[H₃BC(SiMe₃)₃]_x

Peter Paetzold ^{*}, Laurence Geret,

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)

und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie, Universität - Gesamthochschule Essen, Universitätsstr. 5-7, D-4300 Essen (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. September 1989)

Abstract

Dimethoxy(trisyl)borane A₃CB(OMe)₂ (**1a**: "trisyl" = A₃C; A = Me₃Si) can be hydridated to the borate (Et₂O)₂LiH₃BCA₃ (**2a**) by the action of LiAlH₄ in ether. Hydro(trisyl)boranes A₃C–BH(OR) (**3a–d**; R = Me, Et, i-Pr, H) are formed from **2a** with ROH by oxidative removal of two H-atoms. The removal of only one H-atom from **2a** can be achieved with either Me₃NHCl or I₂, yielding bis(trisyl)diborane(6) (A₃CBH₂)₂ (**4**; space group *P* $\bar{1}$; molecular symmetry C_i), which forms the adduct A₃CBH₂·PMe₃ (**5**) with PMe₃. Starting from **2a**, the borates (tmeda)LiH₃BCA₃ (**2b**) and ClZr(H₃BCA₃)₃·0.5Et₂O (**2c**; space group *P*2₁/*c*) can be prepared by the reaction with tmeda and ZrCl₄, respectively; the trisylborate groups are bonded to the Zr atom via H₃-triple bridges.

Zusammenfassung

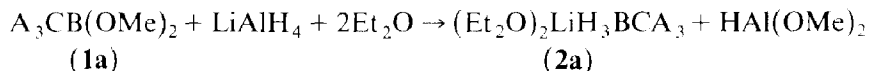
Dimethoxy(trisyl)boran A₃CB(OMe)₂ (**1a**: "Trisyl" = A₃C; A = Me₃Si) lässt sich mit LiAlH₄ in Ether in das Borat (Et₂O)₂LiH₃BCA₃ (**2a**) überführen. Die oxidative Abspaltung zweier H-Atome aus **2a** mit ROH ergibt die Hydro(trisyl)borane A₃CBH(OR) (**3a–d**; R = Me, Et, i-Pr, H). Spaltet man mit Hilfe von Me₃NHCl oder I₂ nur ein H-Atom aus **2a** ab, so erhält man das in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ kristallisierende Bis(trisyl)diboran(6) (A₃CBH₂)₂ (**4**; Punktgruppe C_i), das mit PMe₃ das Addukt A₃CBH₂·PMe₃ (**5**) bildet. Von **2a** aus kann man mit tmeda zu (tmeda)LiH₃BCA₃ (**2b**) und mit ZrCl₄ zu ClZr(H₃BCA₃)₃·0.5Et₂O (**2c**; Raumgruppe *P*2₁/*c*) gelangen; die Trisylborat-Gruppen sind in **2c** über je 3 H-Brücken an Zr gebunden.

Einleitung

Der Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest ("Trisyl"-Rest) A_3C ($A = Me_3Si$) gilt als besonders sperrig. Nachdem ein bequemer Zugang zu Trisyllithium gefunden worden war [1], haben vor allem Eaborn et al. den Trisyl-Rest an mehrere Metalle und Halbmetalle und insbesondere an Bor gebunden. Trisylborane vom Typ A_3CBX_2 ($X = F, Cl, OH, OMe, 1/2 o-O_2C_6H_4, Me, Ph$) [2-7] sind auf mehreren Wegen ebenso zugänglich wie Trisylborane vom Typ A_3CBXX' ($X/X' = F/OH, F/O(CH_2)_4CA_3, F/NiPr_2, F/N[CHMe(CH_2)_3CHMe-], F/NA_2, F^tBu, OH/O(CH_2)_4CA_3, OMe/Me, O(CH_2)_4CA_3/Ph$) [2,4,5,7-10]. Die Sperrigkeit des Trisylrests macht das Trisyliminoboran $A_3CB\equiv N^tBu$ zum stabilsten Vertreter seiner Klasse [4,5], und von Trisylboranen geht man aus, wenn man die Bis(trimethylsilyl)methylenborane $A_2C=BX$ herstellen will, in denen zwei Silylgruppen die BC-Doppelbindung stabilisieren [7,9,10]. Ebenso gut zugänglich wie die Trisylborane sind die Tris[dimethyl(phenyl)silyl]methylborane A'_3CBXX' ($A' = Me_2PhSi; X/X' = F/F, OH/OH, o-O_2C_6H_4, F/OH, F/OMe$) [6,11]. Die Lithium-trisylborate $Li[X_3BCA_3]$ ($X = H, MeO$) [2,6] und $Li[H_3BCA'_3]$ [6] kristallisieren mit basischen Lösungsmittel-Molekülen wie Et_2O, thf ; die Röntgenstrukturanalyse von $(thf)_3LiH_3B(CA'_3)$ zeigt, dass Li und B über drei brückenständige H-Atome verknüpft sind [12]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Herstellung einiger monomerer Hydro(trisyl)borane $A_3CBH(OR)$, von dimerem Dihydro(trisyl)boran $(A_3CBH_2)_2$ und von Hydro(trisyl)boraten $M[H_3BCA_3]_x$.

