

Journal of Organometallic Chemistry, 231 (1982) 191–203
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MONOMERE CARBIMINOBORANE

ULRICH SICKER, ANTON MELLER* und WALTER MARINGGELE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Dezember 1981)

Summary

A series of monomeric carbiminoboranes is obtained by treatment of isonitriles with organolithium compounds and subsequent treatment with amino-haloboranes. By an analogous reaction carbiminosilanes can be prepared, having a hydrogen atom in α -position to the imine group. Carbiminosilanes react with amino-haloboranes to give trimethylsilylenaminoboranes and in the case of 1-methyl-5-phenyl-2-trimethylsilyl-2-imidazoline cleavage of the Si—C bond occurs. The compounds are characterized analytically and spectroscopically (IR; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{29}Si ; MS).

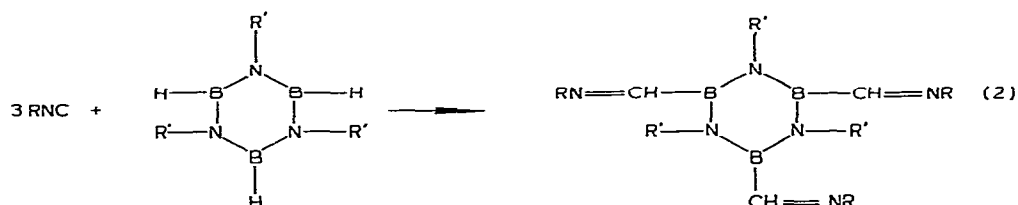
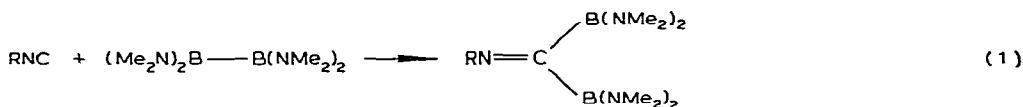
Zusammenfassung

Durch Reaktion von Isonitrilen mit Organolithiumverbindungen und anschließende Umsetzung mit Aminohalogenboranen wird eine Reihe monomere Carbiminoborane erhalten (I—XI). Auf einem analogen Reaktionsweg sind auch Carbiminosilane zugänglich, welche ein α -ständiges H-Atom zur Imingruppierung tragen (XII—XV). Carbiminosilane reagieren mit Aminohalogenboranen zu den Trimethylsilylenaminoboranen XXI—XXIII und im Falle von 1-Methyl-5-phenyl-2-trimethylsilyl-2-imidazolin unter Spaltung der Si—C-Bindung zu XXIV. Die dargestellten Verbindungen werden analytisch und spektroskopisch (IR; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{29}Si ; MS) charakterisiert.

Einleitung

Einschiebungsreaktionen mit Isonitrilen sind bisher mit Halogenboranen [1–5], Triorganylboranen [6–11] und Dialkyl-thioalkylboranen [12] durchgeführt worden. Die dabei erhaltenen Dimeren können als $\Delta^{3,6}$ -1,4-Diazonia-2,5-diborata-cyclohexadien, 1,4-Diaza-2,5-dibora-cyclohexan oder als 1,3-Diaza-2,5-dibora-cyclopentan vorliegen. Bei der Reaktion mit Dialkyl-thioalkylboran wird für das Dimere die Struktur eines 1-Sulfonia-4-azonia-2,6-dibora-cyclohexen(4)-sys-

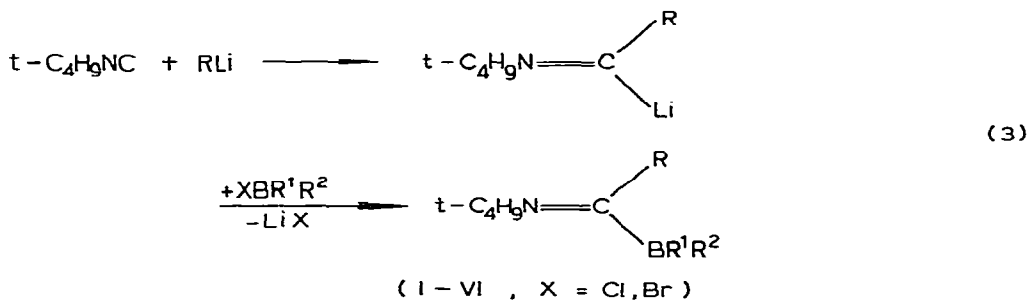
tems angegeben [12]. Während Carbiminosilane [13,14] in einigen Fällen bereits als monomere Verbindungen bekannt sind, wurden monomere Carbiminoborane bisher entweder bei der Synthese von Carbinolen als Zwischenstufen postuliert [15] oder durch Abfangreaktionen nachgewiesen [16–20]. Die einzigen bisher dargestellten monomeren Carbiminoborane wurden durch Einschlebung von Isonitrilen in die B–B-Bindung von Tetrakis-dimethylaminodiboran nach Gl. 1



bzw. durch Reaktion von Isonitrilen mit 1,3,5-Triorganylborazin nach Gl. 2 erhalten [21].

