## 1,2-Diaza-3,5-diborolidine CH<sub>2</sub>BR<sup>1</sup>-(NR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-BR<sup>1</sup>: Potentielle Vorstufen zu cyclischen Diborylcarben-Liganden

# 1,2-Diaza-3,5-diborolidines $CH_2BR^1$ - $(NR^2)_2$ - $BR^1$ : Potential Precursors for Cyclic Diborylcarbene Ligands

### Lothar Weber,<sup>\*[a]</sup> Jan Benjamin Förster,<sup>[a]</sup> Hans-Georg Stammler,<sup>[a]</sup> and Beate Neumann<sup>[a]</sup>

In Memoriam Professor Kurt Dehnicke

Keywords: Boron; 1,2-Diaza-3,5-diborolidines; Cyclocondensation; Mercury; X-ray diffraction

Abstract. The reaction of the aminohaloboranes  $(Me_2N)(R)BX$  (1) (a: R = Ph, X = Cl; b: R = Me, X = Br; c: R = iPr, X = Cl) with the di-Grignard reagent  $(BrMg)_2CH_2$  in ethyl ether/benzene mixtures afforded the diborylmethanes  $[(Me_2N)(R)B]_2CH_2$  (2) (a: R = Ph; b: R = Me;c: R = iPr), which were subsequently converted into the corresponding bis(chloroboryl)methanes  $[(Cl)(R)B]_2CH_2$  (3) (a: R = Ph; b: R = Me;c: R = iPr). Base-assisted cyclocondensation of **3a–c** with 1,2-diisopropylhydrazine afforded 1,2-diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diorgano-3,5-diborolidines (4) (a: R = Ph; b: R = Me; c: R = iPr). Derivative **4a** was deprotonated by potassium bis(trimethylsilyl)amide to give (1,2diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyl-3,5-diborolidinyl)potassium (5).

#### Einleitung

Die Synthese der ersten Übergangsmetallcarben-Komplexe durch *Fischer* et al. war ein Meilenstein in der Entwicklung der modernen Organometallchemie.<sup>[11]</sup> Die Laborkuriositäten von einst erwiesen sich bald als unverzichtbare Schlüsselsubstanzen für eine Reihe von chemischen Prozessen. Für ihre Arbeiten zur Metallcarben-assistierten Olefinmetathese wurde schließlich im Jahre 2005 der Nobelpreis für Chemie an *Chauvin, Grubbs* und *Schrock* verliehen.<sup>[2]</sup> Ein weiterer Höhepunkt auf diesem Gebiet ist die Synthese und Strukturbestimmung der ersten unter Laborbedingungen stabilen N-heterocyclischen Carbene **A** durch *Arduengo*.<sup>[3]</sup>

Arduengo-Carbene A haben sich als starke Donorliganden in Übergangsmetallkomplexen erwiesen. Die katalytische Effizienz von Rutheniumcarben-Komplexen des Grubbs Typs bei der Olefinmetathese ließ sich durch Arduengo-Carbene erheblich steigern.<sup>[2]</sup> Ganz allgemein ist die Verfügbarkeit geeigne-

\* Prof. Dr. L. Weber Fax: +49-521-1066146 E-Mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de
[a] Fakultät für Chemie Universität Bielefeld Universitätsstraße 25 33615 Bielefeld, Germany Attempts to introduce a halogen atom to the carbon bridge between the two boron atom by treating **5** with either iodine or 1,2-dibromoethane failed. Instead, bis(1,2-diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyl-3,5diborolidinyl) (C-C) (**6**) was formed. In contrast to this, C-silylation of the heterocycle to give **7** was effected by reaction of salt **5** with trimethylsilyl chloride. Similarly, treatment of HgCl<sub>2</sub> with two molar equivalents of **5** gave rise to the formation of bis(1,2-diisopropyl-1,2diaza-3,5-diphenyl-3,5-diborolidinyl)mercury (**8**). The novel compounds were characterized by elemental analyses and various spectroscopic methods (<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR, MS). The molecular structures of **4a** and **6–8** were elucidated by X-ray diffraction analyses.

ter Katalysatoren für spezifische Transformationen in der organischen Chemie für die universitäre Forschung wie auch für die Industrie von eminenter Bedeutung.<sup>[3a]</sup> Der Siegeszug der homogenen Katalyse geht eng mit dem Maßschneidern verschiedener Ligandenmotive einher, mit denen sowohl bekannte Prozesse bezüglich ihrer Anwendungsbreite als auch neue selektive Reaktionen möglich werden. So wurde in B ein Stickstoffatom in das Ringgerüst von A eingebaut,<sup>[4]</sup> während sich Carben C von B durch den Ersatz beider Stickstoffatome am Carbenkohlenstoffatom durch Phosphoratome herleitet.<sup>[5]</sup> In cyclischen Alkyl-Amino-Carbenen (D und E) wird der Carbenkohlenstoff von einem sperrig substituierten Stickstoffatom und einem quarternären Kohlenstoffatom flankiert.<sup>[6]</sup> In den N-heterocyclischen Carbenen F sind die beiden Kohlenstoffatome in 4- und 5-Stellung durch Boratome ersetzt, die exocyclische Dimethylaminoreste tragen.<sup>[7]</sup> Wie die Arduengo-Carbene A fungieren auch die Ringcarbene B-F als Donorliganden in elektronenreichen und katalytisch aktiven Komplexen, die sich für Kupplungsreaktionen empfehlen (Schema 1). Bislang ist uns keine Arbeit bekannt, in der ein cyclischer Carbenligand ein oder zwei Boratome in α-Stellung zum dikoordinierten Carbenkohlenstoff aufweist (G-I).<sup>[8]</sup> Diese Liganden sollten als potente Akzeptoren die Katalysatoreigenschaften ent-



### ARTICLE



Schema 1. Verbindungstypen A-F.

sprechender niedervalenter Metallkomplexe völlig anders beeinflussen als die vorher genannten Systeme (Schema 2).

Als geeignete Vorstufen haben wir 1,2-Diaza-3,5-diborolidine **J** (R = H) ausgewählt. Die Verbindungsklasse ist nicht neu. Am Kohlenstoffatom methylierte Derivate (R = Me) wurden zuvor von *Roesler* et al. studiert.<sup>[9]</sup> Da sich diese Verbindungen aber für unser Vorhaben nicht eignen, wurden zunächst Synthesen für die CH<sub>2</sub>-haltigen Vertreter entwickelt. Solche 1,2-Diazadiborolidine sollten sich an der CH<sub>2</sub>-Brücke metallieren und mit geeigneten Metallhalogenid-Komplexen in Carbenkomplexe überführen lassen (Schema 3).

