

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXXVIII¹⁾

Die *N*-Metallierung von Dimethyl(methylamino)boran mit Organolithium-Verbindungen²⁾

Hermann Fußstetter, Rudolf Kroll und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 3. Februar 1977

Die *N*-Lithiierung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (**1**) mit Lithiumorganylen LiR führt in einer lösungsmittelabhängigen Konkurrenzreaktion unter Deprotonierung zu $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ (**2**) und unter Carbanion-Addition an das Lewis-saure Bor-Atom zu $\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{RB}-\text{NHCH}_3]$ **3.3** ($\text{R} = \text{CH}_3$) zersetzt sich langsam in CH_4 und **2**. In einer Folgereaktion setzt sich **1** mit **2** zu $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (**6**) und $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$ (**4**) um. – Reines **2** erhält man aus **1** und *tert*-Butyllithium in Pentan, das 1:1-Addukt aus **2** und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) aus **1** und LiCH_3 in Gegenwart von TMEDA. NMR-Spektren geben Hinweise auf die Konstitution dieser Verbindungen.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXXVIII¹⁾

N-Metalation of Dimethyl(methylamino)borane by Organolithium Reagents²⁾

The *N*-lithiation of $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (**1**) by organolithium reagents LiR is characterized by a solvent-dependent competition between the deprotonation to $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ (**2**) and the carbanion addition to the Lewis-acidic boron atom to yield $\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{RB}-\text{NHCH}_3]$ **3.3** ($\text{R} = \text{CH}_3$) decomposes slowly to form CH_4 and **2**. Moreover, **1** reacts with **2** to give $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (**6**) and $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$ (**4**). – Pure **2** is obtained from **1** and *tert*-butyllithium in pentane solution, and the 1:1 adduct of **2** with *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA) is formed from **1** and LiCH_3 in the presence of TMEDA. NMR spectra indicate the structure of these compounds.

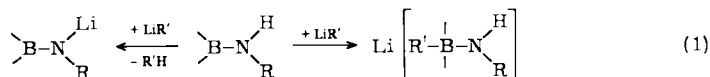
N-Metallierte Aminoborane eignen sich zur Darstellung *N*-funktioneller Aminoborane, die z. B. über die Si – *N*-Spaltung oder Aminolyse nicht oder nur schwer zugänglich sind³⁾. Hierfür ist der ausgeprägte nucleophile Charakter dieser meist *in situ* eingesetzten Reagentien verantwortlich. Die Metallierung der Aminoborane wurde bisher

¹⁾ LXXXVII. Mittel.: K. Barlos und H. Nöth, Chem. Ber. 110, 2790 (1977).

²⁾ Teil der Dissertation H. Fußstetter, Univ. München 1977, und der Staatsexamensarbeit R. Kroll, Univ. München 1974.

³⁾ ^{3a)} M. J. S. Dewar und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. 83, 187 (1961). – ^{3b)} R. I. Wagner und J. L. Bradford, Inorg. Chem. 1, 99 (1962). – ^{3c)} S. Lukas, Dissertation, Univ. München 1962. – ^{3d)} P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. 4, 886 (1965). – ^{3e)} H. Nöth und G. Abeler, Angew. Chem. 77, 506 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 522 (1965). – ^{3f)} H. Nöth und G. Abeler, Chem. Ber. 101, 969 (1968). – ^{3g)} I. Geisler und H. Nöth, Chem. Commun. 1969, 775. – ^{3h)} H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 16, 357 (1969). – ³ⁱ⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2234 (1970).

noch nicht näher untersucht⁴⁾, insbesondere steht jegliche strukturelle Charakterisierung dieser Verbindungsklasse aus. Uns schien eine genauere Untersuchung der *N*-Metallierung von Aminoboranen $R_{3-n}B(NHR)_n$ mit organometallischen Verbindungen erforderlich, da gemäß (1) eine Konkurrenz der *N*-Metallierung des Aminoborans mit einer Borat-Bildung zu erwarten war und deren Kenntnis sowohl vom Standpunkt der Selektivität wie der Ermittlung optimaler Darstellungsbedingungen der Reagentien von Interesse ist. Wir berichten hier über die Umsetzung von Dimethyl(methylamino)boran (1) mit Organolithium-Verbindungen.



Metallierung mit Methyllithium: Lösungsmiteleinfluß

Die Hauptreaktionen

LiCH_3 eignet sich zur Untersuchung der Reaktion (1) besonders gut, da sich entstehendes Methan leicht gasvolumetrisch quantitativ bestimmen läßt, und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1) deshalb, weil es eine einfache Verfolgung der Umsetzung durch NMR-Spektroskopie erlaubt⁵⁾. Polarität und Basizität des Lösungsmittels beeinflussen aber nicht nur den Assoziationsgrad des Methyllithiums und damit seine Carbanion-Aktivität, sondern durch Säure-Base-Wechselwirkung mit der Organobor-Verbindung dessen Lewis-Acidität. Somit waren von vornherein keine einfachen Verhältnisse zu erwarten.

Als Lösungsmittel steigender Basizität wählten wir Ether, Tetrahydrofuran (THF), Triethylamin (TEA) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA). Tab. 1 enthält die erreichten Methan-Ausbeuten. Einer raschen und quantitativen CH_4 -Bildung in TMEDA steht in den drei anderen Lösungsmitteln eine unvollständige gegenüber. Zudem erfolgt die CH_4 -Entwicklung deutlich in zwei Schritten: einer schnellen Reaktion (die beim Schmelzen der eingefrorenen Lösung einsetzt) folgt eine langsame. Da aber in keinem Fall die CH_4 -Ausbeute 100% erreicht, muß mindestens eine weitere Umsetzung unter LiCH_3 -Verbrauch ablaufen, die bis zu 17% des eingesetzten LiCH_3 beansprucht.

