

Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) 1–7
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20507

2,5-Dihydroborole und 1,3-Dihydro-1,3-diborete aus 1,3-Dienen und aus Alkinen durch Umsetzung mit Dichlor(diisopropylamino)boran und Alkalimetallen

**Dietmar Bromm, Dietmar Stalke, Andreas Heine, Anton Meller *
und George M. Sheldrick**

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (F.R.G.)
(Eingegangen den 19. Oktober 1989).*

Abstract

The reactions of subvalent species generated by the reaction of dichloro(diisopropylamino)borane with sodium/potassium alloy with unsaturated aliphatic hydrocarbons, have yielded the following compounds: the 2,5-dihydroboroles I and II from 1,3-dienes; the 1,3-dihydrodiborettes III and IV from alkynes and the 1-bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylsilylethyne V from bis(trimethylsilyl)ethyne. The compounds have been characterized by elemental analyses and by mass and NMR (^1H , ^{11}B , ^{13}C and in part ^{15}N and ^{29}Si) spectroscopy. An X-ray diffraction study has been performed on II.

Zusammenfassung

Aus Reaktionen subvalenter Species, die durch die Reaktion von Dichlor(diisopropylamino)boran mit Natrium/Kalium Legierung entstehen, mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wurden folgende Verbindungen isoliert: Mit 1,3-Dienen die 2,5-Dihydroborole I und II; mit Alkinen die 1,3-Dihydro-1,3-diborete III und IV und mit Bis(trimethylsilyl)ethin das 1-Bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylsilylethin V. Die Verbindungen sind elementaranalytisch, spektroskopisch (MS; NMR: ^1H , ^{11}B und ^{13}C , zum Teil auch ^{15}N und ^{29}Si) charakterisiert. Von II wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

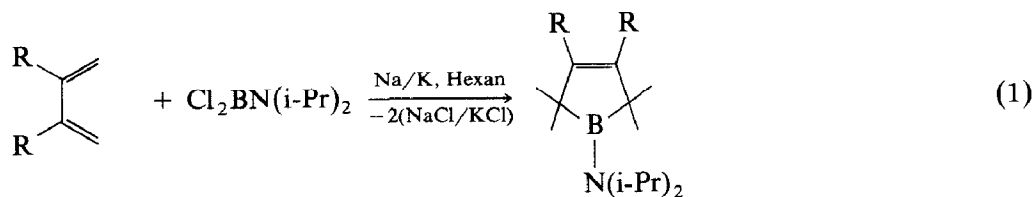
Einleitung

In letzter Zeit haben wir die Reaktionen der Enthalogenierungsprodukte von Dichlor(diisopropylamino)boran und Natrium/Kalium Legierung mit Aromaten untersucht [1–3]. Es war nun naheliegend, diese Reaktion auch mit aliphatischen π -Systemen durchzuführen. Als Reaktionspartner für die subvalenten Borverbindungen

dungen haben wir 1,3-Butadien, 2,3-Dimethylbutadien(1,3), 3-Hexin und 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin gewählt.

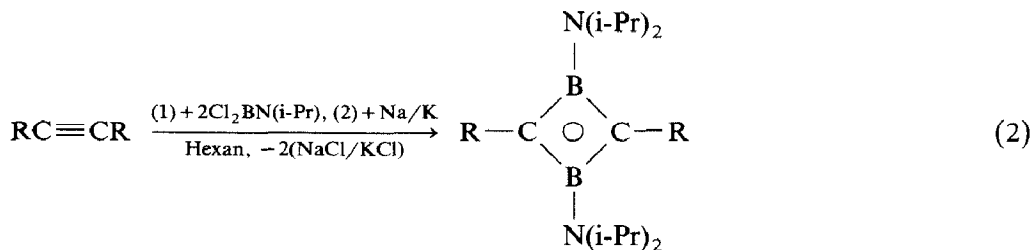
Ergebnisse und Diskussion

In Lösung von Hexan reagiert ein Gemisch von Dichlor(diisopropylamino)boran und 1,3-Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien(1,3) mit Kalium/Natrium Legierung zu den 1-Diisopropylamino-2,5-dihydroborolderivaten I und II, von denen I bereits