#### **Ergebnisse und Diskussion**

Es war naheliegend, die benötigten Heterocyclen in Analogie zu *Roeslers* Arbeiten durch basenassistierte Cyclokondensation aus Bis(organochlorboryl)methanen und Hydrazinderivaten herzustellen (Schema 4). Die hierfür benötigten 1,1-Bis(chlororganoboryl)methane sind literaturbekannt und wurden aus Tetrachlordiborylmethan und Tetraorganozinnderivaten synthetisiert.<sup>[10]</sup> Die Gewinnung des Diborylmethans aus dem schlecht zugänglichen  $CH_2(AlCl_2)_2$  und BCl<sub>3</sub> im Autoklaven unter hohem Druck lieferten jedoch nur geringe Umsätze.<sup>[11]</sup> In Ermangelung einer geeigneten Autoklavenstation sowie aus Sicherheitsgründen wurde für die Borverbindungen ein alternativer Zugang erarbeitet (Schema 5).

Hierzu setzte man 1% iges Magnesium amalgam mit Dibrommethan in einem 1:1 Gemisch aus Ethylether und Benzol zur entsprechenden di-Grignardverbindung um, die anschließend mit der doppelt molaren Menge an Dimethylamino(halogen)organoboran<sup>[12]</sup> behandelt wurde. Nach 3-tägigem Rühren bei Raumtemperatur ließen sich die Bis[(dimethylamino)organoboryl]methane 2a-c als farblose Flüssigkeiten in 71-78% Ausbeute gewinnen. Die Verbindungen 3 resultierten als ebenfalls farblose Flüssigkeiten in ca. 71 % Ausbeute bei der Umsetzung der Aminoborylmethane (2) mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Der in Schema 5 beschriebenen Syntheseroute zu Diborylmethanen sind jedoch enge Grenzen gesetzt. Erhöhte man den sterischen Anspruch der Aminogruppen in den Edukten 1, fand die Reaktion nicht mehr statt. Auch der Austausch der Alkyl bzw. Arylsubstituenten am Boratom durch die Dimethylaminogruppe führte lediglich über eine Reduktion zu Tetrakis(dimethylamino)diboran (4), so dass dieser Weg als alternativer Zugang zu CH<sub>2</sub>(BCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ausschied.

Für die Derivate **2a** und **2c** beobachtete man in den  ${}^{11}B{}^{1}H$ -NMR-Spektren Singulettresonanzen bei 43.2 bzw. 47.8 ppm, die mit dem  ${}^{11}B$ -NMR-Signal von **2b** bei 44.9 ppm gut vergleichbar waren. Im  ${}^{1}H$ -NMR-Spektrum von **2a** ordneten wir eine Singulettresonanz bei 1.21 ppm der CH<sub>2</sub>-Einheit



Schema 2. Cyclische Monoboryl- und Diborylcarbene.



Schema 3. Retrosynthese von Diborylcarben-Komplexen.



Schema 4. Allgemeines Syntheseprinzip für 1,2-Diaza-3,5-diborolidine.

**Dedicated Issue** 



Schema 5. Synthese von 3a-c.

zu, während die N-Methylgruppen zu gleichintensiven Singulettresonanzen bei 2.57 und 2.66 ppm Anlass gaben. Im Einklang mit Literaturdaten<sup>[10]</sup> registrierten wir für **3a–c** <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen bei 65.5, 74.3 und 74.0 ppm.

Die Synthese der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine **4a–c** gelang durch die Umsetzung einer 1:2 Mischung von 1,2-Diisopropylhydrazin und Triethylamin in Hexan mit jeweils einem Äquivalent der Diborylmethane **3a–c**. Verbindung **4a** ließ sich durch Sublimation als wachsartiger Feststoff in 71% Ausbeute gewinnen.

Derivat **4c** wurde nach Abtrennung des Ammoniumsalzes und Entfernung flüchtiger Komponenten im Vakuum als leicht verunreinigtes farbloses Öl in 91% Ausbeute erhalten. Bei Destillationsversuchen zersetzte sich die Substanz jedoch. Verbindung **4b** fiel in 55% Ausbeute als noch verunreinigtes Öl an, das auch nach mehrfacher Destillation nicht aufgereinigt werden konnte (Schema 6).

In den <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Heterocyclen **4a–c** wurden Singulettresonanzen im engen Bereich von 46.1 bis 48.1 ppm registriert. Diese waren gegenüber jenen in den acyclischen Vorstufen **2a–c** 43.2, 44.9 und 47.8 ppm leicht zu tiefem Feld verschoben. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von *Roeslers* 1,2-Diisopropyl-3,4,5-trimethyl-1,2-diaza-3,5-diborolidin

zeigte eine breite Singulettresonanz bei 46.9 ppm. Die Protonen der Methylenbrücke in **4a–c** gaben zu Singulettresonanzen bei 1.12, 0.53 und 0.42 ppm Anlass, während man die zugehörigen <sup>13</sup>C-Kerne in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren als breite Signale bei 20.5, 19.3 und 16.8 ppm beobachtete.

Um die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Diborolidins in eine Carbeneinheit umzuwandeln, muss formal H<sub>2</sub> abgespalten werden. Dies ist allerdings eine denkbar ungünstige Ausgangssituation, da solche Prozesse besonderer Bedingungen bedürfen. Für das weitere Vorgehen schien daher die Funktionalisierung der Methylenbrücke zwischen den Boratomen durch Halogene vielversprechend. Da die direkte Behandlung der Cyclen **4a–c** mit PhICl<sub>2</sub>, NBS, Brom oder Iod ausnahmslos zur Zersetzung führte, sollten die Ringe zunächst mit geeigneten Basen an der Methylenbrücke deprotoniert und dann mit milden Halogenierungsmitteln umgesetzt werden. Die Deprotonierung von **4a** zum Kaliumsalz **5** gelang problemlos mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid durch 12-stündiges Rühren einer THF-Lösung bei Raumtemperatur (Schema 7).

Verbindung **5** wurde als farbloses, stark hygroskopisches und oxidationsempfindliches Pulver in 78% Ausbeute gewonnen. Das Salz löste sich gut in THF. Es war nur mäßig in Ethylether löslich und in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Im Gegensatz hierzu war zwischen **4c** und KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auch nach längerer Reaktionszeit in THF keine Umsetzung im erwarteten Sinne zu beobachten. Erwärmen des Ansatzes zur Siedehitze führte zur Zersetzung.

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum einer THF(d<sub>8</sub>)-Lösung zeigte **5** eine Singulettresonanz bei 40.7 ppm, welche relativ zur konjugierten Säure **4a** um 6 ppm zu hohen Feld verschoben war. In den Alkaliderivaten der 4-methylsubstituierten Anionen wurden <sup>11</sup>B-Resonanzen bei 37.9–39.1 ppm registriert. Das am Heterocyclus verbleibende Proton wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als breite Singulettresonanz bei 3.35 ppm beobachtet, was sich mit der Pseudoaromatizität des cyclisch konjugierten  $6\pi$ -Elektronensystems erklären ließ. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum trat das dazu gehörige Kohlenstoffatom bei 89.5 ppm in Reso-



Schema 6. Synthese von 4a-c.



+ BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br / THF - 2KBr, - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (90%)



nanz. Dieser Befund ist für ionische Cyclopentadienyle (Cyclopentadienide) recht typisch. So erfuhr beispielsweise der entsprechende Kohlenstoffkern im NaC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> als Folge der Deprotonierung eine Tieffeldverschiebung um 52.2 ppm zu 105.2 ppm.<sup>[13]</sup> Versetzt man eine THF-Lösung von **5** tropfenweise mit der äquivalenten Menge einer Iod-THF-Lösung, so wurde statt des erwarteten 4-Ioddiazadiborolidins die zweikernige Verbindung **6** als Produkt einer formalen oxidativen Dimerisierung neben Zersetzungsprodukten gewonnen. Die Ausbeute an **6** wurde durch Einsatz der doppelten molaren Menge an **5** auf 75% gesteigert (Schema 8).

5

Die Synthese des dimeren Diazadiborolidinyls **6** aus **5** verlief deutlich übersichtlicher und in 90% Ausbeute, wenn zur Oxidation ein halbes Äquivalent 1,2-Dibromethan in THF-Lösung eingesetzt wurde. Die Verbindung fiel dabei als farbloses Öl an, das aus konzentrierten Pentanlösungen bei -35 °C kristallisierte. Für Verbindung **6** beobachtete man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entsprechend der beiden verknüpften Ringe zwei Signalsätze. Hieraus ließ sich auf eine gehinderte Rotation der Molekülhälften um die C–C Bindung schließen. Am deutlichsten war dies bei den Resonanzen der Isopropylgruppen ausgeprägt. Während die Methylgruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu mehreren sich überlagernden Signalen im Bereich von 0.96– 1.11 ppm Anlass gaben, wurden für die entsprechenden Kohlenstoffkerne in <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zwei Singulettresonanzen bei 23.8 und 24.2 ppm registriert. Zwei gleichintensive Septettresonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 3.84 und 3.88 ppm ordnen wir den CH-Protonen der Isopropylgruppen zu. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte hierfür entsprechend zwei Singulettresonanzen bei 48.9 und 49.1 ppm. Für die Protonen der C2H2-Brücke beobachtete man eine Singulettresonanz bei 1.44 ppm. Die hierzu gehörende Resonanz im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum fand sich als breite Singulettresonanz bei 31.5 ppm. Die im Molekül befindlichen Boratome gaben sich im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum durch eine breite Singulettresonanz bei 45.4 ppm zu erkennen. Das Entstehen der Dimeren würde aus sterischen Gründen kaum über eine nucleophile Substitution 2. Ordnung an primärgebildeten 4-Halogenderivaten verlaufen. Wir postulieren stattdessen hierfür einen Single-Electron-Transfer-Prozeß (SET), bei dem intermediär 1,2-Diaza-3,5-diborolidinyl-Radikale auftreten. Eine Dimerenbildung unterblieb bei der Behandlung des Kaliumderivates mit überschüssigem Trimethylchlorsilan. Hierbei wurde quantitativ das entsprechende 4-Trimethylsilyl-1,2-diaza-3,5-diborolidin (7) gebildet. Nach Umkristallisieren des öligen Rohproduktes aus n-Pentan isolierte man 7 analysenrein als nadelförmige Kristalle (Schema 9).

6



Schema 9. Synthese von 7 durch Silylierung von 5.





Schema 10. Synthese von 8.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von Produkt **7** wurde durch eine Singulettresonanz bei 46.1 ppm charakterisiert. Eine Singulettresonanz bei 1.44 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war dem Proton der BCH(Si)B-Brücke zwischen den Heteroatomen zuzuordnen. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wurde für das dazugehörige Kohlenstoffatom eine breite Singulettresonanz bei 31.7 ppm beobachtet.

Quecksilberorganyle sind in der Regel gute Transferreagenzien von Organylresten auf andere Metalle. *Roper* et al. haben in diesem Zusammenhang über Hg(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Quelle für CCl<sub>3</sub>bzw. CCl<sub>2</sub>-Liganden in Osmium-, Ruthenium- und Iridiumkomplexen berichtet.<sup>[14]</sup> Im Hinblick darauf haben wir die Kaliumverbindung mit einem halben Moläquivalent HgCl<sub>2</sub> in THF-Lösung zur Umsetzung gebracht. Das Bis(1,2-diaza-3,5diborolidinyl)quecksilber (**8**) wurde dabei als weißes Pulver in 97 % Ausbeute gewonnen. Die Kristallisation von **8** gelang aus konzentrierten *n*-Pentanlösungen bei –35 °C (Schema 10).

Im Gegensatz zur Verbindung 6 scheint das Quecksilberorganyl keiner eingeschränkten Rotation zu unterliegen. Somit fand man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur einen einzigen Signalsatz für die beiden Diazadiborolidinringe. Die Resonanzen der Isopropylreste traten bei 1.19 (d, <sup>3</sup>*J* = 6,8 Hz) und 4.08 ppm (sept, <sup>3</sup>*J* = 6,8 Hz) auf. Das am Ringkohlenstoff verbliebene Proton lieferte eine Singulettresonanz bei 2.54 ppm, welche relativ zu jener im Kaliumderivat **5** (3.35 ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben war. Das Ringkohlenstoffatom gab sich im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum als breite Singulettresonanz bei 61.5 ppm zu erkennen. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindung zeigte eine Singulettresonanz bei 41.6 ppm, welche gegenüber dem des Kaliumsalzes (40.7 ppm) nur geringfügig entschirmt war, während die <sup>11</sup>B-Resonanzen in **4a**, **6** und **7** bei deutlich tieferem Feld (45.2–46.1 ppm) auftraten.