Nach ^1H -NMR-Spektren wird das eingesetzte Methyllithium in Ether, THF und TEA in der Zeit, die zwischen dem Mischen und der Aufnahme vergeht (≈ 10 min), vollständig verbraucht. Somit muß die langsame Methanentwicklung von einem relativ stabilen Zwischenprodukt aus einsetzen. ^{11}B -NMR-spektroskopisch sind in der Reaktionslösung vier neue Bor-Verbindungen nachweisbar, 1 hingegen nicht mehr. Zusammen mit den beobachteten ^1H -NMR-Signalen und ihren Flächenverhältnissen (siehe Tab. 1) handelt es sich um die Verbindungen 2, 3 [vgl. Gl. (2)], Hexamethylborazin (6) und Lithium-tetramethylborat (4)⁶⁾. Im Laufe der Zeit verlieren die Signale von 3 (CH_4 -Eliminierung

⁴⁾ Erste quantitative Untersuchungen gehen zurück auf I. Geisler, Dissertation, Univ. Marburg 1969.

⁵⁾ Hinzu kommt, daß 1 nur über eine einzige NH-Funktion verfügt. Zudem ist sein Bor-Atom saurer als in den übrigen Gliedern der Reihe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{NHCH}_3)_n$. 1 dimerisiert zwar bei Raumtemperatur partiell; der Dimeren-Anteil in 1 beeinflusst die Umsetzungen mit LiR nicht nachweisbar und führt durch Gleichgewichtsverschiebung zu denselben Produkten wie 1.

⁶⁾ $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$ wurde bereits von Geisler⁴⁾ bei der Umsetzung von LiCH_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHC}_2\text{H}_5$ in Ether aufgefunden.

Tab. 1. Lösungsmitteleabhängigkeit der N-Metallierung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1) mit LiCH_3 in Ether: Methan ausbeuten, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren (Standards: TMS, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern; positives Vorzeichen: Verschiebung des Signals zu niedrigerem Feld relativ zum Standard)

Zusatz- Lösungsmittel	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (THF)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (TEA)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (TMEDA)			
CH_4 -Ausb. [%] nach Erreichen von Raumtemp.	27–29	57–59	25	99			
Maximal-Ausb. %/Zeit	39/3d ^{a)}	83/1d	83/3d	99/2h			
Zuordnung ^{d)}	δ ^1H	δ ^{11}B	δ ^1H	δ ^{11}B	δ ^1H	δ ^{11}B	
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ (2)	+0.13(6)	+44.0 ^{a)}	+0.14(2)	+45.0 ^{a)}	+0.17(1) +0.19(1)	+43.8 ^{a)} +0.18(1)	+0.12(1) +2.84(1)
$\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{BNHCH}_3]$ (3)	+2.76(3) -0.50 ^{b)} +2.14 ^{d)}	-9.5	+2.80(1) -0.62 ^{b)} +2.13 ^{d)}	-10.4	+2.81(1) -0.40 ^{b)} - ^{e)}	- ^{d)} - -	- - -
$\text{Li}[(\text{CH}_3)_4]$ (4)	-0.50(0.8) ^{a)}	-20.5	-0.62 ^{b)}	-19.9	-0.43 ^{b)}	-20.9	-
$(\text{CH}_3)_3\text{BNCH}_3$ (6)	0.47(0.2) ^{a)} 2.88(0.2)	36.7	-	-	-	-	-

^{a)} Relativ breite Signale; die Seitenbanden der Signale bei $\delta \approx -20$ stören.

^{b)} Breite Signale; die Signale von 3 und 4 überlappen. Angegeben ist das Signalmaximum.

^{c)} Dublett, $^3J_{\text{HBCu}} = 7.2$ Hz.

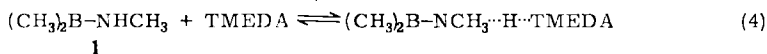
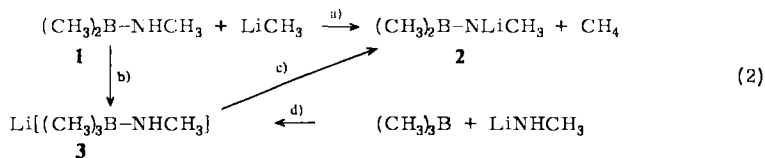
^{d)} Das ^{11}B -NMR-Signal ist nicht sicher zu erkennen, als Folge des Seitenbandes von 2.

^{e)} Keine Zuordnung möglich, da das CH_3N -Signal mit Signalen des Lösungsmittels überlagert.

^{f)} NMR-Signale von 1: In Et_2O : δ ^1H 0.18(6); 2.65(3) d; $J_{\text{HNCB}} = 6$ Hz; δ ^{11}B 45.7. In $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: δ ^1H 0.23(6), 2.68(3) d; δ ^{11}B 44.9. In $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: δ ^1H 0.21(6), 2.71(3); δ ^{11}B 44.9. In TMEDA: δ ^1H 0.23(6), 2.63(3), 1.25(1); δ ^{11}B 45.6.

^{g)} Bei inverser Zugabe, d. h. vorgelegtem LiCH_3 , entstanden in 21 d 90% CH_4 , Integrationswerte der Produkte 2, 4 und 6 entstammen diesem Versuch.

aus 3) an Intensität, diejenigen von 2 gewinnen hingegen. Im Gegensatz dazu nimmt die 4- und 6-Menge kaum zu⁷⁾ (siehe Nebenreaktionen). 3 wurde außerdem durch unabhängige Synthese nach Gl. (2d) in Ether unterhalb von -20°C dargestellt. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich nach Gl. (2c). 2 deprotoniert rasch Acetonitril; es entsteht das Aminoboran 1.