Ergebnisse

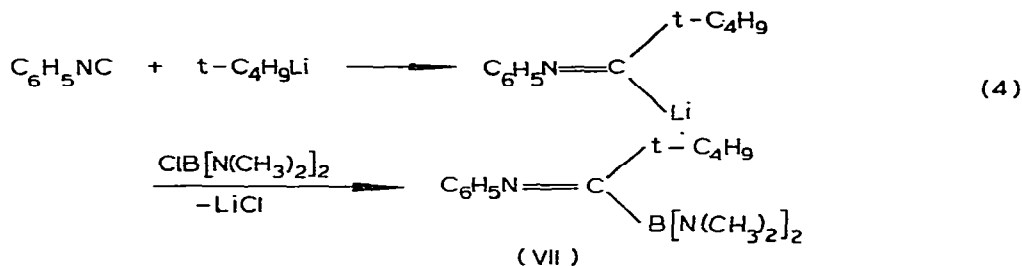
Zur Darstellung monomerer Carbiminoborane zeigte sich die 1,1-Addition von Alkylolithiumverbindungen an *t*-Butylisocyanid und anschließende Umsetzung mit substituierten Halogenboranen als besonders geeignet. Man erhält so nach Gl. 3 die monomeren Carbiminoborane I–VI.



Verbindung	R	R ¹	R ²
I	<i>n</i> -C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
II	<i>n</i> -C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	CH ₃
III	<i>n</i> -C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
IV	<i>n</i> -C ₄ H ₉	(CH ₃)NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃)	
V	<i>n</i> -C ₄ H ₉	(CH ₃)NCH ₂ CH ₂ O	
VI	<i>t</i> -C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂

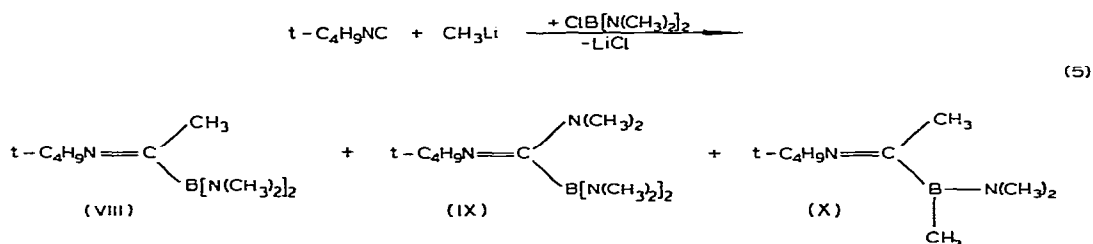
Entsprechend ergibt Phenylisocyanid durch Reaktion mit *t*-Butyllithium

und anschliessende Umsetzung mit Chlor-bis(dimethylamino)boran nach Gl. 4 das monomere Carbiminoboran VII, welches jedoch nicht in analysenreiner



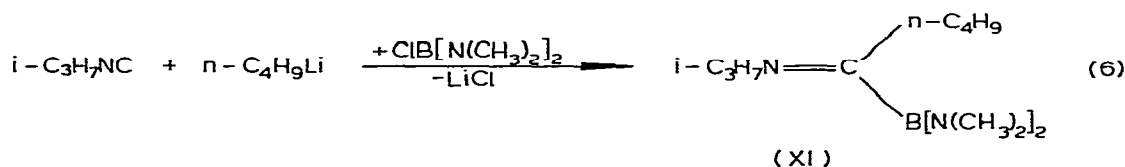
Form erhalten werden konnte.

Setzt man $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ mit Methyllithium und anschliessend mit Chlor-bis(dimethylamino)boran um, so erhält man neben der gewünschten Verbindung VIII auch IX und X (Gl. 5). VIII wurde aus dem Reaktionsgemisch durch sein Feld-

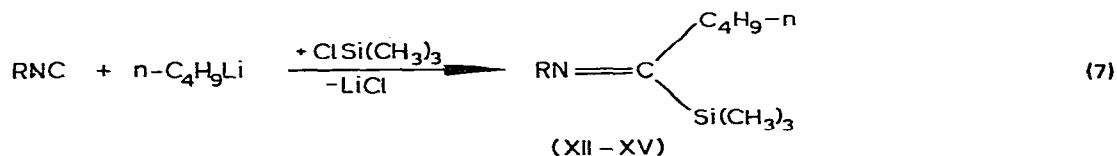


ionisationsmassenspektrum nachgewiesen, IX und X konnten isoliert werden.

Setzt man Isonitrile, welche in α -Stellung zur Isonitrilgruppierung H-Atome tragen, mit Lithiumalkylen um, so findet neben der 1,1-Addition auch eine α -Lithiierung statt. Dadurch bildet sich meist (z.B. *n*-Butylisonitril, *n*-Propylisonitril, Cyclohexylisonitril) ein komplexes Reaktionsgemisch. Nur im Fall von *i*-Propylisonitril konnte das Carbiminoboran XI nach Gl. 6 in reiner Form

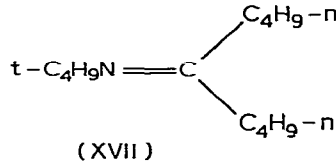
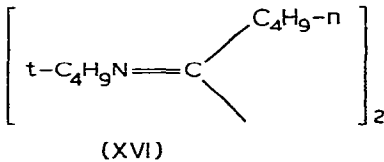


erhalten werden. Bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel sind gemäss Gl. 7 Carbiminosilane zugänglich, welche α -ständige H-Atome zur

