

Beiträge zur Chemie des Bors, XCVI<sup>1)</sup>

## Die *N*-Metallierung *N*-substituierter Aminodimethylborane mit Organolithium-Verbindungen

Hermann Fußstetter und Heinrich Nöth\*

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

Eingegangen am 6. Februar 1978

In der Reihe  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**1**),  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (**4**),  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$  (**7**) gewinnt die Lewis-Acidität der  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$ -Gruppe im Vergleich zur Protonenacidität der NH-Gruppe gegenüber Lithiumorganyleen zunehmend an Gewicht. *N*-Lithioderivate (**2**, **5**) sind nur mehr von **1** und **4** darstellbar. NMR-spektroskopisch ist bei allen Reaktionen mit  $\text{LiCH}_3$  die Boratstufe  $[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NHR}]\text{Li}$  (**3**, **6**, **8**) nachweisbar, die bei **3** und **6** unter Methanabspaltung, bei **8** hingegen zu  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  und  $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$  zerfällt. Die NMR-Spektren der *N*-Lithioaminoborane **2** und **5** belegen eine Bindungsordnung  $> 1$  für die B–N-Bindung. Nach Massenspektren dürfte **5** hexamer und **2** polymer aufgebaut sein.

### Contributions to the Chemistry of Boron, XCVI<sup>1)</sup>

#### *N*-Metallation of *N*-Substituted Aminodimethylboranes by Organolithium Reagents

The Lewis acidity of the  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$  group gains weight versus the proton acidity of the NH group in the series  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**1**),  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (**4**),  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$  (**7**). *N*-Lithio derivatives (**2**, **5**) can therefore be prepared only from **1** and **4**. In the reaction of **1**, **4**, and **7** with  $\text{LiCH}_3$  NMR spectroscopy reveals the formation of  $[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NHR}]\text{Li}$  (**3**, **6**, **8**) as intermediates. From these **3** and **6** evolve  $\text{CH}_4$  to give **2** and **5**, respectively, while **8** decomposes into  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  and the borazine  $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ . A bond order  $> 1$  for the B–N bond is indicated by the NMR data of the *N*-lithioaminoboranes **2** and **5**, and according to mass spectral data **5** seems to be hexameric, however **2** is most likely polymeric.

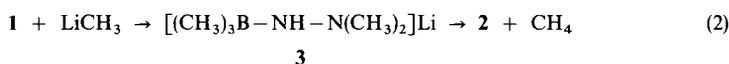
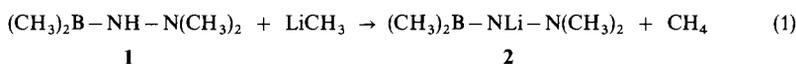
Die Konkurrenz von Protonen- und Lewis-Acidität prägt die Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$  mit Organolithium-Verbindungen. Ausschließliche *N*-Metallierung, d. h. Deprotonierung, bewirken sehr sperrige Carbanionen  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)^{\ominus}$ . Sie wird insbesondere auch in Gegenwart von TMEDA (Tetramethylethylen-diamin) erreicht<sup>2)</sup>. Da sterische Effekte die Lewis-Acidität des Bors mindern sollten, müßte sowohl der Ersatz der *B*-ständigen wie der *N*-ständigen Methylgruppen in  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$  durch größere Reste die Deprotonierung begünstigen. Wir berichten hier über das Verhalten *N*-substituierter Aminodimethylborane, nämlich  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$  gegenüber Organolithium-Verbindungen.

<sup>1)</sup> XCV. Mitteil.: H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. 111, 2469 (1978).

<sup>2)</sup> H. Fußstetter, R. Kroll und H. Nöth, Chem. Ber. 110, 3829 (1977).