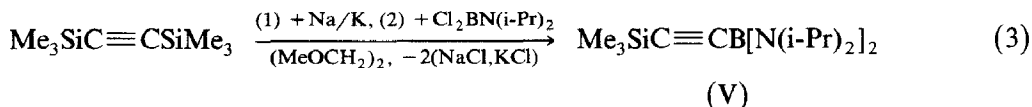
(I: R = H,
II: R = Me)

von Herberich et al. [4,5] beschrieben ist. Dabei gibt die gezielte Synthese von Herberich mit (2-Buten-1,4-diy)bis(tetrahydrofuran)magnesium [6] die weitaus besseren Ausbeuten als die Reaktion nach Gl. 1, die sicher über wesentlich reaktivere Zwischenstufen verläuft. Von II konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, unseres Wissens die erste eines unkomplexierten 2,5-Dihydroborols.



(III: R = Et,
IV: R = SiMe₃)

Bei der Umsetzung eines Gemisches von 3-Hexin bzw. 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin mit einer Na/K-Legierung in Hexan können aus den erhaltenen Produktgemischen die Dihydrodiborete III und IV unschwer isoliert werden. IV wurde von Siebert und Mitarbeitern (wie weitere 1,3-Dihydro-1,3-diborete) in einer mehrstufigen Synthese hergestellt und auch röntgenographisch charakterisiert [7,8]. Trotz der mässigen Ausbeute bietet die einfache Synthese nach Gl. 2 hier eine Alternative.



Führt man solche Reaktionen mit Alkinen und Dimethoxyethan nach Gl. 3 aus, erhält man meistens ein Gemisch vieler Produkte, die nicht sauber aufgetrennt

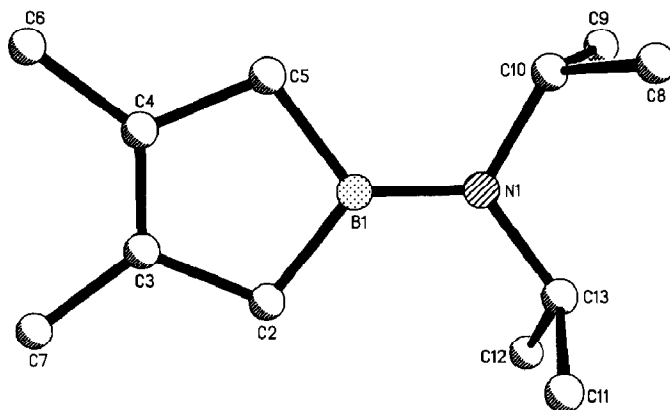


Fig. 1. Molekülstruktur von II.

werden können. Lediglich aus der Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)ethin kann V rein isoliert werden.

Inwieweit bei diesen Reaktionen, die über radikalische Zwischenstufen verlaufen, das Carben-analoge Boren "B-N(i-Pr)₂" auftritt oder ob die Bindung von I-V über ein Tandem von Carbenoid-analogen Zwischenstufen verläuft, kann in kondensierter Phase nicht entschieden werden.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten bestätigen die Strukturen von I-V. Im Falle von I und IV stimmen sie mit den Literaturdaten (soweit veröffentlicht) [4,8] überein.

Molekülstruktur von II *

Die Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter sind in Tabelle 1, Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2 und 3 enthalten. Das System bildet einen BC₄-Fünfring aus. Darüber hinaus ist das Bor-Atom mit einer Diisopropylamino-Gruppe verbunden. Die sek. Kohlenstoff-Atome C10 und C13 der i-Propyl-Gruppe stehen ekliptisch zu den am Bor gebundenen Ring-Kohlenstoffatomen C2 und C5. Die Ebene, die durch die Ring-Kohlenstoffatome definiert wird (mittlere Abweichung 0.89 pm), weicht aus der Ebene, die durch die Atome B1, N1, C2, C5 definiert wird (mittl. Abweichung 0.27 pm), um einen Winkel von 7.6° ab. Der C3-C4-Abstand entspricht mit 134.5 pm einer Doppelbindung. Der B1-N1-Bindungsabstand beträgt 139.0 pm (Tabelle 2).