Ergebnisse und Diskussion

Das bekannte Dimethoxy(trisyl)boran [2,6,7] haben wir mit $LiAlH_4$ in Ether in das Borat **2a** übergeführt.

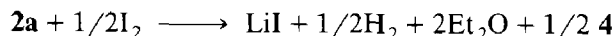
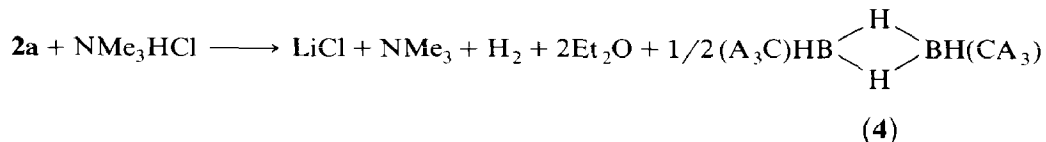


Der umgekehrte Weg von dem mit **2a** verwandten $(thf)_nLiH_3BCA_3$ zu **1a** mit Hilfe von MeOH ist wohlbekannt [2]; dabei war $(thf)_nLiH_3BCA_3$ ebenfalls mit $LiAlH_4$ entweder aus $A_3CBF[O(CH_2)_4CA_3]$ [2] oder aus A_3CBCl_2 [6] erhalten worden. Wir haben **2a** nicht mit der dreifachen Menge MeOH [2], sondern mit der doppelten umgesetzt, so dass eine der drei BH-Bindungen von **2a** erhalten blieb und das Produkt **3a** entstand. Musste diese Reaktion, um die Bildung von **1a** hintanzuhalten, bei $0^\circ C$ durchgeführt werden, so kann man die analoge Reaktion mit EtOH bei Raumtemperatur vornehmen, und der Alkohol i-PrOH schliesslich ist so sperrig, dass man bei Raumtemperatur auch einen Überschuss einsetzen kann, ohne die Aufspaltung der letzten BH-Bindung zu $A_3CB(O-i-Pr)_2$ befürchten zu müssen; diese vollständige oxidative Dehydrierung setzt mit Isopropylalkohol allerdings bei $40^\circ C$ sehr wohl ein. Ebenso wie ein Alkohol setzt sich auch Wasser in stöchiometrischer Menge mit **2a** um.

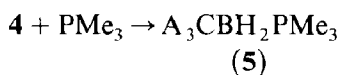


	R
3a	Me
b	Et
c	iPr
d	H

Will man nur ein hydridisches H-Atom von **2a** oxidativ entfernen, so gelingt dies mit der schwachen Säure Trimethylammonium-chlorid, die in Suspension in Pentan für gebührende kinetische Kontrolle der Zweiphasenreaktion sorgt. Denselben Erfolg hat man, wenn man **2a** mit Iod in Pentan-Suspension oxidiert. Das erhaltene Produkt **4**, Bis(trisyl)diboran(6), wurde gleichzeitig und unabhängig auf einem anderen Wege hergestellt, strukturanalytisch vermessen und veröffentlicht [13].



Trotz des sperrigen Trisylrests kann das als Zwischenprodukt vermutete Trisylboran A_3CBH_2 den Elektronenbedarf des Bors nur durch Dimerisierung zu **4** decken, ganz im Gegensatz zu den Alkoxy(trisyl)boranen **3a–d** mit ihrer $\text{BO}-\pi$ -Wechselwirkung. Bei der Bildung von **4** mit NMe_3HCl mag sich das Addukt $\text{Me}_3\text{NBH}_2(\text{CA}_3)$ gebildet haben; im Vakuum gedocht wird die harte Base NMe_3 hieraus abgespalten. Anders verhält sich die weiche Base PMe_3 , die sich in stöchiometrischer Menge mit der erwartungsgemäss weichen Base **4** zum stabilen 1:1-Addukt **5** umsetzt. Die Stabilität von **5** im Vergleich zum Addukt von **4** mit NMe_3 mag jedoch auch sterische Ursachen haben: Das grössere P-Atom hält seine Methyl-Liganden vom Trisylrest weiter weg als das kleinere N-Atom.



Die Verbindung **4** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe. Die Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel sowie Angaben zur Strukturbestimmung finden sich in den Tabellen 1–4. Das Molekül **4**, Punktgruppe C_i , ist ähnlich wie die Stammverbindung, Diboran(6), aufgebaut (Fig. 1). Die quadratischplanare zentrale Baueinheit BH_2B von B_2H_6 mit dem BH_ν -Abstand von 124 pm [14] ist im Molekül **4** zum Parallelogramm mit Abständen von 120 und 128 pm verzerrt mit dem spitzen Winkel von 85° am Bor und dem stumpfen Winkel von 95° am Wasserstoff. Durch diese Verzerrung verlängert sich der BB -Abstand von 176 pm in B_2H_6 auf 184 pm in **4**, das ist derselbe Wert, der sich für das vergleichbare $\text{Me}_2\text{BH}_2\text{BMe}_2$ aus einer Elektronenbeugungsmessung ergeben hat [15]. Erwartungsgemäss stehen die Trisylgruppen in *trans*-Stellung zueinander. Der Winkel CBH_ν von **4** ist mit 127° derselbe wie der entsprechende Winkel $\text{H}_\nu\text{BH}_\nu$ in B_2H_6 . Die Struktur des Trisylrests unterscheidet sich von der anderer Bor-gebundener Trisylreste wie in A_3CBPh_2 [3], $\text{A}_3\text{CB}(\text{Ph})[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CA}_3]$ [8] oder $[\text{A}_3\text{CB}(\text{OH})_2]_2$ [6] im Prinzip nicht.