Betrachten wir zunächst die zu Methan und 2 führenden Hauptreaktionen. In TMEDA deprotoniert LiCH_3 spezifisch 1 zu 2 gemäß Gl. (2a). Das Ausbleiben der Carbanion-Addition an 1 zu 3 nach Gl. (2b) geht nicht auf ein Abblocken des Bors in 1 durch Anlagerung von TMEDA zurück, denn das ^{11}B -NMR-Signal von 1 ($\delta^{11}\text{B} = 45.7$) liegt in TMEDA-Lösung an gleicher Stelle ($\delta = 45.6$). Eine Aktivierung des NH-Protons durch das relativ stark basische Medium im Sinne von Gl. (4) durch H-Brückenbindung ist wahrscheinlich⁸⁾. Vor allem aber beruht die Spezifität der Reaktion auf dem Reagens $\text{LiCH}_3 \cdot \text{TMEDA}$. Dieses wie auch $\text{LiR} \cdot \text{TMEDA}$ sind als hochreaktive und selektive Metallierungsagentien bekannt⁹⁾. Depolymerisation von LiCH_3 und Aktivierung der NH-Bindung wirken gleichsinnig, führen spezifisch zu 2, das als 2·TMEDA isoliert werden kann, und unterdrücken Nebenreaktionen.

Die Ausbeute der direkten Überführung von 1 in 2 mit LiCH_3 beträgt $\approx 70\%$ ¹⁰⁾ in THF und $\approx 30\%$ in Ether und Triethylamin. ^{11}B -NMR-Spektren von 1 in diesen Lösungsmitteln entnimmt man keine oder nur sehr lockere Koordination dieser Basen an das Bor-Atom von 1 ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 0.0$ in Ether, 0.8 in THF und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$); wohl aber wird das NH-Proton beeinflusst. Abb. 1 zeigt, daß die NH-Bande von 1 bei 3430 cm^{-1} in Ether nach 3390 , in THF nach 3385 cm^{-1} verschoben wird, was auf relativ starke $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücken hinweist. Das entsprechende Gleichgewicht liegt in THF praktisch vollständig auf der Seite des „Assoziats“. In Triethylamin verschiebt sich νNH sogar nach 3305 cm^{-1} , desgleichen in TMEDA, wobei die Signalfächen ein Indiz dafür sind, daß TMEDA zu einem größeren Teil mit 1 assoziiert als TEA.

Somit ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten auf die verschieden starke Aktivierung der NH-Protonen, insbesondere aber den verschiedenen Assoziationsgrad zurück-

⁷⁾ Nur bei langem Stehenlassen ($\approx 2-3$ Wochen) der Ether- und THF-Lösungen findet man eine Zunahme des Borazin-Anteils 6, die auf eine langsame Zersetzung von 2 zurückgehen muß.

⁸⁾ Hierfür spricht das breite, um $\delta = 3$ ppm zu höherem Feld verschobene ^1H -NMR-Signal der NH-Gruppe von 1.

⁹⁾ ^{9a)} J. M. Mallan und R. L. Bebb, Chem. Rev. 69, 693 (1969). — ^{9b)} D. J. Peterson, J. Org. Chem. 32, 1717 (1967). — ^{9c)} T. L. Brown, Adv. Organomet. Chem. 3, 365 (1965). — ^{9d)} A. W. Langer, Adv. Chem. Ser. 130, 56 (1974).

¹⁰⁾ Werte um den zu $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$ führenden Anteil korrigiert.

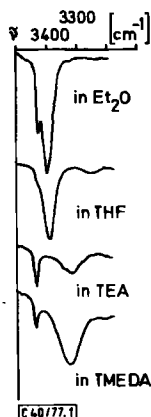


Abb. 1. IR-Spektrum von 1 in verschiedenen Lösungsmitteln (Bereich 3500–3200 cm^{-1})

zuführen¹¹⁾. Dadurch kommt die Lewis-Acidität des Bors zum Tragen, die in Ether und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nach Gl. (2b) zum Borat 3 führt und damit der direkten Deprotonierung nach Gl. (2a) den Rang abläuft.

Aminoborate des Typs 3 sind bekannt. Beispielsweise erhält man $\text{Na}[(\text{CH}_3)_3\text{BNH}_2]$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ und Natrium oder NaNH_2 in flüssigem Ammoniak¹²⁾. $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{B} - \text{NHC}_2\text{H}_5]$ wurde nach Gl. (2b) aus $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NHC}_2\text{H}_5$ gewonnen. Diese Salze zersetzen sich wie 3 unter CH_4 -Abspaltung. Lediglich der Zerfall von $\text{K}[(\text{CH}_3)_3\text{BNH}_2]$ wurde näher untersucht. Es verliert bei 140 °C zwei mol CH_4 , wobei über die Stufe $\text{K}[(\text{CH}_3)_2\text{BNH}]$ ein $\text{K}[\text{CH}_2\text{B}(\text{H})\text{N}]$ anfällt¹³⁾; die Strukturen dieser Salze sind noch unbekannt.

Die thermische Stabilität der Amino-trimethylborate ist offenbar wesentlich kleiner als die der Trimethylboran-Amine¹⁴⁾. Der Grund dafür dürfte in der höheren Ladungsdichte liegen, die den Methylgruppen einen stärkeren Carbanion-Charakter als in den Boran-Aminen verleiht.

Nebenreaktionen

Obwohl 3 wegen seiner thermischen Instabilität letztlich auch in 2 übergeführt werden kann, läßt sich in Ether, THF und TEA die Bildung von Hexamethylborazin 6 und Lithium-tetramethylborat (4) nicht unterdrücken. Die 4-Bildung erfolgt sehr rasch, und nur bei langem Stehenlassen der Reaktionslösungen scheint sich der Anteil von 4 und 6 etwas zu erhöhen¹⁵⁾. Zudem sprechen die vorliegenden Ergebnisse dafür, daß die Reaktions-

¹¹⁾ In $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und THF liegt LiCH_3 tetramer vor^{9a-c)}; dies gilt auch für $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (L. D. McKeever, R. Waak, M. A. Doran und E. E. Baker, J. Am. Chem. Soc. 91, 1057 (1969)). Der Anteil an Ionenpaaren ist jedoch in THF größer als in den beiden anderen Lösungsmitteln.

¹²⁾ J. E. Smith und Ch. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 73, 2751 (1951).