Kristallographische Daten von II. Ein farbloser Kristall der Grösse 0.8 × 0.6 × 0.8 mm wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71073 Å) bei -85°C vermessen. II kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/n mit den Zellkonstanten a 855.2(2), b 1262.6(9), c 1203.6(5) pm, β 95.25(3)°, V 1.294 nm³, Z = 4, ρ_{ber.} 0.991 Mg m⁻³, μ 0.05 mm⁻¹ und F(000) = 432. Es wurden 4208 Reflexe bei einem 2θ-Bereich von 8–55° gemessen, davon waren 2963 unabhängig. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54187, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von II

	x	y	z	$U \text{ eq}^a$
N(1)	2270(1)	9765(1)	2407(1)	33(1)
B(1)	1435(2)	10394(1)	3094(1)	33(1)
C(2)	1851(2)	10704(1)	4373(1)	38(1)
C(3)	638(2)	11528(1)	4575(1)	36(1)
C(4)	-444(2)	11675(1)	3706(1)	36(1)
C(5)	-181(2)	10982(1)	2717(1)	37(1)
C(7)	703(2)	12062(1)	5688(1)	48(1)
C(6)	-1826(2)	12402(1)	3639(1)	47(1)
C(10)	1629(2)	9534(1)	1244(1)	41(1)
C(8)	2736(2)	9873(2)	392(1)	59(1)
C(9)	1146(2)	8386(1)	1103(1)	53(1)
C(13)	3806(2)	9261(1)	2741(1)	40(1)
C(11)	5123(2)	10077(2)	2904(1)	55(1)
C(12)	3764(2)	8546(1)	3751(1)	55(1)

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

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) in II

N(1)–B(1)	139.0 (2)	N(1)–C(10)	148.6 (2)
N(1)–C(13)	148.2 (2)	B(1)–C(2)	159.6 (2)
B(1)–C(5)	159.8 (2)	C(2)–C(3)	150.5 (2)
C(3)–C(4)	134.5 (2)	C(3)–C(7)	149.6 (2)
C(4)–C(5)	151.0 (2)	C(4)–C(6)	149.3 (2)
C(10)–C(8)	151.9 (2)	C(10)–C(9)	151.3 (2)
C(13)–C(11)	152.6 (2)	C(13)–C(12)	151.7 (2)

Tabelle 3

Bindungswinkel ($^\circ$) in II

B(1)–N(1)–C(10)	120.5(1)	B(1)–N(1)–C(13)	125.1(1)
C(10)–N(1)–C(13)	114.4(1)	N(1)–B(1)–C(2)	129.2(1)
N(1)–B(1)–C(5)	125.1(1)	C(2)–B(1)–C(5)	105.7(1)
B(1)–C(2)–C(3)	103.3(1)	C(2)–C(3)–C(4)	113.8(1)
C(2)–C(3)–C(7)	119.1(1)	C(4)–C(3)–C(7)	127.0(1)
C(3)–C(4)–C(5)	113.1(1)	C(3)–C(4)–C(6)	127.7(1)
C(5)–C(4)–C(6)	119.2(1)	B(1)–C(5)–C(4)	103.5(1)
N(1)–C(10)–C(8)	112.5(1)	N(1)–C(10)–C(9)	111.5(1)
C(8)–C(10)–C(9)	112.0(1)	N(1)–C(13)–C(11)	111.8(1)
N(1)–C(13)–C(12)	112.8(1)	C(11)–C(13)–C(12)	111.7(1)

Methoden (SHELXS 86) gelöst. Sie wurde nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren mit 2429 Reflexen ($F > 3\sigma F$) verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und ihre Lagen nach dem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Die Thermalparameter äquivalenter Wasserstoffatome wurden gemeinsam frei verfeinert. Die Anzahl der verfeinerten Parameter betrug 127. Das Gewichtungsschema war $w^{-1} =$

$\sigma^2(F) + 0.0005F^2$. Die R -Faktoren sind $R = 0.052$ und $R_w = 0.057$ bei einer maximalen Restelektronendichte von $1.9 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ und einem Minimum von $-1.6 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. Massenspektren: Finnigan MAT 8230. NMR-Spektren in CDCl_3 (Standards): ^1H , ^{13}C , ^{29}Si (TMS int.); ^{11}B ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext.); ^{15}N (CH_3NO_2 ext.): Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250. Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium Beller, Göttingen. Ausgangsverbindung: $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{i-Pr})_2$ [9].