Erwartungsgemäss lassen sich die beiden Ether-Moleküle von **2a** leicht durch ein Molekül des zweizähligen Liganden Tetramethylethylendiamin (*tmeda*) ersetzen. Im dabei erhaltenen Trisylborat **2b** liegen vermutlich ebenso wie in **2a** Hydrid-Brücken zwischen Li und B vor, und zwar sind alle drei H-Atome des Borat-Rests an Li gebunden, wenn man unterstellt, dass derselbe Strukturtyp vorliegt wie in der röntgenstrukturanalytisch gesicherten, ähnlichen Verbindung $(\text{thf})_3\text{LiH}_3\text{BCA}'_3$ [12].

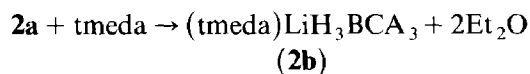


Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$)^a und Isotrope Thermalparameter^b ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2c** und **4**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
2c									
Zr	2615(1)	4341(1)	3460(1)	16(1)	C(7b')	-43(7)	4470(14)	1804(11)	51(1)
Cl	2586(1)	3240(1)	4542(1)	29(1)	C(7c')	603(7)	3889(15)	3385(10)	51(1)
B(1)	2694(2)	6031(4)	4010(3)	17(1)	Si(8)	887(1)	2696(2)	2474(2)	39(1)
B(2)	3392(2)	3737(4)	3105(3)	16(1)	C(8a)	305(3)	1936(6)	1800(4)	58(1)
B(3)	1782(2)	3971(4)	2558(3)	20(2)	C(8b)	1400(5)	1605(11)	2904(7)	58(1)
C(1)	2774(2)	7161(3)	4401(3)	20(1)	C(8c)	643(5)	3260(11)	3343(7)	58(1)
C(2)	3898(2)	3261(3)	2849(3)	18(1)	Si(8')	1087(2)	2226(3)	2134(2)	39(1)
C(3)	1197(2)	3721(4)	1990(3)	24(1)	C(8b')	1436(7)	1442(15)	1500(11)	58(1)
Si(1)	2196(1)	8065(1)	3893(1)	29(1)	C(8c')	1358(8)	1813(16)	3175(11)	58(1)
C(1a)	2008(2)	7874(5)	2800(3)	39(2)	Si(9)	1284(1)	3261(2)	986(2)	39(1)
C(1b)	1551(2)	7816(5)	4201(3)	43(2)	C(9a)	1827(3)	3940(6)	696(4)	53(1)
C(1c)	2365(3)	9498(4)	4087(4)	40(2)	C(9b)	625(6)	3282(10)	207(9)	53(1)
Si(2)	3459(1)	7691(1)	4299(1)	21(1)	C(9c)	1473(5)	1789(9)	1021(7)	53(1)
C(2a)	3424(2)	8162(4)	3282(3)	31(2)	Si(9')	1155(2)	4127(3)	1003(2)	39(1)
C(2b)	3733(2)	8794(4)	4999(3)	31(2)	C(9b')	1060(8)	5589(14)	842(11)	53(1)
C(2c)	3986(2)	6637(4)	4474(3)	28(2)	C(9c')	561(9)	3622(15)	230(13)	53(1)
Si(3)	2786(1)	6932(1)	5472(1)	25(1)	O	0	0	0	143(9)
					O'	131(8)	9705(15)	360(9)	45(5)
					C(1)Et	576(7)	9226(12)	266(9)	50(5)