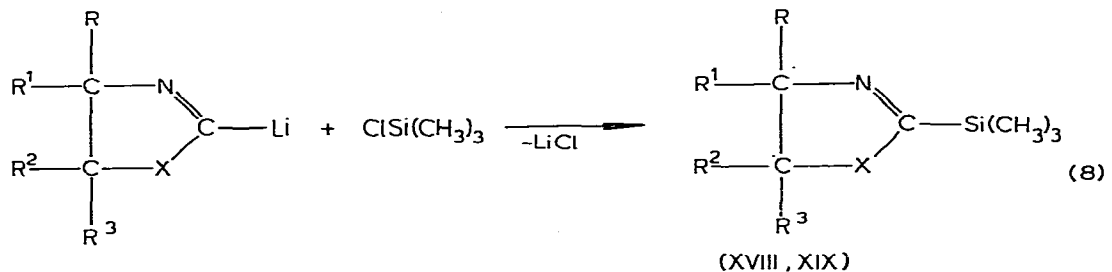


Verbindung	R
XII	cyclo-C ₆ H ₁₁
XIII	<i>n</i> -C ₄ H ₉
XIV	<i>i</i> -C ₃ H ₇
XV	<i>n</i> -C ₃ H ₇

Imingruppierung enthalten. Versuche zur Synthese solcher Verbindungen waren bisher erfolglos geblieben [14]. Die Darstellung der Carbiminoborane und -silane verläuft unter Bildung wechselnder Mengen organischer Nebenprodukte. So wurden beispielsweise XVI und XVII bei der Umsetzung von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ mit n -Butyllithium und 2-Chlor-1,3,2-dioxaborolan isoliert.

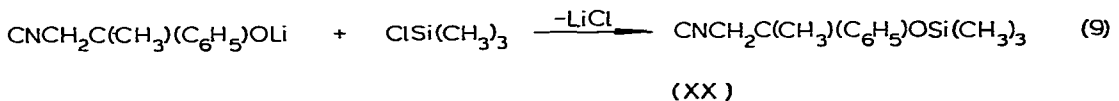


Cyclische C-Lithiumimine, welche bei der Reaktion von α -lithiierten Isocyaniden mit Azomethinen, Aldehyden oder Ketonen erhalten werden [22,23], reagieren mit Chlortrimethylsilan nach Gl. 8 zu den entsprechenden

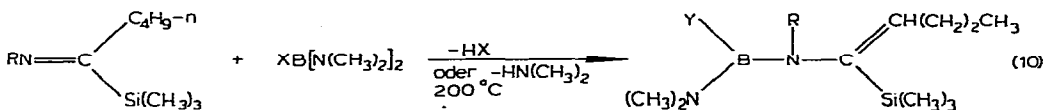


Verbindung	X	R	R ¹	R ²	R ³
XVIII	NCH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅
XIX	O	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅

Silylverbindungen. Im Falle von XIX konnte die Verunreinigung durch 5-Methyl-5-phenyl-2-oxazolin nicht abgetrennt werden. Als Nebenprodukt zu XIX wurde XX erhalten, welches durch Reaktion des im Fall von Ketonen und Aldehyden gebildeten offenkettigen ω -Isocyanolithiumalkoholats mit Chlortrimethylsilan nach Gl. 9 gebildet wird.



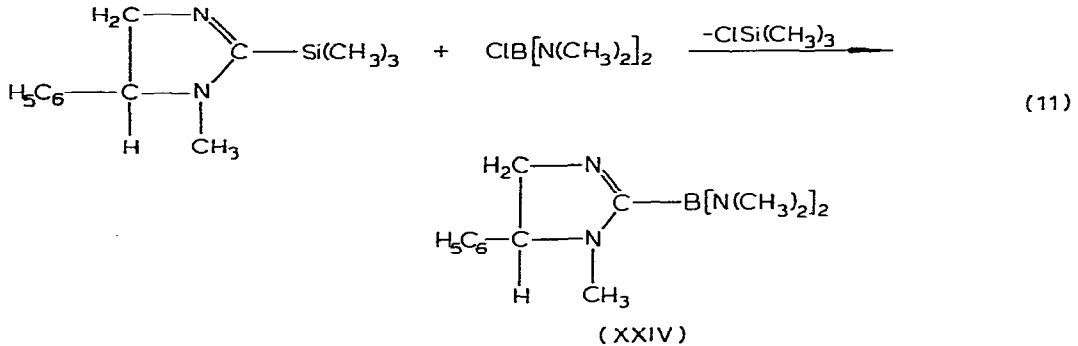
Setzt man Carbiminosilane mit Aminohalogenboranen um, so entstehen bei hohen Temperaturen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff oder Dimethylamin nach Gl. 10 die Trimethylsilyl-enaminoborane XXI–XXIII. Die Reindar-



Verbindung	R	Y	X
XXI	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl
XXII	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Br
XXIII	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	Br	Br

stellung von XXI–XXIII ist, zumal die Ausbeute sehr gering ist und XXII und XXIII nebeneinander entstehen, nicht gelungen.