#### Röntgenstrukturanalysen von 4a und 5-8

Einkristalle der Verbindung 4a, 6-8, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren, wurden aus gesättigten *n*-Pentanlösungen gezüchtet (Tabelle 1). Kristalle von 5 aus THF/Di-

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Details der Strukturanalysen von 4a, 6-8.

|  | 4a                             | 6   | 7  | 8                              |  |  |
|--|--------------------------------|---|--|--------------------------------|--|--|
| Formel   | $C_{19}H_{26}B_{2}N_{2}$       | $C_{38}H_{50}B_2N_4$  | C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si | $C_{38}H_{50}B_4HgN_4$         |  |  |
| M /g mol <sup>-1</sup>                         | 304.4                          | 606.06  | 376.22   | 806.65                         |  |  |
| Kristallgröße /mm                              | $0.31 \times 0.24 \times 0.20$ | $0.27 \times 0.27 \times 0.20$                              | $0.30 \times 0.30 \times 0.25$                                   | $0.30 \times 0.28 \times 0.19$ |  |  |
| Kristallsystem                                 | monoklin                       | monoklin  | monoklin   | monoklin                       |  |  |
| Raumgruppe                                     | $P2_1/c$                       | $P2_1/n$  | $P2_1/n$   | $P2_1/n$                       |  |  |
| Zellparameter                                  | -                              | -   |  |                                |  |  |
| a /Å   | 20.4859(4)                     | 11.3896(2)  | 6.3451(1)  | 14.0307(18)                    |  |  |
| b /Å   | 6.1864(2)                      | 19.1092(4)  | 24.6181(4)   | 10.0558(13)                    |  |  |
| c /Å   | 14.6350(3)                     | 17.5460(3)  | 14.4095(2)   | 14.506(2)                      |  |  |
| β /°   | 107.9832(14)                   | 107.1402(13)  | 91.2732(11)  | 112.08(1)                      |  |  |
| V/Å  | 1764.18(8)                     | 3649.18(12)   | 2250.27(6)   | 1896.5(4)                      |  |  |
| Ζ  | 4                              | 4   | 4  | 2                              |  |  |
| $\rho_{\rm calc} / g \cdot cm^{-3}$            | 1.145                          | 1.103   | 1.111  | 1.413                          |  |  |
| $\mu / \text{mm}^{-1}$                         | 0.065                          | 0.063   | 0.113  | 4.089                          |  |  |
| F (000)  | 656                            | 1304  | 816  | 812                            |  |  |
| $\Theta /^{\circ}$                             | 2.9-30.0                       | 3.2-27.5  | 3.0-27.5   | 3.0-30.0                       |  |  |
| Gemessene Reflexe                              | 37118                          | 64465   | 33336  | 49363                          |  |  |
| Unabhängige Reflexe                            | 5138                           | 8350  | 5142   | 5287                           |  |  |
| R (int)  | 0.054                          | 0.070   | 0.033  | 0.0306                         |  |  |
| Ref $[I > 2\sigma(I)]$                         | 4038                           | 5517  | 4438   | 3614                           |  |  |
| Parameter                                      | 212                            | 468   | 251  | 218                            |  |  |
| $R_1 [I > 2 \sigma (I)]$                       | 0.0475                         | 0.0551  | 0.0371   | 0.0156                         |  |  |
| wR2 (alle Daten)                               | 0.1332                         | 0.1449  | 0.0958   | 0.0374                         |  |  |
| $\Delta \rho_{\rm max/min}$ /e·Å <sup>-3</sup> | 0.326/-0.254                   | 0.265/-0.287  | 0.314/-0.241   | 0.937/-0.477                   |  |  |
| Bemerkung                                      | Fehlordnung von C(21)          | Fehlordnung von C(21) bis C(26) auf zwei Positionen (57:43) |  |                                |  |  |



Abbildung 1. Molekülstrukturen von 4a und 5-8 im Kristall.

oxan/n-Hexan Gemischen waren von minderer Qualität, so dass sich die Struktur nur bis zu einem R-Wert von 10% verfeinern ließ. Auf die Diskussion struktureller Details des Kaliumderivates wird daher an dieser Stelle verzichtet. Die Strukturen zeigen Moleküle mit zentralen nahezu planaren 1,2-Diaza-3,5-diborolidin-Ringen (Abbildung 1).

Die Winkelsumme innerhalb der fünfgliedrigen Cyclen beträgt für die Verbindung **4a** 538.8(1)°, während die Werte in **6**  $(539.3(1)^\circ)$ , **7**  $(540.1(1)^\circ)$  und **8**  $(539.5(2)^\circ)$  die ideale Winkelsumme von 540° erreichen. Entsprechend ist das Kohlenstoffatom C(1) in **4a** um 4.7° aus der besten Ebene durch die Borund Stickstoffatome ausgelenkt. Die Phenylringe an den Boratomen sind dabei um 33.4° bzw. 60.6° gegen diese Ebene verdreht. Die Quecksilberverbindung weist am linearkoordinierten Metallatom ein Inversionszentrum auf. Die Ebenen durch die Heterocyclen bilden mit dem Vektor C–Hg–C einen Winkel von 110.4°.

Die B–N-Bindungslängen innerhalb der 1,2-Diaza-3,5-diborolidin-Einheiten von **4a**, **6** und **7** sind mit 1.405 Å (av) praktisch gleich und haben Mehrfachbindungscharakter (Tabelle 2). Sie sind im Vergleich zu den B-N-Abständen in Borazinen (1.42–1.44 Å)<sup>[15]</sup> und 1,2-Dihydro-1,2-azaborinen (1.45 Å) <sup>[16,17]</sup> deutlich verkürzt und eher mit lokalisierten B-N-Kontakten in acyclischen Aminoboranen  $R_2B = NR_2(1.41 \text{ Å})^{[15]}$ vergleichbar. Ähnlich kurze B-N-Bindungen wurden in neutralen 1,2-Azaborolen gemessen.<sup>[18]</sup> Gegenüber 4a, 6 und 7 sind die B-N-Bindungen im Quecksilberderivat 8 signifikant aufgeweitet (1.427(3) und 1.425(3) Å). Die endo- sowie exocyclischen B-C-Bindungslängen in 4a, 6 und 7 variieren von 1.567(2) bis 1.584(2) Å und sind charakteristisch für Einfachbindungen. In 8 hingegen sind die endocyclischen B-C-Bindungen mit 1.552(3) bzw. 1.555(3) Å leicht verkürzt. Die N-N-Bindungslängen variieren von 1.447(2) in 8 bis 1.465(1) Å in 4a und liegen im entsprechenden Bereich von N-N-Einfachbindungslänge in Hydrazinen (1.45 Å).<sup>[19]</sup> Die endocyclischen Bindungswinkel B-C-B 100.9(1)-103.2(2)° sind deutlich spitzer als jene an den Boratomen C-B-N 107.8(2)-109.5(1)° oder an den Stickstoffatomen B-N-N 109.8(4)-110.7(1)°.



| Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen /Å, I | Bindungs- und Torsionswinkel /°. |
|---|----------------------------------|
|---|----------------------------------|

|                         | 4a  | 6   | 7   | 8   |
|-------------------------|---|---|---|---|
| Bindungslängen<br>B–C   | B(1)-C(1) 1.567(2)<br>B(2)-C(1) 1.580(2)<br>B(1)-C(8) 1.577(2)<br>B(2)-C(14) 1.579(2) | $\begin{array}{c} B(1)-C(1) \ 1.570(2)\\ B(2)-C(1) \ 1.571(2)\\ B(3)-C(20) \ 1.562(2)\\ B(4)-C(20) \ 1.573(2)\\ B(1)-C(8) \ 1.575(2)\\ B(2)-C(14) \ 1.577(2)\\ B(3)-C(27) \ 1.574(3)\\ B(4)-C(33) \ 1.576(3)\\ \end{array}$ | B(1)-C(1) 1.571(2)<br>B(2)-C(1) 1.578(2)<br>B(1)-C(8) 1.573(2)<br>B(2)-C(14) 1.584(2) | B(1)-C(1) 1.552(3)<br>B(2)-C(1) 1.555(3)<br>B(1)-C(8) 1.584(3)<br>B(2)-C(14) 1.570(3) |
| B–N                     | B(1)–N(1) 1.408(1)<br>B(2)–N(2) 1.410(2)  | B(1)–N(1) 1.406(2)<br>B(2)–N(2) 1.400(2)<br>B(3)–N(3) 1.399(2)<br>B(4)–N(4) 1.400(2)  | B(1)–N(2) 1.410(2)<br>B(2)–N(2) 1.410(2)  | B(1)–N(1) 1.427(3)<br>B(2)–N(2) 1.425(3)  |
| N–N                     | N(1)-N(2) 1.465(1)  | N(1)–N(2) 1.464(2)<br>N(3)–N(4) 1.462(2)  | N(1)-N(2) 1.457(1)  | N(1)-N(2) 1.447(2)  |
| N–C                     | N(1)-C(2) 1.477(1)<br>N(2)-C(5) 1.483(1)  | N(1)-C(2) 1.479(2)<br>N(2)-C(5) 1.473(2)<br>N(3)-C(21A) 1.511(5)<br>N(3)-C(21B) 1.478(7)<br>N(4)-C(24A) 1.487(6)<br>N(4)-C(24B) 1.520(7)  | N(1)–C(2) 1.482(2)<br>N(2)–C(5) 1.474(2)  | N(1)–C(2) 1.482(3)<br>N(2)–C(5) 1.484(3)  |
| C–X                     |   | C(1)-C(20) 1.539(2)   | C(1)–Si(1) 1.883(1)   | C(1)–Hg(1) 2.139(2)   |
| Bindungswinkel<br>B–C–B | B(1)-C(1)-B(2) 101.9(1)   | B(1)–C(1)–B(2) 101.5(1)<br>B(3)–C(20)–B(4) 101.3(1)   | B(1)-C(1)-B(2) 100.9(1)   | B(1)-C(1)-B(2) 103.2(2)   |
| C-B-N                   | C(1)–B(1)–N(1) 108.6(1)<br>C(1)–B(2)–N(2) 108.6(1)                                    | C(1)–B(1)–N(1) 108.9(1)<br>C(1)–B(2)–N(2) 108.7(1)<br>C(20)–B(3)–N(3) 109.4(1)<br>C(20)–B(4)–N(4) 108.4(1)  | C(1)–B(1)–N(1) 109.5(1)<br>C(1)–B(2)–N(2) 109.3(1)                                    | C(1)–B(1)–N(1) 108.0(2)<br>C(1)–B(2)–N(2) 107.8(2)                                    |
| B-N-N                   | B(1)–N(1)–N(2) 110.7(1)<br>B(2)–N(2)–N(1) 109.9(1)                                    | B(1)–N(1)–N(2) 109.8(1)<br>B(2)–N(2)–N(1) 110.6(1)<br>B(3)–N(3)–N(4) 109.7(1)<br>B(4)–N(4)–N(3) 110.5(1)  | B(1)–N(1)–N(2) 110.1(1)<br>B(2)–N(2)–N(1) 110.2(1)                                    | B(1)–N(1)–N(2) 110.1(2)<br>B(2)–N(2)–N(1) 110.4(2)                                    |
| Winkelsummen            | 538.8(1)  | 539.3(1); 539.5(1)  | 540.0(1)  | 539.5   |
|                         | Ph Ph HN Ph   | Et <sub>2</sub> O oder <i>n</i> -Pentan<br>rt, -CH <sub>4</sub>   | Ph<br>Pt<br>Pt<br>$R = OEt, C_3H_5$<br>Ph   |   |
|                         | +<br>Me <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> ( $\mu$ -SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>         | + 4a, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> // ➤<br>keine Reaktion  | Ph<br>N<br>N<br>Pt<br>B<br>N  | <   |

Schema 11. Versuchte Synthese eines Diborylcarbenplatin-Komplexes.

#### Komplexierungsversuche

Um 1,2-Diazaborolidin (**4a**) in einen Carbenliganden zu überführen, muss aus der Methylenbrücke des Heterocyclus formal  $H_2$  abgespalten werden. Hierzu scheint ein  $\beta$ -Diketimi-

natoplatinkomplex ge eignet, mit dessen Hilfe Ethylether bzw. n-Pentan dehydri ert wurde (Schema 11).<sup>[20]</sup>

In Anlehnung an Arbeiten von *Roper* et al. zu Carbenkomplex-Synthesen über Quecksilberorganyle haben wir das Bis(1,2-diaza-3,5-diborolidinyl)quecksilber Derivat **8** mehrere







 $L_nMX_2 = Cp_TiCl_2, Ind_ZrCl_2, (Ph_3P)_PdCl_2, Cp^*TaCl_4$ 

Schema 13. Versuchte Synthesen von cyclischen Diborylcarbenkomplexen mit 5.

Stunden in siedendem Toluol den Komplexen OsHCl(CO)  $(PPh_3)_3^{[21]}$  bzw. IrHCl(PPh\_3)\_3^{[22]} ausgesetzt (Schema 12).

Aus dem Ansatz wurden jedoch **8** und die Edelmetallkomplexe unzersetzt zurück erhalten. Möglicherweise ist das Ausbleiben einer Reaktion mit dem großen Raumanspruch der Reaktanden zu erklären, der der einleitenden oxidativen Addition der Hg–C-Bindung von **8** an das Metallatom entgegen steht. Auch die Reaktion des Kaliumsalzes **5** mit den Komplexen  $(C_5H_5)_2TiCl_2$   $(C_9H_7)_2ZrCl_2$ ,  $(Ph_3P)_2PdCl_2$  und  $(C_5Me_5)TaCl_4$  führt nicht zur erwarteten Kondensation unter Bildung von Carbenkomplexen, sondern lediglich zur uncharakteristischen Zersetzung der Edukte (Schema 13).