C(3a)	2677(2)	8180(4)	5984(3)	34(2)	C(2)(Et)	681(10)	8808(18)	605(29)	222(25)
C(3b)	2252(3)	5964(5)	5560(3)	40(2)	4				
C(3c)	3442(2)	6342(4)	6058(3)	34(2)					
Si(4)	4197(1)	2222(1)	3618(1)	20(1)					
C(4a)	4221(2)	2685(4)	4632(3)	30(2)		B	4882(7)	4878(6)	4167(5)
C(4b)	3776(2)	998(4)	3487(3)	35(2)	C	3533(6)	3419(6)	3070(4)	17(2)
C(4c)	4898(2)	1809(4)	3596(3)	31(2)	Si(1)	2024(2)	1707(2)	3577(1)	21(1)
Si(5)	3622(1)	2652(1)	1844(1)	20(1)	C(1a)	496(7)	2371(7)	4267(5)	30(2)
C(5a)	4098(2)	1669(4)	1579(3)	30(2)	C(1b)	127(7)	892(6)	4759(5)	29(2)
C(5b)	3468(2)	3689(4)	1061(3)	28(2)	C(1c)	728(7)	-126(6)	2259(5)	33(2)
C(5c)	2964(2)	1954(4)	1769(3)	30(2)	Si(2)	4764(2)	2609(2)	2111(1)	21(1)
Si(6)	4414(1)	4347(1)	2841(1)	19(1)	C(2a)	5457(8)	1037(7)	2718(6)	35(2)
C(6a)	4058(2)	5592(4)	2423(3)	28(2)	C(2b)	6783(7)	4273(7)	2118(5)	33(2)
C(6b)	4844(2)	4685(4)	3846(3)	28(2)	C(2c)	3569(8)	1617(7)	461(5)	33(2)
C(6c)	4911(2)	3981(4)	2252(3)	30(2)	Si(3)	2366(2)	4562(2)	2211(1)	19(1)
Si(7)	797(1)	5015(2)	1841(2)	39(1)	C(3a)	3694(7)	5927(7)	1387(5)	31(2)
C(7a)	932(3)	5802(5)	2762(4)	51(1)	C(3b)	1818(7)	6000(6)	3291(5)	27(2)
C(7b)	17(5)	4800(10)	1521(7)	51(1)	C(3c)	362(7)	3170(7)	1047(5)	29(2)
C(7c)	993(5)	5953(19)	1131(7)	51(1)	H _b	5668(63)	4511(61)	4911(49)	20
Si(7')	683(2)	4436(3)	2456(3)	39(1)	H _t	5708(62)	5975(61)	3998(40)	20

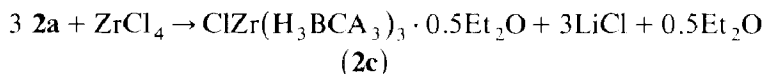
^a Die Paare gestrichelter und ungestrichelter Symbole bezeichnen die mit jeweils halber Besetzung berechneten fehlgeordneten Atome. ^b Die äquivalenten isotropen U_{eq} -Werte sind bei fehlgeordneten Atomen als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors berechnet, ebenso das fehlgeordnete O-Atom im Ursprung.

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (pm) von **2c** und **4**

2c		Si(2)–C(2c)	185.9(5)	Si(9)–C(9b)	187.0(13)
		Si(3)–C(3a)	188.0(6)	Si(9)–C(9c)	192.8(12)
Zr–Cl	238.5(1)	Si(3)–C(3b)	186.3(7)	Si(9')–C(9a)	192.7(9)
Zr–B(1)	234.4(5)	Si(3)–C(3c)	187.5(5)	Si(9')–C(9b')	188.5(19)
Zr–B(2)	234.2(5)	Si(4)–C(4a)	187.1(5)	Si(9')–C(9c')	186.7(20)
Zr–B(3)	234.0(5)	Si(4)–C(4b)	186.6(6)		
B(1)–C(1)	158.3(7)	Si(4)–C(4c)	186.2(6)		
B(2)–C(2)	158.2(7)	Si(5)–C(5a)	187.6(6)	4	
B(3)–C(3)	159.5(6)	Si(5)–C(5b)	187.7(5)		
C(1)–Si(1)	189.7(4)	Si(5)–C(5c)	186.2(6)	B ··· B̄	183.9(11)
C(1)–Si(2)	191.0(5)	Si(6)–C(6a)	187.5(5)	B–C	159.3(6)
C(1)–Si(3)	190.6(5)	Si(6)–C(6b)	187.9(5)	B–H _i	107.8(51)
C(2)–Si(4)	190.5(4)	Si(6)–C(6c)	188.4(6)	B–H _b	120.0(58)
C(2)–Si(5)	189.8(4)	Si(7)–C(7a)	186.6(7)	B–H̄ _b	128.5(60)
C(2)–Si(6)	190.3(5)	Si(7)–C(7b)	192.9(12)	C–Si(1)	191.0(5)
C(3)–Si(7)	191.3(5)	Si(7)–C(7c)	188.5(13)	C–Si(2)	188.4(6)
C(3)–Si(7')	193.4(7)	Si(7')–C(7a)	187.9(8)	C–Si(3)	191.9(6)
C(3)–Si(8)	184.1(6)	Si(7')–C(7b')	190.5(17)	Si(1)–C(1a)	187.0(7)
C(3)–Si(8')	194.6(6)	Si(7')–C(7c')	184.0(20)	Si(1)–C(1b)	189.2(7)
C(3)–Si(9)	193.1(6)	Si(8)–C(8a)	190.4(7)	Si(1)–C(1c)	187.9(5)
C(3)–Si(9')	179.4(7)	Si(8)–C(8b)	191.7(13)	Si(2)–C(2a)	187.9(8)
Si(1)–C(1a)	188.0(5)	Si(8)–C(8c)	193.4(14)	Si(2)–C(2b)	189.1(6)
Si(1)–C(1b)	187.5(7)	Si(8')–C(8a)	195.1(8)	Si(2)–C(2c)	187.5(5)
Si(1)–C(1c)	188.2(5)	Si(8')–C(8b')	187.9(21)	Si(3)–C(3a)	188.7(6)
Si(2)–C(2a)	187.5(5)	Si(8')–C(8c')	186.3(19)	Si(3)–C(3b)	186.2(7)
Si(2)–C(2b)	188.0(5)	Si(9)–C(9a)	180.4(8)	Si(3)–C(3c)	187.6(5)