### N-Metallierung von (2,2-Dimethylhydrazino)dimethylboran (1)

Das Hydrazinoboran **1** reagiert mit  $\text{LiCH}_3$  in Ether rasch nach Gleichung (1). Allerdings bleibt die  $\text{CH}_4$ -Ausbeute mit 77% weit unter dem theoretisch möglichen Wert<sup>3)</sup> und erhöht sich in Gegenwart von TMEDA nur auf 87%. Während die Geschwindigkeit der TMEDA-freien Reaktion bei weitem die der  $\text{LiCH}_3/(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ -Umsetzung<sup>2)</sup> übertrifft und wesentlich mehr  $\text{CH}_4$  liefert – vgl. Tab. 1 –, bleibt sie in TMEDA-Gegenwart in Umsetzungsgrad und Geschwindigkeit hinter ihr zurück<sup>4)</sup>. In beiden Fällen ist die „Nachreaktion“ gering. Sie ist auf die Bildung und Zersetzung des Hydrazinoborats **3** zurückzuführen (vgl. Reaktion (2)), aber nur bei Abwesenheit von TMEDA läßt sich NMR-spektroskopisch noch die Bildung von  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  nachweisen. Andere Reaktionsprodukte entstehen nicht.



Tab. 1. Methan-Ausbeuten bei Umsetzung von Aminodimethylboranen mit  $\text{LiCH}_3$

Reaktand Reagens	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>1</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <b>4</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ <b>7</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}_3$ <sup>2)</sup>
<i>LiCH<sub>3</sub> in Ether</i>				
%CH <sub>4</sub> bis Raumtemp.	75	19	–	28
%CH <sub>4</sub> , max. (Zeit)	77 (3 d)	84 (8 d)	–	90 (21 d)
Ausb.	>80	≈90	–	>90
Nebenprodukte	$\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$	8% $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$	–	6% $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ , 2% $(\text{CH}_3)_3\text{BNCH}_3$
<i>LiCH<sub>3</sub>/TMEDA in Ether</i>				
%CH <sub>4</sub> bis Raumtemp.	84	87	1.5	99
%CH <sub>4</sub> , max. (Zeit)	87 (24 h)	95 (27 h)	1.7 (4 h)	99 (1 h)
Ausb.	>95	>96	–	>95
Nebenprodukte	–	–	–	–

Bei der N-Metallierung von **1** zu **2** mit *tert*-Butyllithium entstehen ebenfalls keine Nebenprodukte. **2** kristallisiert hier ebenso wie bei der Reaktion (1) als feines Pulver aus; in Gegenwart von TMEDA enthält **2** noch ≈0.5 Mol TMEDA.

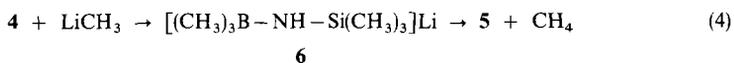
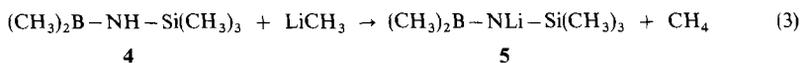
<sup>3)</sup> Auch die Metallierung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit  $\text{LiCH}_3$  liefert nur 70–80% der erwarteten  $\text{CH}_4$ -Menge. Die im Vergleich zu  $\text{CH}_3$  sperrigeren Phenylgruppen begünstigen also die Deprotonierung in diesem Falle nicht. Vgl. H. Nöth, W. Regnet, H. Rihl und R. Standfest, Chem. Ber. **104**, 722 (1971).

<sup>4)</sup> Wir führen die raschere Reaktion bei **1** vor allem darauf zurück, daß dieses ähnlich wie TMEDA  $\text{LiCH}_3$  gut solvatisiert. Daher hat die TMEDA-Zugabe keinen oder nur mehr einen sehr geringen Einfluß auf das Reaktionsverhalten, während sie die  $\text{LiCH}_3/(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$ -Umsetzung stark beschleunigt.