#### Zusammenfassung und Ausblick

In Analogie zu den elektronenreichen N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und deren Komplexe ist das Gebiet der elektronenarmen B-heterocyclischen Carbene bzw. das ihrer Übergangsmetallkomplexe bis dato unerforscht. Ein von uns beschrittener Syntheseweg zu solchen Systemen beinhaltet die Herstellung von 1,2-Diaza-3,5-diborolidinen (4) mit einem intakten BCH<sub>2</sub>B-Motiv. Verbindungen **4a–c** wurden durch Cyclokondensation von Bis(chlororganylboryl)methanen mit 1,2-Diisopropylhydrazin gewonnen. Derivat **4a** wurde zum Kaliumsalz **5** deprotoniert. Versuche das Anion durch Reaktion mit Iod bzw. BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br in ein 4-Halogenderivat mit guter Abgangsgruppe zu überführen, lieferten mit **6** ein Dimerisierungsprodukt. Demgegenüber gelang es problemlos, das Anion von **5** zu silylieren und zu merkurieren. Erste orientierende Komplexierungsversuche von **4a**, **5** und **8** zu den gesuchten cyclischen Diborylcarbenkomplexen schlugen dagegen fehl.

#### **Experimenteller Teil**

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von trockenem und sauerstofffreiem Argon in Schlenkapparaturen durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Die Verbindungen Dimethylamino(phenyl)chlorboran,<sup>[12]</sup> Dimethylamino(methyl)bromboran,<sup>[12]</sup> Dimethyl-amino(isopropyl)chlorboran,<sup>[12]</sup> sowie die Komplexe [OsHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[21]</sup> und [IrHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[22]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker AM Avance DRX 500 Spektrometer registriert. Externe Standards: SiMe<sub>4</sub> für <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O für <sup>11</sup>B. Die Massenspektren wurden mit einem VG Autospec sector field Massenspektrometer (Micromass) aufgenommen.

**1,1-Bis[dimethylamino(phenyl)boryl]methan** (2a): Magnesiumamalgam wurde durch 24-stündige Reaktion von Magnesiumspänen (4.0 g, 0.17 mol) mit Quecksilber (400 g) bei 20 °C hergestellt. Anschließend wurde die Legierung mit einem Gemisch aus Ethylether (300 mL), Benzol (300 mL) und Dibrommethan (10 mL) überschichtet und kräftig gerührt. Nach ca. 20 min wurde die Suspension mit Dimethylamino(phenyl)chlorboran (24.6 g, 0.146 mol) versetzt und weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde erneut Dibrommethan (5 mL, 70 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und weitere 20 h gerührt. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Nach insgesamt dreitägiger Reaktionsdauer wurde eine klare gelbe Lösung von der Legierung dekantiert und im Vakuum von Lösungsmitteln und



weiteren flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan (400 mL) aufgenommen, filtriert und das Filtrat wurde zur Trocknung eingeengt. Durch Destillation bei 1 mbar ließ sich **2a** als farbloses Öl abtrennen. Ausbeute 15.8 g (78 %).

<sup>1</sup>**H NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.21$  [s, 2 H, BCH<sub>2</sub>B], 2.57 [s, 6 H, NCH<sub>3</sub>], 2.66 [s, 6 H, NCH<sub>3</sub>], 7.23–7.41 [m, 10 H, Aryl-H]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} **NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 18.8$  [s, BCH<sub>2</sub>B], 39.7, 41.1 [s, NCH<sub>3</sub>], 126.3, 127.2, 130.7, 146.2 [s, Aryl-C]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} **NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 43.2$  [s]. **MS** (EI): m/z = 278.0 [100%, M<sup>+</sup>], 200.9 [100%, M<sup>+</sup>-Ph].

**1,1-Bis[(chloro(phenyl)boryl)]methan (3a): 2a** (15.8 g, 57.0 mmol) wurde in Ethylether (400 mL) gelöst und bei 0 °C mit einem Überschuss von trockenem HCl-Gas versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde filtriert und das Filtrat bei ca. 30 mbar von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan (400 mL) aufgenommen, filtriert und erneut zur Trockene eingeengt. Durch Destillation bei 0.1 mbar wurden 11.6 g (82%) **3a** als farbloses Öl gewonnen. Die spektroskopischen Daten des Destillats stimmten mit den Literaturangaben<sup>[12]</sup> überein.

**1,1-Bis[dimethylamino(methyl)boryl)]methan (2b):** Wie zuvor beschrieben, lieferte die Umsetzung von Dimethylamino(methyl)bromboran (28.9 g, 156 mmol) mit 1%-igem Magnesiumamalgam (450 g) und Dibrommethan (18 mL) nach Destillation des Rohprodukts bei 7 mbar 8.5 g (71%) **2b** als farbloses Öl, dessen analytische Daten der Literatur<sup>[12]</sup> entsprachen.

**1,1-Bis[chlor(methyl)boryl]methan (3b):** Eine Lösung von 1,1-Bis[dimethylamino(methyl)boryl]methan (**2b**) (3.5 g, 22,7 mmol) in Ethylether (30 mL) wurde mit einem Überschuss an trockenem HCl-Gas versetzt und der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat fraktionierend kondensiert. In der ersten Kühlfalle von –78 °C wurde der Ethylether gesammelt. Die 2. Kühlfalle bei –196 °C enthielt 2.4 g an Produkt **3b**, dessen spektroskopische Daten mit den Literaturwerten<sup>[12]</sup> übereinstimmten.

**1,1-Bis[chlor(isopropyl)boryl]methan (3c):** Analog zur Synthese von **2a** und **3a** wurde aus Dimethylamino(isopropyl)chlorboran (20 g, 150 mmol), 1%-igem Magnesiumamalgam (400 g) und Dibrommethan (18 mL) mit anschließender Chlorwasserstoffbehandlung und Destillation bei 12 mbar 7.0 g (48%) **3c** als farbloses Öl erhalten, dessen Spektren den Literaturangaben<sup>[12]</sup> entsprachen.

**1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolidin** (**4a**): Eine Lösung von 1,2-Diisopropylhydrazin (2.46 g, 21.2 mmol) und Triethylamin (2.48 g, 42.4 mmol) in *n*-Hexan (75 mL) wurde langsam unter Rühren zur *n*-Hexanlösung von 1,1-Bis[chlor(phenyl)boryl]methan (**3a**) (5.22 g, 21.2 mmol) getropft. Nach 12 h Rühren bei 20 °C wurde vom farblosen Niederschlag abfiltriert und anschließend wurde das Filtrat von Lösungsmitteln und flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Der ölige Rückstand wurde zunächst aus *n*-Pentan kristallisiert und anschließend bei 10<sup>-6</sup> bar im Temperaturintervall 55–60 °C sublimiert, wobei 4.53 g (71 %) des Produkts gewonnen wurden.