¹³⁾ A. K. Holliday und N. R. Thompson, J. Chem. Soc. 1960, 2695.

¹⁴⁾ H. C. Brown, M. Gerstein und M. D. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 66, 431 (1944); H. C. Brown und M. D. Taylor, ebenda 69, 1322 (1947).

¹⁵⁾ Systematisch haben wir die Abhängigkeit der 4-Bildung durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen nicht untersucht; die hier gegebene Information beruht auf der Auswertung zahlreicher Versuche zur Darstellung von 2. Jedoch wurde z. B. auch gefunden, daß sich auch bei „inverser“ Reaktion der $\text{Li}[(\text{CH}_3)_4\text{B}]$ -Anteil im Vergleich zur „normalen“ Reaktionsführung nicht merklich erhöhte.

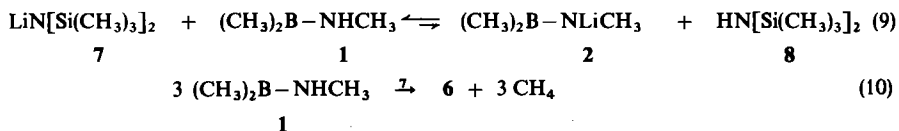
wir nicht näher untersucht haben. **6** fällt nur in untergeordnetem Maße an, und dies gilt auch für ein Tetraorganylborat, erkennbar an einem breiten $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 0.48$. Wahrscheinlich handelt es sich um $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ und $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$ (**4**)¹⁷⁾.

Butyllithium in Pentan/Hexan reagiert mit **1** zu $\approx 60\%$ zu **2**. Neben dem Signal für **2** zeigt ein breites $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal der in Ether gelösten Reaktionsprodukte bei $\delta = -19.8$ die Bildung von $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ und $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]$ (**4**) an¹⁷⁾.

tert-Butyllithium in Ether überführt 80% des eingesetzten **1** in **2**. Außerdem entsteht ein nur wenige Stunden bei Raumtemperatur stabiles Produkt. Sein $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei $\delta = -10.4$ legt nahe, daß es sich um $\text{Li}[\{(\text{CH}_3)_3\text{C}\}(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3]$ handeln könnte. Nicht ausgeschlossen werden kann aber das Vorliegen von **3**, entstanden aus **1** und **2**, zumal sich **4** eindeutig $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen ließ. Dieses kann nur über die Reaktionsfolge (**8**) und (**5**) mit **2** als LiCH_3 -Quelle gebildet werden.

Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit *tert-Butyllithium* in Ether fällt in Pentan solvatfreies **2** in $\approx 90\%$ Ausbeute aus. Nebenprodukte sind in diesem Fall **6** und Lithium-*tert*-butyltrimethylborat, das zum Vergleich aus $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ dargestellt wurde. Hieraus folgt, daß das Organolithium-Reagens Trimethylboran aus **3** abfängt, wobei **3** wieder über die Reaktion (**8**) entstanden sein muß. Zudem belegen diese Versuche, daß der Carbanion-Angriff auf das Bor-Atom in **1** aus sterischen Gründen praktisch vollständig unterdrückt ist und nur wegen der Nebenreaktionen **2** nicht quantitativ entsteht.

N-Lithio-hexamethyldisilazan (**7**) enthält die sehr sperrige $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}$ -Gruppe und könnte sich ebenso wie die Organolithium-Verbindungen zur Deprotonierung von **1** eignen. Allerdings ist das Disilylamid-Anion eine schwächere Base als Carbanionen. Dies ist der Grund, weshalb die erwartete, zu **2** und **8** führende Reaktion (**9**) weder in Ether, noch in Pentan oder Benzol bei Raumtemperatur abläuft. Unter Rückfluß setzt sich **1** mit **7** sehr langsam und unvollständig um. NMR-spektroskopisch entdeckten wir **6** und **8** als Reaktionsprodukte neben CH_4 , so daß **7** in summa lediglich die quantitative Zersetzung von **1** in **6** und CH_4 ¹⁸⁾ nach Gl. (**10**) katalysiert.



Nach diesem Ergebnis muß **2** eine stärkere Base als **7** sein. Dies wird bestätigt durch das mit $>95\%$ auf der Seite von **7** und **1** liegende Gleichgewicht bei der Umsetzung von **2** mit **8**.

(*N*-Lithiomethylamino)dimethylboran (**2**)

Das TMEDA-Solvat von **2** kristallisiert bei -20°C in farblosen, klaren Kristallen, die sich gut in Ether oder Benzol lösen. Es zeigt keinen definierten Schmelzpunkt und zersetzt

¹⁷⁾ Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal von **4** spaltet in THF und TMEDA zu einem Quartett auf ($^2J_{\text{BCH}}$). In Ether findet man hingegen nur ein breites Signal, was auf die Bildung eines Kontaktionen-paares hinweist. Analoges gilt für $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{BC}(\text{CH}_3)_3]$. Bei Gemischen von **4** mit $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{BR}]$ läßt sich die Kopplung auch in THF nicht mehr beobachten.

¹⁸⁾ Nach E. Wiberg und K. Hertwig, Z. Anorg. Allg. Chem. **225**, 141 (1947), zersetzt sich $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}_2\text{CH}_3$ bei 450°C in Methan und Hexamethylborazin; dabei wird die Stufe **1** durchlaufen. Der Zersetzungsbeginn von **1** in **6** und CH_4 wurde bisher jedoch nicht ermittelt. Er dürfte aber bei $>250^\circ\text{C}$ liegen, abgeschätzt aus der Zersetzung anderer Aminoborane.

sich bei Sublimationsversuchen. In hoch verdünnter Benzollösung liegt es monomer vor; mit steigender Konzentration assoziiert es beträchtlich.