1-Diisopropylamino-2,5-dihydroborol (I)

Zu 82 g (0.45 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{i-Pr})_2$, gelöst in 200 ml Hexan, werden unter Rühren bei -40°C 25 g (0.45 mol) 1,3-Butadien zugesetzt. Nach 3 h Rühren wird das kalte Gemisch bei 20°C unter Rühren zu einer Suspension von 1 mol Na/K-Legierung (29 g K, 5.7 g Na) in 500 ml Hexan getropft (10 min, Tieftemperaturkühler mit -30°C). Nach kurzem Erwärmen mit einem Föhn kommt das Gemisch zum Kochen. Nach 3 h Kochen am Rückfluss wird bei Raumtemperatur über ein Druckfilter von festen Rückständen filtriert, das Hexan aus der dunkelgrünen Lösung abdestilliert, alle weiteren flüchtigen Anteile bei $60^\circ\text{C}/0.001 \text{ mbar}$ in eine Kühlfalle (-196°C) destilliert und der Kühlfalleninhalt in einer Mikrodestille mit kurzer Vigreux-Kolonnen destilliert. Die bei $62\text{--}74^\circ\text{C}/10 \text{ mbar}$ übergehende Fraktion (nach [5] Sdp. $82^\circ\text{C}/15 \text{ mbar}$) entspricht 5 g (6.7%) an I. MS (m/z (%)) FI: 165 (100). NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ 50 ($h_{1/2}$ 168 Hz), $\delta(^1\text{H})$ 1.18 (d, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, 12H), 3.54 (sept, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, 2H), 1.68 (s, 4H, pos 2/5), 5.91 (s, 2H, pos 3/4) (wie im 2,5-Dihydrofuran keine HH-Kopplung!); $\delta(^{13}\text{C})$ 23.0 (CH_3), 23.8 (pos 2/5), 48.8 (N-CH), 133.1 (pos 3/4). Gef.: C, 70.06; H, 12.00; B, 6.18; N, 8.67. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BN}$ (165.08) ber.: C, 72.76; H, 12.21; B, 6.55; N, 8.48%.

1-Diisopropylamino-3,4-dimethyl-2,5-dihydroborol (II)

Zu 25 ml (0.22 mol) 2,3-Dimethylbutadien in 100 ml Hexan werden 40 g (0.22 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{i-Pr})_2$ gegeben, über Nacht gerührt und bei 20°C unter Rühren zu einer Suspension aus 0.9 mol K/Na-Legierung (26.4 g K, 5.2 g Na) in 1 l Hexan getropft. Dabei setzt die Reaktion ein und das Gemisch beginnt zu kochen. Unter Wasserkühlung wird gerührt bis das Reaktionsgemisch wieder Raumtemperatur erreicht hat. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei I. Die bei $30\text{--}34^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$ gesammelte Fraktion (4.7 g, 11%) erstarrt beim Stehen zu II. Schmp. 29°C , MS (m/z (%)) EI: 193 (28) = M^+ , 178 (100), FI: 193 (100). NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ 49 (h_{12} 420 Hz); $\delta(^1\text{H})$ 1.677 (m, pos 2,5) + 1.684 (m, pos 6,7) zus. 10H, 3.49 (sep, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, pos 10 + 13, 2 H), 1.14 (d, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, pos 8, 9, 11, 12, 12H); $\delta(^{13}\text{C})$ 31.3 (br, pos 2, 5), 16.9 (pos 6, 7), 23.1 (pos 8, 9, 11, 12), 48.5 (pos 10 + 13), 132.5 (pos 3,4). Gef.: C, 74.50; H, 12.54; B, 5.72; N, 7.29. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BN}$ (193.11) ber.: C, 74.61; H, 12.53; B, 5.60; N, 7.26%.