Bei der Reaktion von 1-Methyl-5-phenyl-2-trimethylsilyl-2-imidazolin mit Chlorbis(dimethylamino)boran nach Gl. 11 entsteht unter Spaltung der Si–C

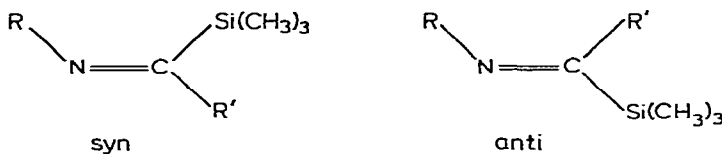


Bindung das Carbiminoboran XXIV, das infolge der geringen Ausbeute nicht analysenrein isoliert werden konnte.

Diskussion

Die beschriebenen Reaktionen laufen im allgemeinen unter Bildung von Nebenprodukten ab, so dass für die Reindarstellung der einzelnen Verbindungen eine mehrmalige Destillation nötig war. Der Ablauf der Reaktionen kann leicht an Hand der IR-Spektren verfolgt werden. Die für Isonitrile typische Schwingung $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$ bei etwa 2140 cm^{-1} verschwindet, dafür tritt $\nu(\text{N}=\text{C})$ bei $1590\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ auf.

Für die Carbiminosilane XII–XV lässt sich an den ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren eine *syn-anti* Isomerie nachweisen.



Das ^1H -NMR zeigt für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Gruppe zwei Signale im Bereich von $0.1\text{--}0.12$ bzw. $0.21\text{--}0.22$ ppm. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum enthält ebenfalls zwei Signale bei etwa -9 und -14 ppm. Durch Vergleich mit XVIII, das wegen der Ringstruktur als reine *anti*-Verbindung vorliegen muss und eine Verschiebung von -8.5 ppm aufweist, lassen sich die Peaks bei tieferem Feld den *anti*-Verbindungen, jene bei höherem Feld den *syn*-Verbindungen zuordnen. Der Intensitätsvergleich zeigt, dass die *anti*-Verbindung im Überschuss (1/2.4 bis 1/6.2) vorliegt.

Die ^1H -NMR-Spektren von I–VI und IX–XI enthalten nur die Signale eines Isomeren. So findet man für die B–CH₃-Gruppe von II und X jeweils einen Peak bei 0.4 ppm. Auch die *t*-Butylgruppen am Imin-Stickstoff oder die *t*-Butyl- bzw. Methylgruppe am Imin-Kohlenstoff von VI und X zeigen reine Singulettts. Eine Aussage darüber, welches Isomere vorliegt, lässt sich nicht treffen. In

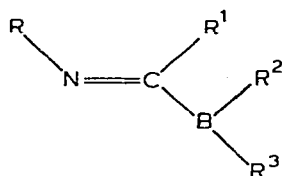
TABELLE 1
PRÄPARATIVE DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbin- dung	Summenformel (Molekulargewicht)	Sdp. (°C/mmbar); (Schmp. °C)	Mol. gewicht (Kryoskop. in C ₆ H ₆)	Analyt. Daten (gef. (ber.) (%))				Ansatz (Mol)	Ausbeute (g (%))
				C	H	N	B		
I	C ₁₃ H ₃₀ BN ₃ (239.22)	59–60/1.3 X 10 ⁻³	—	66.88 (65.27)	12.45 (12.55)		4.20 (4.52)	0.58	27.7 (20)
II	C ₁₂ H ₂₇ BN ₂ (210.17)	28–31/1.3 X 10 ⁻³	—	68.91 (68.57)	13.25 (12.86)		5.80 (5.24)	0.33	24.3 (35)
III	C ₁₇ H ₂₉ BN ₂ (272.25)	77–79/1.3 X 10 ⁻³	274.8	73.33 (75.00)	10.99 (10.66)		4.00 (3.97)	0.15	8.2 (20)
IV	C ₁₃ H ₂₈ BN ₃ (237.20)	58–62/1.3 X 10 ⁻³	—	65.83 (65.82)	11.82 (11.81)		4.83 (4.56)	0.41	24.4 (25)
V	C ₁₂ H ₂₅ BN ₂ O (224.16)	55–56/1.3 X 10 ⁻³	222.8	64.39 (64.29)	11.27 (11.16)		4.20 (4.82)	0.25	15.1 (27)
VI	C ₁₃ H ₃₀ BN ₃ (239.22)	58–60/1.3 X 10 ⁻³ 23–24	—	65.23 (65.27)	12.59 (12.64)	17.52 (17.57)	4.59 (4.52)	0.135	20.0 (62)
VII	C ₁₅ H ₂₆ BN ₃ (259.21)	102–110/1.3 X 10 ⁻³	—	War nicht analysenrein darstellbar				0.085	1.5 (7)
VIII	C ₁₀ H ₂₄ BN ₃ (197.13)	34–65/1.3 X 10 ⁻¹	—	Nicht analysenrein					
IX	C ₁₁ H ₂₇ BN ₄ (226.18)	38–40/1.3 X 10 ⁻³	—	58.24 (58.42)	12.45 (12.03)		5.02 (4.78)	0.21	1.9 (4)
X	C ₉ H ₂₁ BN ₂ (168.09)	61–63/12	—	64.01 (64.31)	12.98 (12.59)	16.80 (16.67)	6.41 (6.43)	0.21	2.8 (8)
XI	C ₁₂ H ₂₈ BN ₃ (225.19)	47/1.3 X 10 ⁻³	—	63.74 (64.01)	12.65 (12.53)	17.43 (18.56)	4.83 (4.80)	0.308	4.8 (7)