Solvatfreies **2** löst sich in Kohlenwasserstoffen praktisch nicht. Das Auflösen in Ethern erfolgt schwach exotherm. Definierte Ether-Solvate erhielten wir nicht. Im festen Zustand ist **2** sicher stark assoziiert, denn auch beim direkten Einbringen der Verbindung vor die Ionenquelle eines Massenspektrometers wurde kein Molekül-Ion beobachtet. Während bei 120°C/70 eV die Bruchstücke $(\text{CH}_3)_3\text{B}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}^+$ und $\text{CH}_3\text{BNHCH}_3^+$ dominierten, fanden wir bei 175°C/15 eV noch $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)\text{Li}_2^+$ sowie $[(\text{CH}_3)_2\text{BNCH}_3]_2\text{Li}_3^+$ mit sehr geringer Intensität. Hieraus schließen wir, daß **2** im festen Zustand mindestens trimer vorliegt¹⁹⁾.

Hinweise auf die Struktur von **2** in Etherlösung sowie von **2** · TMEDA geben die NMR-Spektren (Tab. 2).

Tab. 2. ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren von **2** und **2** · TMEDA in verschiedenen Lösungsmitteln (iTMS; $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern; positive Vorzeichen feldabwärts vom Standard)

	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3^\ominus$		$\delta^1\text{H}$ TMEDA		$\delta^{11}\text{B}$
	CH_3B	NCH_3	NCH_2	NCH_3	
2 in Ether	0.15 (2)	2.82 (1)	—	—	44.6
2 · TMEDA in Ether	0.14(3) 0.19(3)	2.65(3)	2.32(4)	2.18(12)	44.4
2 · TMEDA in Hexan	0.13(3) 0.16(3)	2.88(3)	2.30	2.13	44.7
2 · TMEDA in Benzol	0.53 0.67	3.13	1.94	1.97	45.6
1 in Ether	0.18	2.65 ^{a)}	—	—	45.7
1 in Benzol	0.30	2.48 ^{b)}	—	—	45.0
TMEDA			2.29	2.11	
TMEDA in Benzol			2.42	2.13	
$\text{LiCH}_3 \cdot \text{TMEDA}$ in Ether			2.33	2.16	
$\text{LiCH}_3 \cdot \text{TMEDA}$ in Benzol			2.16	2.13	

^{a)} $J_{\text{HNCH}} = 6 \text{ Hz}$.

^{b)} $J_{\text{HNCH}} = 5 \text{ Hz}$.

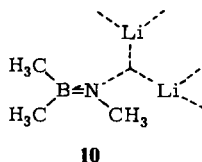
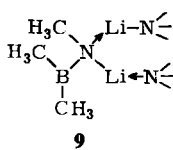
Nach den ¹¹B- und ¹H-NMR-Daten beeinflußt die *N*-Lithierung die elektronischen Verhältnisse am B-Atom und den CH_3B -Gruppen nur wenig. Mit $\Delta\delta^{11}\text{B} \approx 1$ verstärkt sich die BN- π -Bindung in **2** gegenüber **1** nur wenig²⁰⁾; zudem liegt in **2** weiter trigonal koordiniertes Bor vor. Dies schließt Strukturen von **2** mit koordinativen BN-Bindungen und tetrakoordiniertem Bor aus. Nach den ¹H-NMR-Spektren sind die beiden CH_3B -Gruppen von **2** in Etherlösung bei Raumtemperatur äquivalent²¹⁾, im TMEDA-Addukt

¹⁹⁾ Bei Lithiumorganen findet man im Massenspektrum ebenfalls kein Molekül-Ion, sondern nur Fragmente $\text{Li}_n(\text{R})_{n-1}^+$, vgl. *J. Berkowitz, D. A. Bafus und T. L. Brown, J. Phys. Chem.* **65**, 1380 (1961).

²⁰⁾ *J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 413 (1973).

²¹⁾ Eine Aufspaltung des CH_3B -Signals beginnt für **1** wie **2** in Ether zwischen 0 und -10°C . Die Koaleszenztemperatur von **2** · TMEDA in Ether (abgeschmolzenes Röhrchen) liegt bei $\approx 80^\circ\text{C}$. In Benzol beträgt die Aufspaltung selbst bei 120°C noch 4.3 Hz, derselbe Betrag wie in Ether bei -30°C .

jedoch nicht. Folglich ist die Rotation um die BN-Bindung in $2 \cdot \text{TMEDA}$ stark behindert, was wir auf die Koordination des Lithiums durch das sterisch anspruchsvolle TMEDA zurückführen, nicht jedoch auf eine stärkere BN-Bindung, wie den ^{11}B -NMR-Daten zu entnehmen ist. Sowohl für **1** wie für **2** liegt die Meßtemperatur bereits über der Koaleszenztemperatur: dadurch resultiert die beobachtete Äquivalenz der CH_3B -Gruppen. Während diese Gruppen elektronisch wenig durch die Metallierung beeinflußt werden, erfahren die *N*-Methylgruppen einen Abschirmungsverlust. Dies belegt, daß die Assoziation von **2** über die *N*-Atome erfolgt. Hierfür spricht auch die beträchtliche Tieffeldverschiebung des ^{14}N -Kernresonanzsignals von $\delta = -282$ in **1** (Etherlösung, Standard wäßrige gesättigte NaNO_3 -Lösung) nach $\delta = -226$ in **2**. Analoge Tieffeldverschiebungen liegen auch bei *N*-Alkalimetallhexamethyldisilazan-Verbindungen vor²²⁾, die über Metall-N-Brücken assoziiert sind. Da BN-Koordination ausgeschlossen werden kann, muß die Assoziation über LiN-Koordination erfolgen. Würde hierzu das freie Elektronenpaar des Stickstoffs im Sinne von **9** beansprucht, dann geschähe dies zu Lasten der BN- π -Bindung mit entsprechendem Abschirmungsverlust des Bors. Da dieser aber nicht beobachtet wird, bietet sich zur Erklärung eine LiN-Mehrzentrenbindung im Sinne von **10** an²³⁾. Im Falle eines tetrameren **2** könnte man ähnlich wie bei Lithiumorganyle eine



tetraedrische Anordnung^{9c)} von Li-Atomen mit N-Atomen, die über den Tetraederflächen stehen, erwarten. Die Struktur, die in (*N*-Lithioamino)boranen tatsächlich vorliegt, wird eindeutig nur über eine Röntgenstrukturuntersuchung bestimmbar sein²⁴⁾; die NMR-Daten deuten jedenfalls auf ein interessantes Strukturproblem hin.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Stipendium an R. K.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF-Aktiengesellschaft*. Darüber hinaus gilt unser Dank Fräulein G. Bienlein für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, Herrn Dr. H. Bachhuber für die Massenspektren sowie Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für analytische Arbeiten.