Unter den Tetrahydroboraten $M(\text{BH}_4)_x$ sind es unter anderem die Beispiele $M(\text{BH}_4)_4$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$), für die eine H-Dreifachbrücke zwischen dem M- und jedem B-Atom im Kristall und in der Gasphase gesichert ist [16–19]. Um festzustellen, ob sich der Trisylborat-Rest von Li auf Zr übertragen lässt, haben wir ZrCl_4 mit der vierfachen Menge an **2a** umgesetzt, dabei aber nur drei Cl-Atome durch den sperrigen H_3BCA_3 -Rest ersetzen können.



Das Produkt **2c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen **2c** und 2 Molekülen Et_2O pro Zelle. Die beiden Ether-Moleküle mit ihren fehlgeordneten Positionen (O und O' in Tab. 1) stehen mit den Molekülen **2c** in keinem erkennbar bindenden Zusammenhang. Die Silylgruppen eines der drei Trisyl-Reste werden in zwei gleich besetzten Lagen gefunden (Si(7)/Si(7'), Si(8)/Si(8'), Si(9)/Si(9')) in Tab. 1, ebenso je zwei C-Atome jeder dieser drei Silylgruppen). Die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 und 3, andere Daten zur Strukturanalyse in Tab. 4 angegeben. Die Molekülstruktur (Fig. 2, ohne Et_2O) zeichnet sich erwartungsgemäss durch dreifach verbrückte Trisylborat-Gruppen aus. Die drei Zr–B-Abstände betragen, wie bei $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ [16] auch, 234 pm, aber die drei Dreierketten Zr–B–C sind im Gegensatz zu den vier entsprechenden Dreierketten Zr–B–H nicht streng linear angeordnet, vielmehr liegen die Winkel

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **2c** und **4**

2c		4	
Cl–Zr–B(1)	102.8(1)	H _b –B–H _b	84.6(44)
Cl–Zr–B(2)	102.8(1)	H _b –B–H _t	108.1(36)
Cl–Zr–B(3)	102.7(1)	H _b –B–H _t	101.2(38)
B(1)–Zr–B(2)	115.0(2)	B–H _b –B	95.4(44)
B(1)–Zr–B(3)	115.6(2)	H _t –B–B	109.8(26)
B(2)–Zr–B(3)	115.1(2)	H _b –B–B	44.1(30)
Zr–B(1)–C(1)	177.5(3)	H _b –B–B	40.5(26)
Zr–B(2)–C(2)	176.4(3)	H _t –B–C(1)	121.7(26)
Zr–B(3)–C(3)	176.3(4)	H _b –B–C(1)	117.4(22)
B(1)–C(1)–Si(1)	110.2(3)	H _b –B–C(1)	116.9(20)
B(1)–C(1)–Si(2)	107.3(3)	Si(1)–C(1)–B	114.9(4)
B(1)–C(1)–Si(3)	105.2(3)	Si(2)–C(1)–B	106.1(3)
Si(1)–C(1)–Si(2)	110.6(2)	Si(3)–C(1)–B	101.7(3)
Si(1)–C(1)–Si(3)	112.1(3)	Si(1)–C(1)–Si(2)	111.4(3)
Si(2)–C(1)–Si(3)	111.3(2)	Si(1)–C(1)–Si(3)	111.2(2)
B(2)–C(2)–Si(4)	105.3(3)	Si(2)–C(1)–Si(3)	111.1(3)
B(2)–C(2)–Si(5)	107.0(3)	C(1)–Si(1)–C(1a)	112.7(3)
B(2)–C(2)–Si(6)	109.4(3)	C(1)–Si(1)–C(1b)	113.2(2)
Si(4)–C(2)–Si(5)	111.6(2)	C(1)–Si(1)–C(1c)	112.3(2)
Si(4)–C(2)–Si(6)	111.0(2)	C(1a)–Si(1)–C(1b)	106.5(3)
Si(5)–C(2)–Si(6)	112.2(2)	C(1a)–Si(1)–C(1c)	106.0(3)
B(3)–C(3)–Si(7)	106.9(3)	C(1b)–Si(1)–C(1c)	105.5(3)
B(3)–C(3)–Si(8)	106.6(3)	C(1)–Si(2)–C(2a)	112.4(3)
B(3)–C(3)–Si(9)	109.4(4)	C(1)–Si(2)–C(2b)	112.1(2)
B(3)–C(3)–Si(7')	104.9(3)	C(1)–Si(2)–C(2c)	113.5(3)
B(3)–C(3)–Si(8')	104.6(3)	C(2a)–Si(2)–C(2b)	104.3(3)
B(3)–C(3)–Si(9')	111.7(4)	C(2a)–Si(2)–C(2c)	106.5(3)
Si(7)–C(3)–Si(8)	113.5(3)	C(2b)–Si(2)–C(2c)	107.4(3)
Si(7)–C(3)–Si(9)	108.3(3)	C(1)–Si(3)–C(3a)	112.6(3)
Si(8)–C(3)–Si(9)	112.0(3)	C(1)–Si(3)–C(3b)	111.6(3)
Si(7')–C(3)–Si(8')	105.5(3)	C(1)–Si(3)–C(3c)	113.8(2)
Si(7')–C(3)–Si(9')	113.5(3)	C(3a)–Si(3)–C(3b)	104.0(3)
Si(8')–C(3)–Si(9')	115.7(3)	C(3a)–Si(3)–C(3c)	107.4(3)
		C(3b)–Si(3)–C(3c)	106.9(3)