XII	C ₁₂ H ₂₉ NSI (239.48)	57-60/1.3 X 10 ⁻³	70.45 (70.22)	12.30 (12.21)	5.88 (5.85)	0.20	17.7 (37)	
XIII	C ₁₂ H ₂₇ NSI (213.44)	90-94/6.7	67.63 (67.53)	12.74 (12.75)	6.58 (6.56)	0.20	18.3 (43)	
XIV	C ₁₁ H ₂₅ NSI (199.41)	65-70/6.7	66.05 (66.26)	11.90 (12.64)	6.85 (7.02)	0.20	17.9 (45)	
XV	C ₁₁ H ₂₅ NSI (199.41)	84-87/6.7	66.91 (66.26)	12.19 (12.64)	6.82 (7.02)	0.20	12.3 (31)	
XVI	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ (280.50)	98-100/ 1.3 X 10 ⁻³	77.39 (77.08)	12.99 (12.94)		0.283	8.7 (11)	
XVII	C ₁₃ H ₂₇ N (197.37)	74-78/1.3 X 10 ⁻³	78.87 (79.11)	12.98 (13.79)		0.283	4.2 (7.5)	
XVIII	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ SI (292.40)	77-80/1.3 X 10 ⁻³	67.66 (67.19)	8.96 (8.67)	12.20 (12.06)	0.15	13.9 (40)	
XIX	C ₁₃ H ₁₉ NOSI (233.39)	35-37/1.3 X 10 ⁻³	Nicht analysiert (verun- reinigt durch 5-Methyl-5- phenyl-2-oxazololn)				0.15	8.7 (25)
XX	C ₁₃ H ₁₉ NOSI (233.39)	73-78/1.3 X 10 ⁻³	67.04 (66.90)	8.34 (8.21)	6.00 (6.00)	0.15	20.0 (57)	
XXI	C ₁₅ H ₃₆ BN ₃ SI (297.37)						0.03	0.8 (9)
XXII	C ₁₆ H ₃₈ BN ₃ SI (311.40)						0.029	0.9 (9)
XXIII	C ₁₄ H ₃₂ BBrN ₂ SI (347.23)						0.029	
XXIV	C ₁₄ H ₂₃ BN ₄ (265.18)						0.037	1.2 (12.6)

Wegen der geringen Aus-
beute nicht in analysen
reiner Form darstellbar

Übereinstimmung mit den Carbiminosilanen erscheint aber die *anti*-Verbindung



wahrscheinlicher.

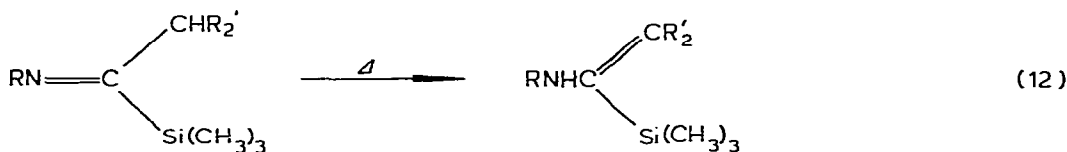
Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen δ -Werte, welche den Amino-diorganyl- und Diamino-organylboranen entsprechen, und beweisen damit ebenso wie die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von III und V die monomere Struktur der dargestellten Carbiminoborane. Die Bildung monomerer Carbiminoborane ist, ähnlich wie bei den Cyanoboranen [24,25], davon abhängig, dass das eingesetzte Halogenboran mindestens eine Aminogruppe am Bor besitzt.

Das Auftreten von zwei Peaks in den ^1H -NMR-Spektren von II, III und X für die Dimethylaminogruppe (Int. Verh. 1/1) deutet auf eine Rotationshinderung um die B-N-Bindung, wie sie für ähnliche Verbindungen schon beschrieben wurde [26–30].

Die Ausbeuten an Carbiminoboranen werden durch die Substituenten am Imin-Stickstoff bestimmt. Isonitrile, die ein α -H-Atom zum Stickstoff besitzen, geben bei der Lithiierung Nebenreaktionen. Ausserdem benötigt man THF als Lösungsmittel, das wiederum selbst mit Boranen koordiniert [31] oder unter Etherspaltung [32] reagieren kann.

Das Auftreten von IX und X in einer Reaktion neben VIII erklärt sich durch Bildung von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ bzw. $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

Die Entstehung der Verbindungen XXI–XXIII kann durch die von Brook et al. [14] beschriebene Umlagerung erklärt werden, bei der nach Gl. 12 ein



H-Atom an den Stickstoff wandert. Das Trimethylsilyl-enamin reagiert mit dem Aminohalogenboran zu XXI–XXIII.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ [33], $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{BrB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ [34–36], $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ [34], $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ [37], $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ [38,39], $\text{CH}_3(\text{Br})\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ [40,41], 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin [42], 2-Chlor-3-methyl-1,3,2-oxazaborolan [43], Isonitrile [44,45], $\text{CNCH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$ [46] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Analysen: Analytisches Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Die ^1H -NMR Messungen wurden auf einem Bruker 60E und die ^{11}B und

TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbin- bung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	IR $\nu_{\text{C=N}}$ (cm^{-1}) (Aufn. in kap. Schicht)	Massen- spektrum m/e $M^+/\text{Int.}$: [Basispeak]
I	a, 0.67–1.67 (br) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ b, 1.13 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ c, 1.88–2.42 (br) $-\text{N}=\text{CCH}_2$ d, 2.58 (s) $>\text{NCH}_3$ (a + b)/c/d = 8/1/6	31.2		1635 (m)	239/8 [99]
II	a, 0.40 (s) $>\text{BCH}_3$ b, 0.61–1.65 (br) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ c, 1.14 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ d, 1.90–2.36 (br) $-\text{N}=\text{CCH}_2$ e, 2.65 (s) $>\text{NCH}_3$ 2.73 (s) a/(b + c)/d/e = 3/16/2/6	42.6		1635 (m)	210/26 [153]
III	a, 0.56–1.71 (br) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ b, 1.17 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ c, 2.03–2.42 (br) $-\text{N}=\text{CCH}_2$ d, 2.78 (s) u. 2.83 (s) (1 : 1) $>\text{NCH}_3$ e, 7.06–7.64 (m) C_6H_5 (a + b)/c/d/e = 16/2/6/5	38.3		1635 (s)	272/40 [132]
IV	a, 0.65–1.63 (br) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ b, 1.15 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ c, 1.82–2.41 (br) $-\text{N}=\text{CCH}_2$ d, 2.51 (s) $>\text{NCH}_3$ e, 2.98–3.30 (m) NCH_2 (a + b)/c/d/e = 8/1/3/2	26.3		1635 (w)	237/14 [180]
V	a, 0.68–1.64 (br) $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ b, 1.17 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ c, 1.71–2.38 (br) $-\text{N}=\text{CCH}_2$ d, 2.46–2.81 (m) $>\text{NCH}_3$ e, 3.05–3.41 (m) $>\text{NCH}_2-$ f, 3.98–4.40 (m) $-\text{OCH}_2-$ (a + b)/c/d/e/f = 16/2/3/2/2	31.7		1640(m)	224/14 [57]
VI	a, 1.08 (s) $=\text{C-t-C}_4\text{H}_9$ b, 1.15 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ c, 2.60 (s) $>\text{NCH}_3$ a/b/c = 3/3/4	31.6		1615(m)	239/1 [99]
VII	—			1635 (w)	259/5 [162]
VIII	—			1635 (w)	197/1 [99]
IX	a, 1.15 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ b, 2.62 (s) $>\text{BNCH}_3$ c, 2.78 (s) $-\text{N}=\text{CNCH}_3$ a/b/c = 3/4/2	29.6		1595 (s)	226/5 [99]
X	a, 0.40 (s) $>\text{BCH}_3$ b, 1.14 (s) $=\text{N-t-C}_4\text{H}_9$ c, 1.82 (s) $=\text{CCH}_3$ d, 2.66 (s) u. 2.73 (s) (1 : 1) $>\text{NCH}_3$ a/b/c/d = 1/3/1/2	42.5		1630 (w)	168/1 [57]
XI	a, 0.56–1.83 (br) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ u. $-\text{CH}_2-$ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ b, 1.93–2.39 (br) $=\text{CCH}_2$ c, 2.60 (s) $>\text{NCH}_3$	24.9		1610 (w)	225/6 [99]

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	IR $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1}) (Aufn. in kap. Schicht)	Massenspektrum $m/e M^+/\text{Int.}$: [Basispeak]
XII	d, 3.08–3.56 (m) =NCH< a/b/c/d = 13/2/12/1 a, 0.10 (s) u. 0.21 (s) SiCH ₃ b, 0.65–2.04 (br) –CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ und =NCH(C ₅ H ₁₀) c, 2.04–2.50 (br) =CCH ₂ d, 3.08–3.79 (br) =NCH< a/b/c/d = 9/17/2/1		a, –9.42 b, –14.65 a/b = 2.6/1	1590 (m)	239/2 [100]
XIII	a, 0.13 (s) u. 0.23 (s) ≧SiCH ₃ b, 0.68–1.73 (br) –CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ c, 2.11–2.50 (br) =CCH ₂ d, 3.23–3.56 (t) =NCH ₂ a/b/c/d = 9/14/2/2		a, –9.05 b, –14.16 a/b = 6.2/1	1590 (m)	213/3 [156]
XIV	a, 0.11 (s) u. 0.22 (s) ≧SiCH ₃ b, 0.69–1.57 (br) –CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ c, 1.00–1.11 (d) –CH(CH ₃) ₂ $J_{\text{HH}} = 7$ Hz d, 1.90–2.48 (br) =CCH ₂ e, 3.51–4.11 (m) =NCH< a/(b + c)/d/e = 9/13/2/1		a, –9.40 b, –14.20 a/b = 2.4/1	1590 (w)	199/4 [100]
XV	a, 0.13 (s) u. 0.22 (s) ≧SiCH ₃ b, 0.71–1.88 (br) –CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ und –CH ₂ CH ₂ CH ₃ c, 2.13–2.51 (br) =CCH ₂ d, 3.21–3.52 (t) =NCH ₂ a/b/c/d = 9/12/2/2		a, –9.04 b, –14.14 a/b = 5.4/1	1595 (m)	199/4 [73]
XVI	a, 1.32 (s) =N-t-C ₄ H ₉ b, 0.63–1.80 (br) –CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ c, 2.38–2.88 (br) =CCH ₂ (a + b)/c = 8/1			1655 (m)	280/7 [57]
XVII	a, 1.30 (s) =N-t-C ₄ H ₉ b, 0.65–1.83 (br) –CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ c, 1.87–2.38 (br) =CCH ₂ (a + b)/c = 23/4			1660 (s)	197/53 [57]
XVIII	a, 0.33 (s) ≧SiCH ₃ b, 2.69 (s) ≧NCH ₃ c, 3.20–4.43 (m) ≧CHCH ₂ N= d, 7.27 (m) C ₆ H ₅ a/b/c/d = 9/3/3/5		–8.47	1610 (s)	232/2 [147]
XIX				1630 (s)	
XX	a, 0.12 (s) ≧SiCH ₃ b, 1.73 (s) ≧CCH ₃ c, 3.43 (s) CNCH ₂ d, 7.12–7.53 (m) C ₆ H ₅ a/b/c/d = 9/3/2/5		+13.38	1600 (w)	233/1 [193]
XXI	IR: $\nu(\text{CN})$ 1625 cm^{-1} (w), MS 297/23 [99], XXII + XXIII: IR: $\nu(\text{CN})$ 1590 cm^{-1} (vw) MS: 311/7 (XXII), 346/3 [99], (XXIII); XXIV: IR: $\nu(\text{CN})$ 1605 cm^{-1} (w), MS: 297/23 [99].				