<sup>1</sup>**H** NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.12 [s, 2 H, B–CH<sub>2</sub>–B], 1.15 [d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.01 [sept, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 2 H, N–CH], 7.18 [m, 2 H, *p*-Aryl-*H*], 7.21 [t, 4 H, *m*-Aryl-*H*], 7.50 [d, 4 H, *o*-Aryl-*H*]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 20.5 [s, br, B–C–B], 23.5 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.7 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127.7 [s, *p*-Aryl-C], 128.3 [s, *m*-Aryl-C], 132.4 [s, *o*-Aryl-C]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 46.1 [s]. MS (EI) *m*/*z* = 304.2 [2%, M<sup>+</sup>], 159.1 [100%, M<sup>+</sup>-*i*PrNBPh]. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (304.04 g·mol<sup>-1</sup>): ber. 74.94% C, 8.61% H, 9.21%N; gef. 74.71% C, 8.57% H, 8.94%N.

**1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-dimethyl-2,5-diborolidin (4b):** Eine Lösung von Diisopropylhydrazin (0.79 g, 6.8 mmol) und Triethylamin (1.33 g, 13.2 mmol) in Hexan (30 mL) wurde langsam zu einer Lösung von 1,1-Bis[chlor(methyl)boryl]methan (0.93 g, 6.8 mmol) getropft und das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel in Vakuum entfernt, wobei 0.81 g noch verunreinigtes Produkt **4b** erhalten wurden. Versuche, die Substanz durch Destillation bei 7 mbar und 70 °C Badtemperatur zu reinigen, führten zur Zersetzung.

**1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diisopropyl-3,5-diborolidin (4c):** Eine Lösung von 1,2-Diisopropylhydrazin (1.75 g, 15.0 mmol) und Triethylamin (3.05 g, 30.1 mmol) in *n*-Hexan (50 mL) wurde langsam unter Rühren zu einer *n*-Hexanlösung (20 mL) von 1,1-Bis[chlor(isopropyl)boryl]methan (2.90 g, 15.0 mmol) getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt dabei 3.23 g (91%) an leicht verunreinigtem Produkt **4c** als farbloses Öl. Verlässliche Elementaranalysen wurden aufgrund von Hydrolyseempfindlichkeit und geringen Verunreinigungen nicht erhalten.

<sup>1</sup>**H** NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.42$  [s, 2 H, B–CH<sub>2</sub>–B], 1.10, 1.21 [d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.49 [sept, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, B–CH], 3.86 [sept, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, N–CH]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.3$  [s, br, B–CH], 16.8 [s, br, B–C–B], 21.5, 23.7 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47.9 [s, N–CH]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 48.1$  [s]. MS (EI) m/z = 236.0 [12%, M<sup>+</sup>], 192.9 [100%, M<sup>+</sup>-*i*Pr].

**1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyl-3,5-diborolyl)kalium** (5): Eine Lösung von Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (0.82 g, 4.1 mmol) in THF (15 mL) wurde unter zügigem Zutropfen mit einer Lösung von **4a** (1.24 g, 4.1 mmol) in THF (20 mL) vereinigt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der gelbe feste Rückstand wurde mit *n*-Hexan (2  $\times$  20 mL) gewaschen, wobei 1.1 g (78 %) des Kaliumsalzes **5** als farbloses Pulver erhalten wurden. Farblose Kristalle der Substanz ließen sich durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF/Dioxan-Lösung des Produkts gewinnen. Verlässliche Elementaranalysen konnten wegen der Empfindlichkeit des Salzes gegen Atmosphärilien nicht erhalten werden.

<sup>1</sup>**H NMR** ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.13 [d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.35 [s, 1 H, B–CHK–B], 3.92 [sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, N–CH], 6.95 [t, 2 H, *p*-Aryl-*H*], 7.05 [t, 4 H, *m*-Aryl-*H*], 7.50 [d, 4 H, *o*-Aryl-*H*]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>**H**} **NMR** ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 21.5 [s, br, B–C–B], 23.8 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.6 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 124.8 [s, *p*-Aryl-C], 126.9 [s, *m*-Aryl-C], 134.5 [s, *o*-Aryl-C]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>**H**} **NMR** ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 40.7 [s].

**Bis(1,2-diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyl-3,5-diborolyl)**(*C-C*) (6): Weg 1: Eine Lösung von **5** (0.52 g, 1.5 mmol) in THF (15 mL) wurde tropfenweise mit einer Lösung von Dibromethan (0.28 g, 1.5 mmol) in THF (3 mL) versetzt und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und flüchtige Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 × 25 mL) extrahiert. Das Filtrat der vereinigten Extrakte wurde vom Lösungsmittel befreit und bei  $10^{-6}$  bar getrocknet. Das Produkt **6** wurde als farbloses Öl erhalten, das aus *n*-Pentan bei –35 °C kristallisierte (Ausbeute 0.41g 90%).

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.96–1.06 [m, 24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.44 [s, 2 H, B–CH–B], 3.85 [m, 4 H, N–CH], 7.17–7.45 [m, 20 H, Aryl-H]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 23.8, 24.2 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 31.5 [s, br, B– C–B], 48.9, 49.1 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127.5, 127.6, 127.8, 127.9, 132.9, 133.2 [s, Aryl-C] 141.9 [s, *i*-Aryl-C]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 45.4

## ARTICLE

[s]. **MS** (EI) m/z = 606.1 [7%, M<sup>+</sup>], 562.9 [100%, M<sup>+</sup>-*i*Pr]. C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>B<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (606.07 g·mol<sup>-1</sup>): ber. 75.31% C, 8.32% H, 9.24%N; gef. 75.74% C, 8.99% H, 8.62%N.

Weg 2: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **5** (0.23 g, 0.67 mmol) in THF (10 mL) wurde langsam eine Lösung von Iod (0.086 g, 0.34 mmol) in THF (20 mL) getropft. Die braune Iodlösung wurde sofort entfärbt, wobei sich ein farbloser Niederschlag abschied. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 15 h bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (20 mL) extrahiert. So wurden 0.125 g **6** (75%) erhalten.

**1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-phenyl-3,5-diborolyl-trimethylsilan** (7): Eine Lösung von **5** (0.140 g, 0.41 mmol) in THF (10 mL) wurde mit Trimethylchlorsilan (0.074 g, 0.68 mmol) versetzt und der Ansatz wurde anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde zur Trockene eingeengt und der ölige Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert (3 × 10 mL). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **7** als Öl erhalten. Nadelförmige Kristalle des Produkts wurden aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung bei –30 °C gewonnen (Ausbeute 0.155 g, 98%).

<sup>1</sup>**H** NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -0.11 [s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.14, 1.19 [d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.44 [s, 1 H, B–CH–B], 4.14 [sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 2 H, N–CH], 7.18 [m, 2 H, *p*-Aryl-H], 7.26 [t, 4 H, *m*-Aryl-H], 7.47 [d, 4 H, *o*-Aryl-H]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.5 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 23.7, 24.1 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 31.7 [s, br, B–C–B], 49.5 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127.8, 128.0, 132.9, 143.5 [s, Aryl-C]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 46.1 [s]. MS (EI) *m/z* = 376.2 [100 %, M<sup>+</sup>], 333.1 [15 %, M<sup>+</sup>-iPr]. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si (376.23 g·mol<sup>-1</sup>): ber. 70.23 % C, 9.11 % H, 7.45 % N; gef. 70.45 % C, 8.99 % H, 7.19 % N.