Zr–B(1)–C(1) bis Zr–B(3)–C(3) zwischen 176 und 178°. Ansonsten ergeben sich für den Aufbau jeder der drei Trisylbor-Gruppierungen keine auffälligen Besonderheiten. Insgesamt umhüllen die 27 Methylreste von **2c** mit ihren 81 H-Atomen das zentrale Zr-Atom kugelförmig mit Ausnahme der Stelle, an der Chlor an Zirconium gebunden ist, so dass sich hier ein Loch in der Kugeloberfläche befindet.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren (**1**, **2a**, **4**, **5** in CDCl₃; **2c**, **3a–d** in C₆D₆): Bruker WP80 (¹H, 80 MHz), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B, 32.08 Hz), Bruker WH 270 (¹³C, 67.88 MHz). Elementaranalysen mit Elemental Analyzer 1106 von Carlo Erba. Alle Substanzen müssen in wasser- und sauerstofffreien Medien gehandhabt werden.

Tabelle 4

Daten zur Röntgen-Strukturanalyse von **2c** und **4**

	2c	4
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (pm)	2531.8(3)	873.3(3)
b (pm)	1270.3(4)	889.7(3)
c (pm)	1766.1(2)	1139.9(4)
α (°)	90	99.74(3)
β (°)	104.84(1)	199.60(3)
γ (°)	90	109.20(3)
V (nm ³)	5.490(2)	0.7966(5)
Z	4	4
Dichte(ber.)(g/cm ³)	1.10	1.019
Kristallgrösse (mm ³)	0.34 × 0.27 × 0.21	0.26 × 0.21 × 0.17
Messtemperatur (K)	120	122
2 θ -Bereich (°)	3–50	3–45
Abtastungsbereich (°)	0.9	0.8
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	0.46	0.26
Unabhängige Reflexe	9648	2099
Beob. Reflexe, $F_o \geq 4\sigma(F)$	8472	1861
R -Wert	0.065	0.082
R_w -Wert	0.078	0.092
g in $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + gF_o^2$	0.00115	0.008
Parameterzahl	467	164
Max. Restelextr. dichte (e/nm ³)	218	932

Lithium-trihydro[tris(trimethylsilyl)methyl]borat-Diethylether(1/2) (2a)

Zu 6.0 g (158 mmol) LiAlH_4 in 150 ml Et_2O gibt man bei 0 °C tropfenweise eine Lösung von 15.2 g (50 mmol) Di(methoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran [7], rührt die Mischung 3 h bei Raumtemperatur, filtriert durch eine G3-Porzellanfritte, zieht

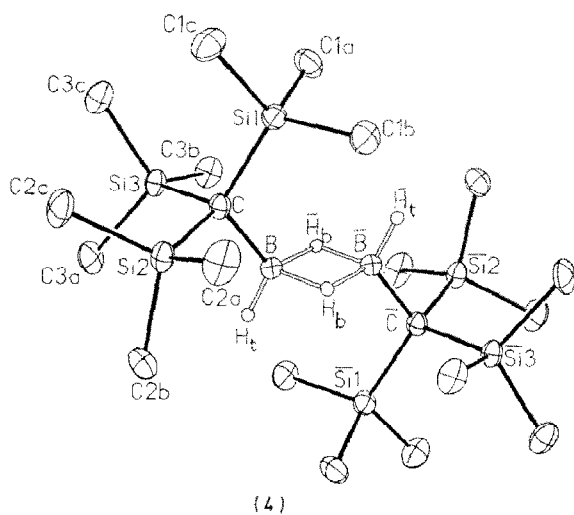


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls $(\text{A}_3\text{CBH}_2)_2$ im kristallinen **4** (Bor-gebundene H-Atome als schematische Kugeln; die teilweise eingefügten Atombezeichnungen symmetrieäquivalenter Atome sind mit einem Querstrich gekennzeichnet).