²⁹Si-Messungen auf einem Bruker HX-8-Gerät durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen (δ , ppm) der ¹H- und ²⁹Si-Signale sind auf internes TMS bezogen, die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte auf externes BF₃ · O(C₂H₅)₂. Alle Verbindungen wurden in Methylenechlorid oder in CH₂Cl₂/C₆F₆ (bei ²⁹Si) vermessen. Die IR-Spektren

wurden auf Perkin—Elmer Gitterspektrometern der Modelle 125 und 180 registriert. Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH-5-Gerät bei 70 eV aufgenommen. In der Tabelle 2 der spektroskopischen Daten ist nach dem m/e -Wert des Molekularpeaks dessen Intensität und der m/e -Wert des Basispeaks angegeben.

Darstellung der Verbindungen I—X, XVI, XVII

- I, *N*-*t*-Butyliminopentylidin-bis(dimethylamino)boran
- II, *N*-*t*-Butyliminopentylidin-dimethylaminomethylboran
- III, *N*-*t*-Butyliminopentylidin-dimethylaminophenylboran
- IV, 2-(*N*-*t*-Butyliminopentylidin)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin
- V, 2-(*N*-*t*-Butyliminopentylidin)-3-methyl-1,3,2-oxazaborolan
- VI, *N*-*t*-Butylimino-2,2-dimethylpropylidin-bis(dimethylamino)-boran
- VII, *N*-Phenylimino-2,2-dimethylpropylidin-bis(dimethylamino)-boran
- VIII, *N*-*t*-Butyliminoethylidin-bis(dimethylamino)-boran
- IX, Bis(dimethylamino)-*C*-dimethylamino-*N*-*t*-butylcarbiminoboran
- X, *N*-*t*-Butyliminoethylidin-dimethylaminomethylboran
- XVI, Di-*N*-*t*-butyliminopentylidin
- XVII, *N*-Nonyliden-(5)-*t*-butylamin

Zu 1 l Hexan, Petrolether oder Diethylether werden unter Rühren gleichzeitig bei 0°C 0.085—0.58 Mol Isonitril und 0.085—0.58 Mol Organyllithium (in Hexan, Pentan oder Diethylether) (Molverh. 1/1) und anschliessend die äquimolare Menge Aminohalogenboran bei 0°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird ausgefallenes Lithiumhalogenid abfiltriert oder die Lösung abdekantiert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, das Rohprodukt in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle gesammelt und danach mehrmals fraktioniert (20 cm Vigreux-Kolonnen). Man erhält leicht gelbliche Flüssigkeiten. XVI und XVII wurden auf diese Weise als Nebenprodukte bei der versuchten Darstellung von 2-(*N*-*t*-Butyliminopentylidin)-1,3,2-dioxaborolan isoliert.

Darstellung der Verbindungen XI—XV

- XI, *N*-*i*-Propyliminopentylidin-bis(dimethylamino)boran
- XII, *N*-Cyclohexyliminopentylidin-trimethylsilan
- XIII, *N*-*n*-Butyliminopentylidin-trimethylsilan
- XIV, *N*-*i*-Propyliminopentylidin-trimethylsilan
- XV, *N*-*n*-Propyliminopentylidin-trimethylsilan

Zu 1 l THF werden unter Rühren gleichzeitig bei —55 bis —70°C 0.145—0.308 Mol Isonitril und 0.145—0.308 Mol *n*-Butyllithium (Molverh. 1/1) und anschliessend ebenfalls bei —55 bis —70°C ein molares Äquivalent Aminohalogenboran oder Chlortrimethylsilan getropft. Die Reaktionsmischung wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und danach das Rohprodukt im Hochvakuum in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle gesammelt. Die Aufarbeitung erfolgt dann durch fraktionierte Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen und ergibt farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeiten.