²²⁾ K. Barlos, G. Hübler, P. Wanninger, H. Nöth, N. Wiberg und B. Wrackmeyer, J. Magn. Res., im Druck.

²³⁾ U. Wannagat, Pure Appl. Chem. **19**, 329 (1969), diskutiert ähnliche Bindungsverhältnisse für $\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in Lösung.

²⁴⁾ Die Elementarzelle von $2 \cdot \text{TMEDA}$ ermittelten wir zu $a = 9.937$, $b = 13.715$, $c = 18.605 \text{ \AA}$, $\beta = 104.97^\circ$; die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Die Lösung der Struktur gelang bisher noch nicht.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen erfolgten in einem Hochvakuumssystem oder unter Schutzgas. CH_4 wurde nach Töpler gasvolumetrisch bestimmt, Lithium acidimetrisch als LiOH , desgleichen der Aminstickstoff. Bor wurde als Mannitoborsäure alkalimetrisch erfaßt.

^1H -NMR-Spektren registrierte ein Varian A-60-, ^{11}B -NMR-Spektren ein Varian-HA-100-NMR-Spektrometer. Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard (TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) tragen positive Vorzeichen. Massenspektren wurden mit einem Atlas CH7-Gerät aufgenommen. Molmassen bestimmten wir kryoskopisch in Benzol nach Beckman mit einem Gerät der Fa. Fritz GmbH.

LiC_4H_9 und $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ standen als Handelsprodukte der Metallgesellschaft AG zur Verfügung. LiCH_3 erhielten wir aus Li-Draht und CH_3Cl ²⁵⁾, LiC_6H_5 aus Li und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁶⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$ wurde durch Aminolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{BBR}$ mit CH_3NH_2 gewonnen, Sdp. 28 bis $37^\circ\text{C}/730$ Torr²⁷⁾.

Reaktion von LiCH_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1): In eine Reaktionsfalle des Hochvak.-Systems wurde auf **1** das Lösungsmittel aufkondensiert und auf diese, mit flüss. N_2 ausgefrorene „Sperrschicht“ die ether. LiCH_3 -Lösung vorsichtig aufpipettiert. Nachdem auch sie erstarrt war, wurde evakuiert und durch langsames Auftauen und Rühren die Reaktion in Gang gebracht. Entstandenes Methan (charakterisiert durch massenspektrometrische Molmassebestimmung) wurde abgetöplert und volumetrisch bestimmt. Die erste Bestimmung wurde jeweils nach Erreichen von -78°C durchgeführt, die zweite nach Erreichen von Raumtemp. (≈ 40 min). Weitere Bestimmungen sind der Tab. 3 zu entnehmen, die Ergebnisse von vier Versuchen exemplarisch wiedergibt.

Tab. 3. Zeitabhängigkeit der CH_4 -Entwicklung in der Umsetzung von LiCH_3 mit **1**

Lösungs- mittel (ml)	1 g/mmol	LiCH_3 mmol/ml Lösung	CH_4 (mmol/%)		12 h	36 h	84 h	9 d
			bis -78°C	bis Raum- temp.				
Ether (30)	2.03/	28.6/	3.65/	8.15/	11.2/	—	—	—
	28.6	23.6	12.8	28.5	39.2			
THF (20)	2.03/	28.6/	16.8/	23.5/	23.8/	—	—	—
	28.6	23.6	58.9	82.0	83.0			
TEA (20)	1.35/	19.2/	1.84/	4.7/	5.5/	7.1/	14.7/	15.8/
	19.2	56.5	9.6	24.4	28.6	37	76.4	82
TMEDA (20)	2.03/	28.6/	18.3	26.8/	28.5/	—	—	—
	28.6	23.6	64.0	93.7	99.5			

Für die NMR-Untersuchungen, deren Ergebnisse Tab. 1 enthält, wurden die Lösungen aus gleichen Ansätzen nach Erreichen von Raumtemp. rasch auf 1/3 des Ausgangsvolumens i. Vak. eingeeengt und Veränderungen der NMR-Spektren solange laufend kontrolliert, bis sich die Intensitäten der Signale nicht mehr veränderten.

Darstellung und Zersetzung von Lithium-trimethyl(methylamino)borat (3): Im Vak.-System wurden auf 0.650 g CH_3NH_2 (21 mmol) und 10.0 ml Ether 21 ml einer 0.56 M LiCH_3 -Lösung

²⁵⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/I, S. 134, Thieme, Stuttgart 1970.

²⁶⁾ G. Wittig und E. Benz, Chem. Ber. **91**, 879 (1958).

²⁷⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **100**, 3353 (1967).

(11.7 mmol) aufgefroren. Nach Auftauen unter Rühren wurden 11.4 mmol CH_4 (97.4%) abgetöplert, danach überschüssiges Methylamin und Ether abkondensiert. Das in ≈ 10 ml Ether vorliegende LiNHCH_3 nahm 11.4 mmol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ auf, das unter Rühren und wiederholtem Auftauen (bis maximal -25°C) und Einfrieren abreagierte. ^1H - und ^{11}B -NMR-Analyse ergab die in Tab. 1 für 3 aufgeführten Werte.