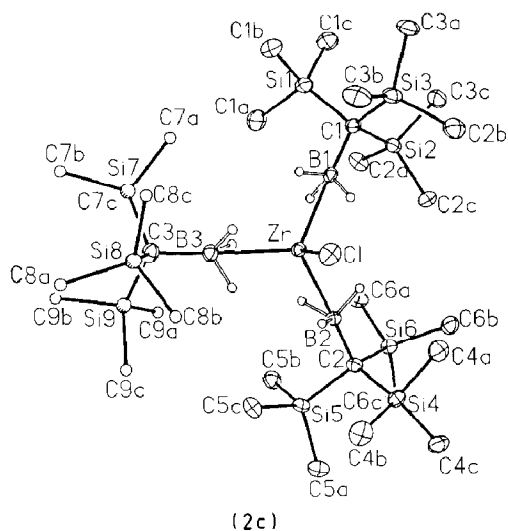


Fig. 2. ORTEP-Darstellung eines Moleküls $\text{ClZr}(\text{H}_3\text{BCA}_3)_3$ im kristallinen **2c** (Bor-gebundene H-Atome als schematische Kugeln; Et_2O , die fehlgeordneten Atome $\text{Si}(7')$, $\text{Si}(8')$, $\text{Si}(9')$ sowie die daran gebundenen Methylgruppen sind weggelassen; die isotrop gerechneten SiMe_3 -Gruppen sind als schematische Kugeln dargestellt).

alles Flüchtige im Vakuum ab, nimmt in 300 ml Pentan auf, filtriert erneut und nimmt wieder in Pentan auf. Bei 0°C kristallisieren 14.0 g (70%) **2a** in Form durchsichtiger Nadeln. Gef.: C, 53.99; H, 12.88. $\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{BLiO}_2\text{Si}_3$ (400.6) ber.: C, 53.97; H, 12.58%. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.26 (s); 1.26 (t); 3.63 (q) (27/12/8) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ -27.8 (q; $J(\text{BH})$ 78.1 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 2.8 (q); 14.6 (q); 66.0 (t) ppm. $\text{IR}(\text{CCl}_4)$: $\nu(\text{BH})$ 2110, 2180 cm^{-1} .

Lithium-trihydro[tris(trimethylsilyl)methyl]borat-Tetramethylethyldiamin(1 / 1) (2b)

2.0 g (5.0 mmol) **2a** und ein Überschuss von tmeda werden 3 h in 15 ml Hexan gerührt. Hexan und Diethylether werden im Vakuum entfernt. Aus 20 ml Hexan kristallisieren bei 0°C 1.7 g (92%) farbloses **2b**. Gef.: C, 51.76; H, 12.89; N, 7.51. $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{BLiN}_2\text{Si}_3$ (368.6) ber.: C, 52.14; H, 12.58; N, 7.60%. $^1\text{H-NMR}$ (thf- d_8): δ 0.00; 2.15; 2.30 (3s; 27/12/4) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (CCl_4): δ -29.5 (q; $J(\text{BH})$ 78.1 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (thf- d_8): δ 2.49 (q); 45.09 (q); 57.78 (t) ppm. $\text{IR}(\text{CCl}_4)$: $\nu(\text{BH})$ 2100, 2160 cm^{-1} .

Zirconium-chloridtris{trihydro[tris(trimethylsilyl)methyl]borat}Diethyl-ether(2 / 1) (2c)

In einer Lösung von 1.60 g (4.0 mmol) **2a** in 20 ml Pentan werden 0.23 g (1.0 mmol) ZrCl_4 suspendiert. Nach 3 h Rühren wird filtriert, eingengt und in 20 ml Et_2O aufgenommen. Bei -80°C kristallisieren 0.70 g (78%) **2c**. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.30 (s) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 6.9 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 3.42 (q) ppm. $\text{IR}(\text{KBr})$: $\nu(\text{BH})$ 2040, 2120, 2160 cm^{-1} .

Hydro(methoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (3a)

Zu 1.3 g (3.25 mmol) **2a** in 20 ml Et_2O tropft man bei 0°C 0.24 g (7.5 mmol) Methanol. Nach Beendigung der Entwicklung von H_2 wird im Vakuum eingengt, 15 ml Pentan zugegeben und der sich nicht lösende Feststoff filtriert. Aus dem

Filtrat kristallisieren bei -80°C 0.80 g (90%) **3a**. Gef.: C, 47.19; H, 11.48. $\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{BOSi}_3$ (274.4) ber.: C, 48.14; H, 11.39%. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.26; 3.45 (2s; 9/1) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 51.45 (d; $J(\text{BH})$ 125 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.12, 59.0 (2q) ppm.

(Ethoxy)hydro[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (3b)

Von 1.4 (3.5 mmol) **2a** und 0.32 g (6.96 mmol) Ethanol ausgehend, verfährt man wie bei **3a** und erhält 0.90 g (90%) **3b**. Gef.: C, 48.93; H, 11.56. $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{BOSi}_3$ (288.5) ber.: C, 49.97; H, 11.53%. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.27 (s); 1.00 (t); 3.77 (q) (27/3/2) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 49.9 (d; $J(\text{BH})$ 132.8 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.18 (q); 17.7 (q); 67.9 (t) ppm.