Darstellung der Verbindungen XVIII—XX

XVIII, 1-Methyl-5-phenyl-2-trimethylsilyl-2-imidazolin

XIX, 5-Methyl-5-phenyl-2-trimethylsilyl-2-oxazolin

XX, 2-Phenyl-2-trimethylsiloxipropyl-isonitril

Zu 0.15 Mol n-Butyllithium in 1 l THF werden unter Rühren bei -50°C nacheinander 0.15 Mol CH_3NC , 0.15 Mol Keton oder Azomethin und 0.15 Mol Chlortrimethylsilan getropft. Die Reaktionsmischung wird aufgetaut und 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Nachher wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt im Hochvakuum in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle gesammelt. Nach der fraktionierten Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen erhält man schwach gelbliche Flüssigkeiten.

*Darstellung der Verbindungen XXI—XXIV*XXI, Bis(dimethylamino)-*N*-(1-trimethylsilylpenten-1-yl-1)-*N*-i-propylaminoboranXXII, Bis(dimethylamino)-*N*-(1-trimethylsilylpenten-1-yl-1)-*N*-n-butylaminoboranXXIII, Brom-dimethylamino-*N*-(1-trimethylsilylpenten-1-yl-1)-*N*-n-butylaminoboran

XXIV, 2-Bis(dimethylamino)boryl-1-methyl-5-phenyl-2-imidazolin

Je 0.029—0.037 Mol der Reaktionspartner werden unter Eiskühlung zusammengegeben. Dann wird eine Stunde auf $50-60^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die leichtflüchtigen Anteile werden bei 7 mbar in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle gesammelt. Bei der anschließenden Destillation im Ölpumpenvakuum bei über 200°C Ölbadtemperatur werden wenige Tropfen rotbraun gefärbter Substanz erhalten.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- 1 A. Meller und H. Batka, *Monatsh. Chem.*, **101** (1970) 627.
- 2 A. Meller und H. Batka, *Monatsh. Chem.*, **100** (1969) 1823.
- 3 J. Tanaka und I.C. Carter, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 329.
- 4 S. Bresadola, F. Rosetto und G. Puosi, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4775.
- 5 S. Bresadola, F. Rosetto und G. Puosi, *Gazz. Chim. Ital.*, **96** (1966) 1397.
- 6 A. Haag und G. Hesse, *Intra-Sci. Chem. Rept.*, **7** (1973) 105.
- 7 J. Casanova Jr., in I. Ugi (Ed.), *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, 1971, S. 109.
- 8 G. Hesse und H. Witte, *Angew. Chem.*, **75** (1963) 791.
- 9 G. Hesse und H. Witte, *Justus Liebigs Ann.*, **687** (1965) 1.
- 10 J. Casanova Jr. und R.E. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 405.
- 11 J. Casanova Jr., H.R. Kiefer, D. Kuwada und A.H. Boulton, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 703.
- 12 A. Grote, A. Haag und G. Hesse, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **755** (1972) 67.
- 13 P. Bourgeois, *J. Organometal. Chem.*, **76** (1974) C1.
- 14 A.G. Brook, C. Golino und E. Matern, *Can. J. Chem.*, **56** (1978) 2286.
- 15 Y. Yamamoto, K. Kondo, I. Moritani, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 3644.
- 16 G. Hesse, A. Witte und W. Gulden, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 591.
- 17 H. Witte, W. Gulden und G. Hesse, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **716** (1968) 1.
- 18 H. Witte, P. Mischke und G. Hesse, *Z. Naturforsch. B*, **22** (1967) 677.

- 19 G. Hesse, H. Witte und W. Gulden, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2707.
- 20 S. Bresadola, G. Carraro, C. Pecile und A. Turco, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 3185.
- 21 A. Meller und H. Batka, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 648.
- 22 D. Hoppe, *Angew. Chem.*, 24 (1974) 878.
- 23 F. Gerhardt und U. Schöllkopf, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 6231.
- 24 E. Bessler und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 67.
- 25 A. Meller, W. Maringele und U. Sicker, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 249.
- 26 H. Nöth und P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 324 (1963) 270.
- 27 H. Vahrenkamp, *Diss. Univ. München*, 1967.
- 28 H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 23.
- 29 P.A. Barfield, M.F. Lappert und J. Lee, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968) 2571.
- 30 K.N. Scott und W.S. Brey, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1703.
- 31 D.E. McLaughlin, M. Tamres, S. Searles und S. Nukina, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 112.
- 32 D.J. Edwards, W. Gerrard und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1957) 348.
- 33 H. Nöth, V.A. Dorokhov, P. Fritz und F. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 318 (1962) 293.
- 34 W. Gerrard, M.F. Lappert und C.A. Pearce, *J. Chem. Soc.*, (1957) 381.
- 35 J. Goubeau, M. Rahtz und H.J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275 (1954) 161.
- 36 C.A. Brown und R.C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2340.
- 37 K. Niedenzu, H. Beyer und J.W. Dawson, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 738.
- 38 K. Niedenzu und J.W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4223.
- 39 R.J. Brotherton, H.M. Manasevit und A.C. McCloskey, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 749.
- 40 H. Nöth und P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 324 (1963) 270.
- 41 F.C. Gunderley und C.E. Erickson, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 349.
- 42 M.P. Brown, E.E. Dann, D.W. Hunt und H.B. Silver, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4648.
- 43 H.G. Köhn, *Diss. Univ. Göttingen* 1978.
- 44 I. Ugi und R. Meyer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 293.
- 45 W.P. Weber, G.W. Gokel und I.K. Ugi, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 587.
- 46 W.A. Böll, F. Gerhart, A. Nürrenbach und U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 482.