Eine 0.50-mmol-Probe der Lösung lieferte bei Raumtemp. in 7 d 0.50 mmol CH_4 . ^1H -NMR-spektroskopisch waren danach praktisch nur die Signale von 2 erkennbar. Nach Versetzen mit 0.3 ml CH_3CN zeigte die Lösung die Signale von 1.

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ (2) mit $\text{B}(\text{CH}_3)_3$: Zu 1.250 g 2 (16.3 mmol) in 10 ml Ether wurden 16.1 mmol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ kondensiert. Unter Rühren ließ man sehr langsam auftauen. Nach Erreichen von Raumtemp. zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum den vollständigen Verbrauch von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ an. Ein Signal bei $\delta = -21$ rührte von 4 her. Ein breites Signal bei $\delta = 48.7$ (a) und ein scharfes bei $\delta = -8.5$ (b) zeigte $\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{B}^{(a)}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ (5) an. Das Signal bei $\delta = 48.7$ verdeckte das für 6 zu erwartende ^{11}B -Signal bei $\delta = 36$. Im ^1H -NMR-Spektrum fanden sich folgende Signale [δ ^1H (Intensität)]: 2.85(0.2) 6, 0.45(0.2) 6, 2.63(1) 5, 0.33(2) 5, 0.27(3) 5, 0.47(1.2) 4. Stehenlassen der Lösung bei Raumtemp. und/oder Einengen erhöhte die Anteile an 6 und 4. Bei -50°C war 5 hingegen stabil.

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ (2) mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1): 49.8 mg 2 (0.65 mmol), 0.5 ml Ether und 45.9 mg 1 (0.65 mmol) wurden in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach Durchmischen und Erwärmen auf Raumtemp. fanden sich neben ^1H -NMR-Signalen von 1 und 2 bei $\delta = 2.87$ und 0.47 (1:1) diejenigen von 6 und bei $\delta = -0.50$ die von 4 und 3 (δ ^{11}B : 36.3 6; 10.6 3; 45.7 1, 2; -4 (nicht identifiziert)). Nach 14 d waren nur mehr NMR-Signale von 6 und 2 erkennbar. Das Röhrchen stand unter Druck (CH_4). 6 konnte durch Sublimation isoliert werden; Schmp. $100-101^\circ\text{C}$ (Lit.²⁸⁾ 99°C).

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1) mit LiC_6H_5 : Bei -60°C tropften unter Rühren zu einer Lösung von 2.03 g 1 (28.6 mmol) in 10 ml Ether 22.2 ml einer 1.28 M ether. Phenyllithium-Lösung. Bei -40°C wurde die klare, gelbliche Lösung auf ≈ 7 ml eingengt, eine Probe für die NMR-Analyse entnommen und der Rest i. Hochvak. zur Trockene gebracht. Zurück blieb ein cremefarbener, etherlöslicher Feststoff, aus dem keine reine Verbindung abgetrennt werden konnte. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte Signale bei $\delta = 7.25$ (9.3), 7.1 (breit strukturiert, ≈ 2), 2.82 (3.0) 2, 2.24 (3.6) $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3]$, 0.17 (6.3) 2, -0.20 (6.7) $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3]$, -0.48 (1.3) $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{CH}_3)_3]$. Das ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigte diese Zuordnung mit δ $^{11}\text{B} = 44.4$ 2, 36.4 6 (sehr schwach), -9.3 $\text{Li}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3]$ (scharfes Signal).

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1) mit LiC_4H_9 : Zu 1.35 g 1 (19.2 mmol) in 30 ml Pentan wurden wie vorstehend 8.4 ml einer 2.28 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan getropft. Erst bei Raumtemp. fiel ein feiner, farbloser Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwicklung aus. Dieser wurde abgetrennt (1.0 g). Er löste sich in Ether. ^{11}B -NMR-Signale dieser Lösung bei $\delta = 47$ und -19.8 (Flächenverhältnis $\approx 6:4$) zeigten 2 und Lithium-tetraalkylborate an. Einengen des Filtrats lieferten ein viskoses Öl, das nach einiger Zeit wachsartig erstarrte und aus dem keine reine Verbindung abgetrennt werden konnte.

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (1) mit $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$

a) Bei -60°C wurden wie oben 1.35 g 1 (19.2 mmol) in 15 ml Ether mit 8.5 ml einer 2.26 M $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ -Lösung in Pentan versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde die leicht trübe Lösung durch Filtration geklärt. Der nach Abziehen der Lösungsmittel erhaltene feste Rückstand

²⁸⁾ J. H. Smalley und S. F. Stafiej, J. Am. Chem. Soc. **81**, 582 (1959).

löste sich in Ether. Die NMR-Analyse ergab Signale bei $\delta = 2.80(1)$ und $0.15(2)$ **2**, $2.90(0.2)$ und $0.50(0.2)$ **6**, $-0.50(0.4)$ **3**; ^{11}B -NMR: 44.1 **2**, 36.3 (geringe Intensität) **6**, -10.4 **3**. Aus dem festen Rückstand löste Benzol praktisch nur **6** heraus.

b) Wie vorstehend führte die Umsetzung in Pentan (statt Ether) bei Raumtemp. zu einem farblosen Niederschlag unter lebhafter Gasentwicklung. Der in Ether gelöste Feststoff zeigte im ^1H -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 2.82(1)$ und $0.15(2)$ **2**, $2.87(0.05)$ und $0.47(0.05)$ **6**, und kaum erkennbar -0.50 , und im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 44.6$ **2**, 36.4 (Schulter) **6**, -18.1 (scharfes Signal im Seitenband von **2**).

Lithium-tert-butyltrimethylborat: Zu 5 ml einer 2.3 M Lösung von tert-Butyllithium in Pentan (11.5 mmol) wurden 20 ml Ether und danach 11.5 mmol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ kondensiert. Nach Auftauen unter Rühren lag eine klare Lösung mit ^1H -NMR-Signalen bei $\delta = 0.60(1)$, (breit) und $-0.60(1)$, (breit) vor. Ein Signal bei $\delta = 0.88$ sehr geringer Intensität zeigte etwas unumgesetzte Organolithium-Verbindung an. Das scharfe ^{11}B -NMR-Signal lag bei $\delta = -17.5$.