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diboret (III) bzw. 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-dihydro-1,3-diboret (IV)

20 ml (0.176 mol) 3-Hexin bzw. 20 ml (0.09 mol) Bis(trimethylsilyl)ethin werden in 40 ml Hexan verdünnt und mit 31.8 g (0.175 mol) bzw. 16.2 g (0.09 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{i-Pr})_2$ versetzt. Das Gemisch wird bei 0 °C während einer Stunde unter Rühren zu 0.35 mol (10.27 g K, 2.01 g Na) bzw. 0.178 mol (5.22 g K, 1.02 g Na) einer Suspension von Na/K-Legierung in 500 ml Hexan getropft. Dann wird 3 d unter Rückfluss gekocht, am Druckfilter filtriert und Hexan abdestilliert. Für III wird dann in einer Mikrodestille, die alles zwischen 86 und 170 °C/0.01 mbar Flüchtige gesammelt hat, eine Fraktion von 60 bis 84 °C/0.01 mbar herausgeschnitten und abermals redestilliert. III ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 63–65 °C/0.01 mbar, Ausb. 3.8 g (14.2%), MS (m/z (%)) EI: 304 (32) = M^+ ; FI 304 (100), NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ 44 ($h_{1/2}$ 1330 Hz); $\delta(^1\text{H})$ 0.92 (t, $^3J(\text{HH})$ 7.4 Hz, 6H), 2.08 (q, $^3J(\text{HH})$ 7.4 Hz, 4H), 1.13 d + 1.16 d ($^3J(\text{HH})$ 6.7 Hz, zus. 24H), 3.39 (sep. $^3J(\text{HH})$ 6.7 Hz, 4H); $\delta(^{13}\text{C})$ 15.54 (CH_2CH_3), 22.08 (CH_2CH_3), 23.46 + 24.93 (CHCH_3), 66.5 (br, B_2C). Gef.: B, 7.04; N, 9.34. III $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2$ (304.13) ber.: B, 7.11; N, 9.22%.

Für IV wird in einer Mikrodestille die zwischen 77–122 °C/0.01 mbar übergehende Fraktion gesammelt, aus der sich rasch Kristalle von IV [7,8] abscheiden, die nach Filtration mit kaltem Hexan gewaschen werden. Schmp. 170 °C, Ausb. 3.5 g (19.8%).

1-Bis(diisopropylamino)boryl-2-trimethylsilylethin (V)

Zu 0.35 mol Na/K-Legierung (10.26 g K, 2.01 g Na) in 800 ml 1,2-Dimethoxyethan werden unter Rühren 15 g (0.089 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen gegeben und anschliessend während 1 h 16.2 g (0.089 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{i-Pr})_2$ zugetropft. Nach 3 h Kochen unter Rückfluss wird wie bei I aufgearbeitet (rotbraune Lösung). V ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 46 °C/0.01 mbar, Ausb. 3.1 g (22.3%), MS (m/z (%)) EI 308 (12) = M^+ , 293 (100); FI 308 (100), NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ 24 ($h_{1/2}$ 310 Hz); $\delta(^{15}\text{N})$ –274; $\delta(^{29}\text{Si})$ –20.4; $\delta(^1\text{H})$ 0.16 (s, 9H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.23 (d, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, 24H, $8 \times \text{CH}_3$), 3.38 (sep. $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, 4H); $\delta(^{13}\text{C})$ –0.55 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 23.97 ($\text{C}-\text{CH}_3$), 46.56 (CH), 112.3 ($\text{Si}-\text{C}\equiv$), 120 (br, $\text{B}-\text{C}\equiv$), IR: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2120 cm^{-1} . Gef.: C *, 64.66; H, 12.00; B, 3.63; N, 9.33. $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BN}_2\text{Si}$ (308.39) ber.: C, 66.21; H, 12.09; B, 3.51; N, 9.08%.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (G.M.S.).

Literatur

- 1 A. Meller, W. Maringele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, Chem. Ber., 120 (1987) 1437.
- 2 A. Meller, D. Bromm, W. Maringele, D. Böhler und G. Elter, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 1.
- 3 A. Meller, U. Seebold, W. Maringele, M. Noltemeyer and G.M. Sheldrick, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 8299.

* Borcarbidbildung.

- 4 G.E. Herberich, B. Hessner and D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C23.
- 5 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 420.
- 6 G.E. Herberich, B. Hessner und D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) C35.
- 7 M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 371.
- 8 M. Hildenbrand, H. Pritzkow und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 769; *Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 759.
- 9 K. Niedenzu, H. Beyer, J.W. Dawson und H. Jenne, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2653.