Hydro(isopropoxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (3c)

Zu 1.2 g (3.0 mmol) **2a** in 20 ml Et_2O gibt man einen Überschuss von 5 ml Isopropylalkohol. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. entsteht kein H_2 mehr. Man arbeitet wie bei **3a** auf und erhält 0.80 g (88%) **3c**. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.28 (s); 1.25 (d); 3.7–4.2 ppm (27/6/1). $^{11}\text{B-NMR}$: δ 48.9 (d; $J(\text{BH})$ 132.8 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 3.95 (q); 24.5 (q); 74.8 (d) ppm.

Hydro(hydroxy)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (3d)

Zu 3.8 g (9.5 mmol) **2a** in 5 ml Pentan gibt man mittels einer medizinischen Spritze 0.34 g (18.9 mmol) Wasser. Wenn sich kein H_2 mehr entwickelt, wird von LiOH filtriert. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand in 5 ml Et_2O wieder aufgenommen. Bei -80°C kristallisieren 1.8 g **3d** (73%). Gef.: C, 46.24; H, 11.63. $\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{BOSi}_3$ (260.4) ber.: C, 46.12; H, 11.22%. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.33; 4.08 (2s; 27.1) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 50.6 (d; $J(\text{BH})$ 140.6 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.94 (q) ppm. IR(Pentan): $\nu(\text{OH})$ 3681; $\nu(\text{BH})$ 2404.5 cm^{-1} .

1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diboran(6) (4)

Zu einer Suspension von 0.70 g (7.3 mmol) Trimethylammonium-chlorid in 20 ml Pentan werden bei 0°C 3.0 g (7.5 mmol) **2a** in 15 ml Pentan gegeben. Nach Beendigung der Entwicklung von H_2 wird alles Flüchtige im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Pentan digeriert und die Pentan-Lösung abfiltriert. Aus ihr kristallisieren bei -80°C 1.7 g (93%) **4** in Form durchsichtiger Plättchen. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man zu 1.9 g (4.7 mmol) **2a** in 20 ml Pentan bei Raumtemperatur 0.60 g (2.4 mmol) Iod gibt, über Nacht rührt und filtriert; aus dem Filtrat kristallisieren bei -80°C 1.1 g (95%) **4**. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.26 (s) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 21.9 (d; $J(\text{BH})$ 86 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.10 (q) ppm. IR(CCl_4): $\nu(\text{BH})$ 2340, 2480, 2540 cm^{-1} .

Trimethylphosphan-[Tris(trimethylsilyl)methyl]boran (5)

1.2 g (4.9 mmol) **4** und 0.38 g (5.0 mmol) Trimethylphosphan werden in 15 ml Pentan vereint. Bei -80°C kristallisieren 1.5 g (96%) **5**. Gef.: C, 48.59; H, 11.63. $\text{C}_{13}\text{H}_{38}\text{BPSi}_3$ (320.5) ber.: C, 48.72; H, 11.95%. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.32 (s), 0.74 (d) ppm (3/1). $^{11}\text{B-NMR}$: δ -21.6 (t; $J(\text{BH})$ 92 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.40 (q), 15.11 (d, q) ppm. IR(CCl_4): $\nu(\text{BH})$ 2304 cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse von **3c** und **4**

Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer. Mo- K_{α} -Strahlung; Graphit-Monochromator. Winkelabtastung nach Wyckoff. Keine Absorptions- und Extinktionskorrektur. Rechner: Micro VAX II. Programm: SHEXTL-Plus. Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Versetzungsfaktoren finden sich in Tab. 1, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. 2 und 3 und weitere Angaben zur Strukturbestimmung in Tab. 4 [20].

Literatur

- 1 M.A. Cook, C. Eaborn, A.E. Jukes und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 529.
- 2 C. Eaborn, M.N. El-Kheli, N. Retta und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 23.
- 3 C. Eaborn, M.N. El-Kheli, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 1.
- 4 M. Haase und U. Klingebiel, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 24 (1985) 324.
- 5 M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese und M. Polk, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1117.
- 6 S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, M.N. El-Kheli, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, M.E. Molla, J.D. Smith und J.A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989) 447.
- 7 R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper und R. Ziembinski, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1057.
- 8 C. Eaborn, N. Retta, J.D. Smith und P.B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 265.
- 9 R. Boese, P. Paetzold und A. Tapper, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1069.
- 10 A. Tapper, T. Schmitz und P. Paetzold, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 595.
- 11 J.L. Atwood, S.G. Bott, C. Eaborn, M.N. El-Kheli und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 23.
- 12 C. Eaborn, M.N. El-Kheli, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1673.
- 13 S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, K.K. Kundu, M.E. Molla und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, JOM20529.
- 14 D.S. Jones und W.N. Lipscomb, *J. Phys. Chem.*, 51 (1969) 3133.
- 15 B.L. Carroll und L.S. Bartell, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 219.
- 16 P.H. Bird und M.R. Churchill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1967) 403.
- 17 R.W. Broach, I.S. Chuang, T.J. Marks und T.J. Williams, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1081.
- 18 V.P. Spiridonow und G.I. Mamawa, *J. Struct. Chem. (U.S.S.R.)*, 10 (1969) 120.
- 19 V. Plato und K. Hedberg, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 590.
- 20 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320080 (**2c**) und CSD-320081 (**4**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.