**Bis(1,2-diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyl-3,5-diborolyl)queck**silber (8): Eine Lösung von 5 (0.32 g, 0.92 mmol) in THF (50 mL) wurde mit festem Quecksilberdichlorid (0.13 g, 0.46 mmol) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 3 h bildete sich eine graue Suspension. Das Lösungsmittel und flüchtige Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2  $\times$  25 mL) extrahiert. So wurden 0.36 g 8 (97%) als weißes Pulver erhalten. Kristallisation aus konzentrierter *n*-Pentanlösung bei –35 °C lieferte farblose kandisartige Kristalle.

<sup>1</sup>**H** NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.19, 1.20 [d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.54 [s, 2 H, B–CH–B], 4.08 [sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, N–CH], 7.20 [m, 4 H, *p*-Aryl-*H*], 7.26 [t, 8 H, *m*-Aryl-*H*], 7.56 [d, 8 H, *o*-Aryl-*H*], <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>**H**} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.0, 24.1 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 50.6 [s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 61.5 [s, br, B–C–B], 127.7, 128.3, 132.4 [s, Aryl-C] 142.3 [s, *i*-Aryl-C]. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>**H**} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 41.6 [s]. MS (EI) *m*/*z* = 806.6 [2%, HgL<sub>2</sub><sup>+</sup>], 503.6 [100%, HgL<sup>+</sup>], 303.0 [82%, L<sup>+</sup>]. C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>B<sub>4</sub>HgN<sub>4</sub> (806.66 g·mol<sup>-1</sup>): Aufgrund des hohen Quecksilbergehaltes wurde eine C,H,N-Verbrennungsanalyse nicht durchgeführt.

Umsetzung von 8 mit [OsHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. [IrHCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]: Zu den siedenden Lösungen der Metallkomplexe [OsHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. [IrHCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (jeweils 0.15 mmol) in Toluol (20 mL) wurde zügig eine Lösung von 8 (0.165 g, 2.0 mmol) in Toluol (5 mL) getropft. Der Ansatz wurde weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend im Eisbad abgekühlt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der ölige orangefarbene Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert (3 × 5 mL). Als Rückstand blieben die Komplexe [OsHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. [IrHCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] als farblose Pulver. Aus dem Pentanextrakt ließ sich Verbindung 8 ohne nennenswerte Zersetzung zurückgewinnen.

#### **Röntgenstrukturanalyse**

Alle Messungen wurden mit einem Bruker Nonius Kappa CCD Diffraktometer mit Mo- $K_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei einer Temperatur von 100(2) K durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  unter Verwendung des Programmpakets SHELX-97.<sup>[23]</sup> verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anistrop verfeinert, Wasserstoffatome an berechneten Positionen berücksichtigt. CCDC-832776 (**4a**), CCDC-832777 (**6**), CCDC-832778 (**7**) sowie CCDC-832779 (**8**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderungen: www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif

#### Literatur

- Übersichten: a) K.-H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes* VCH, Weinheim **1983**; b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651–664.
- [2] A. Fürstner, Angew. Chem. 2000, 112, 3140–3172; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3012–3043.
- [3] a) W. A. Herrmann, Angew. Chem. 2002, 114, 1342–1362; Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1290–1390; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, Angew. Chem. 2008, 120, 3166–3216; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3122–3172; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, Chem. Rev. 2000, 100, 39–91.
- [4] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1119–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1021–1024; b) D. Enders, O. Niemeier, A. Herseler, *Chem. Rev.* 2007, 107, 5606–5655.
- [5] a) D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 2005, *117*, 1728–1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 1700–1703; b) J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saumier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* 2007, *2*, 178–187.
- [6] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, Angew. Chem. 2005, 117, 5851–5855; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5705–5709; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, Angew. Chem. 2007, 119, 2957–2960; Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2899–2902; c) F. E. Hahn, Angew. Chem. 2006, 118, 1374–1378; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1348–1352.
- [7] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 3454–3460.
- [8] a) Acyclische Diborylcarbene wurden als reaktive Intermediate postuliert: M. Menzel, H.-J. Winkler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1476–1476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1340–1343; b) Zu Metallkomplexen acyclischer Diborylcarbene siehe: A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, D. Steiner, A. Berndt, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1194–1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1111–1113; I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M.-M. Rohmer, J. Devemy, A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 294–299.
- [9] a) H. V. Ly, T. D. Forster, D. Maley, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.* 2005, 4468–4470; b) H. V. Ly, T. D. Forster, A. M. Corrente, D. J. Eisler, J. Konu, M. Parvez, R. Roesler, *Organometallics* 2007, 26, 1750–1756; c) H. V. Ly, T. D. Forster, M. Parvez, R. Mc Donald, R. Roesler, *Organometallics* 2007, 26, 3516–3523; d) H. V. Ly, J. Konu, M. Parvez, R. Roesler, *Dalton Trans.* 2008, 3454–3460; e) H. V. Ly, J. Moilanen, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.* 2011, 47, 8391–8393.
- [10] B. Ederer, N. Metzler, H. Nöth, Chem. Ber. 1993, 126, 2003– 2010.
- [11] W. Siebert, V. Ender, R. Schütze, Z. Naturforsch. 1985, 40b, 996– 997.
- [12] R. H. Cragg, T. J. Miller, J. Organomet. Chem. 1982, 201–232.



- [13] N. A. Ogorodnikova, A. A. Koridze, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1983, 2047.
- [14] a) G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 1206–1207; b) G. R. Clark, W. R. Roper, A. H. Wright, J. Organomet. Chem. 1982, 236, C7–C10.
- [15] P. Paetzold, Adv. Inorg. Chem. 1987, 31, 123–170.
- [16] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, Organometallics 2008, 27, 1345–1346.
- [17] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S. Y. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 7250–7252.
- [18] a) G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, Chem. Ber.

**1988**, *121*, 1873–1880; b) G. Schmid, J. Reschke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1891–1894.

- [19] K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kutchitsu, J. Phys. Chem. 1982, 86, 602–606.
- [20] J. N. M. West, P. S. White, J. L. Templeton, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 12372–12373.
- [21] L. Vaska, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 1943–1950.
- [22] L. Vaska, J. W. Di Luzio, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 4989– 4990.
- [23] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A 2008, 64, 112-122.

Eingegangen am: 18. Juli 2011 Online veröffentlicht: 27. September 2011