Die eingeeengte Lösung zeigte dieselben Signale. Aus ihr kristallisierte das Borat im Kühlschrank in großen farblosen Kristallen.



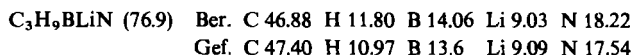
*Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (**1**) mit $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**7**)*: In ein NMR-Röhrchen wurden 72.0 mg **7** (0.43 mmol) und 0.225 ml einer 1.91 M **1**-Lösung in Ether mit 0.3 ml Ether eingeschmolzen und die Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1 h waren nur Signale von **1** und **7** ($\delta = 2.66, 0.19$ **1**, 0.04 **7**) zu sehen, nach 7 d zusätzlich die von **6** ($\delta = 2.87, 0.47$), deren Intensität nach 8 Monaten erheblich zugenommen hatte (**1**:**6** = 0.1:1). Nach Einengen der Probe sublimierte i. Vak. **6** ab, Schmp. $97-99^\circ\text{C}$ (Lit.²⁸) 99°C).

Bei mehrstündigem Erhitzen auf 60°C fand man die ^1H -NMR-Signale von **6** bereits nach 24 h mit **1**:**6** \approx 2:1. Das Röhrchen explodierte nach einigen Wochen (CH_4 -Bildung!). In einem weiteren Versuch wurden 4.4 g **7** mit 1.86 g **1** in 20 ml Pentan und 12 ml Ether 30 min im geschlossenen System unter Rückfluß gehalten. Eine Probe aus der Gasphase zeigte massenspektrometrisch CH_4 an.

*Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ (**2**) mit $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**8**)*: 124.9 mg **2** (1.6 mmol) wurden in 0.4 ml Ether gelöst und mit 0.26 g **8** (1.6 mmol) im NMR-Rohr versetzt. Wenige min nach dem Mischen schieden sich farblose Kristalle ab. Nach ^1H -NMR-Analyse lag nun in Lösung **1** ($\delta = 2.67, 1$ d, $0.20, 2$), neben **7** ($\delta = 0.04$) vor. Nach mehreren Tagen hatte sich ein Gas gebildet (CH_4) und im ^1H -NMR-Spektrum waren ebenso wie im ^{11}B -NMR-Spektrum die Signale von **6** (δ ^1H $2.90, 0.48$; δ ^{11}B 36.4) erkennbar.

(N-Lithiomethylamino)dimethylboran (**2**): Bei -50°C tropften zu 15.6 g **1** (23 ml, 220 mmol) in 100 ml Pentan unter kräftigem Rühren 97 ml einer 2.3 M $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ -Lösung (223 mmol) in Pentan zu. Nach der Zugabe wurde das Kühlbad entfernt, wobei ab -20°C ein farbloser Niederschlag unter Gasentwicklung entstand. Nach 2 d wurde das Unlösliche abgefrittet, mit ≈ 10 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, Ausb. 15.7 g **2** (93%). **2** ist pyrophor, es läßt sich teilweise bei $170^\circ\text{C}/<10^{-4}$ Torr sublimieren. Bei 180°C ist **2** mindestens 2 h stabil (laut NMR-Analyse). **2** löst sich sehr gut in Ether und THF, nicht jedoch in Kohlenwasserstoffen (Benzol, Pentan, Hexan). Erhitzen einer Etherlösung von **2** im geschlossenen Rohr führt in 10 h zu geringfügiger **6**-Bildung.

IR (Nujol/Hostafion): 2920 st, 2890 st, 2800 m, 1440 w, 1355 sch, 1335 sst, 1300 st, 1285 w, 1130 m, 1100 sch, 1080 sst, 1000 m, 922 st, 855 m, 690 m, 505 st, 460 st, 405 st, 340 cm^{-1} m.



(*N*-Lithiomethylamino)dimethylboran-*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin ($2 \cdot \text{TMEDA}$): In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilberventil wurden 13.5 g 1 (20 ml, 192 mmol), 80 g TMEDA (690 mmol) und 60 ml Ether auf -50°C abgekühlt. Zur kräftig gerührten Lösung tropfte man 84.8 ml einer 2.25 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan in 2 h zu. Nach Entfernen der Kühlung rührte man weiter, bis Raumtemp. erreicht und die Gasentwicklung zum Stillstand gekommen war. Durch Filtration klärte man danach die Lösung, die auf $\approx 1/5$ des ursprünglichen Volumens i. Vak. eingeengt wurde. Die danach vorliegende dickflüssige Suspension wurde mit 200 ml Hexan versetzt und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Aus der entstandenen Lösung kristallisierte $1 \cdot \text{TMEDA}$ bei -20°C in großen Kristallen. Sie wurden abgetrennt und durch weiteres Einengen des Filtrats nach Stehenlassen bei -20°C eine 2. Fraktion erhalten. Ausb. 25.5 g $2 \cdot \text{TMEDA}$ (70%). Im abgeschmolzenen Schmp.-Röhrchen begann die Verbindung bei 98°C zu sintern, verflüssigte sich partiell bei 130°C und zersetzte sich $>140^\circ\text{C}$. I. Hochvak. gab das Addukt bei $\approx 100^\circ\text{C}$ TMEDA ab. $2 \cdot \text{TMEDA}$ löst sich sehr gut in Ether und Benzol, weniger gut in Hexan. Beim Erhitzen von Hexanlösungen auf 60°C fällt Unlösliches (2?) an.

$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{BLiN}_3$ (193.1) Ber. C 55.99 H 13.05 B 5.60 Li 3.59 N 21.76
 Gef. C 55.28 H 12.63 B 5.64 Li 3.77 N 22.15
 Molmasse (kryoskop. in Benzol):
 c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] 0.01 0.02 0.08
 Molmasse gef. 161 180 566

[40/77]