Der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Substituent begünstigt also im Vergleich zu  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$  die Deprotonierung. Ursache dafür ist sein negativ induktiver Effekt, der das NH-Proton positiviert und das Lithium des Lithiumorganyls solvatisiert, so daß zusätzlich eine Carbanion-Aktivierung erfolgt. Zudem beobachtet man auch deutlich den erwarteten sterischen Effekt, denn ganz offensichtlich wird die Bildung des Borats **3** beträchtlich erschwert, das zudem nicht sehr stabil ist<sup>5)</sup>.

### *N*-Metallierung von Dimethyl(trimethylsilyl)amino]boran (**4**)

Im Gegensatz zur Reaktion von **1** und  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$  setzt sich **4** mit  $\text{LiCH}_3$  in Ether hauptsächlich zum Borat **6** um. Daher entstehen in rascher Reaktion, die nach (3) abläuft, nur 19% der möglichen Methanmenge und somit signifikant weniger als bei der  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3/\text{LiCH}_3$ -Umsetzung (vgl. Tab. 1)<sup>2)</sup>. Durch den langsamen Zerfall von **6** gemäß (4) werden aber insgesamt 84%  $\text{CH}_4$  frei. **6** zersetzt sich rascher als  $[(\text{CH}_3)_3\text{BNHCH}_3]\text{Li}$ , und diese geringere Boratstabilität spiegelt den sterischen Einfluß der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe wider. In Gegenwart von TMEDA werden wie bei  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$  rasch bis zu 87%  $\text{CH}_4$  frei. Nahezu quantitativ ist die  $\text{CH}_4$ -Ausbeute nach einem Tag.



Reines **5** fällt bei der *N*-Metallierung von **4** mit *tert*-Butyllithium aus. Die Ausbeute wird durch Nebenreaktionen gemindert, die u. a. zu  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3]$  und einem Borazin-Derivat führt, dessen Bildung wir aber nicht genauer untersuchten.

Außer auf diesem Wege erhält man **5** durch Desolvatisieren des aus Etherlösung erhaltenen Produkts. Auch das in Gegenwart von TMEDA entstehende kristalline  $\mathbf{5} \cdot \text{TMEDA}$  verliert das komplex gebundene Amin langsam im Hochvakuum. Selbst bei Normaldruck zerfließen die Kristalle allmählich, wahrscheinlich die Folge eines sich nur zögernd einstellenden Gleichgewichts  $\mathbf{5} \cdot \text{TMEDA} \rightleftharpoons \mathbf{5} + \text{TMEDA}$ <sup>6)</sup>. Das in Ether, Tetrahydrofuran und Benzol lösliche **5** läßt sich aber im Gegensatz zu  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>7)</sup> nicht im Hochvakuum destillieren.

Die im Vergleich mit  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$  zurückgedrängte *N*-Metallierung von **4** durch  $\text{LiCH}_3$  führen wir auf die größere Lewis-Acidität des Bors in **4** zurück, denn die  $\delta^{11}\text{B}$ -Daten von **4** belegen eine geringere  $\pi$ -Elektronendichte am Boratom des (Silylamino)borans verglichen mit dem (Methylamino)boran<sup>8)</sup>. Der positiv induktive Effekt der

<sup>5)</sup> Bei der Untersuchung der  $\text{LiR}/(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ -Reaktionen<sup>2)</sup> haben wir gezeigt, daß Methan auf zwei Wegen (analog (1) und (2)) entsteht und nicht nur nach (2) über die Borat-Stufe. Daher nehmen wir auch hier die diskutierten Konkurrenzreaktionen an, ohne sie detailliert zu beweisen.

<sup>6)</sup> Löst man  $\mathbf{5} \cdot \text{TMEDA}$  nach längerem Trocknen im Hochvakuum in Ether, dann beobachtet man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum außer dem 45.5-ppm-Signal von  $\mathbf{5} \cdot \text{TMEDA}$  ein Signal bei 51 ppm, das solvatfreies **5** anzeigt.

<sup>7)</sup> U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

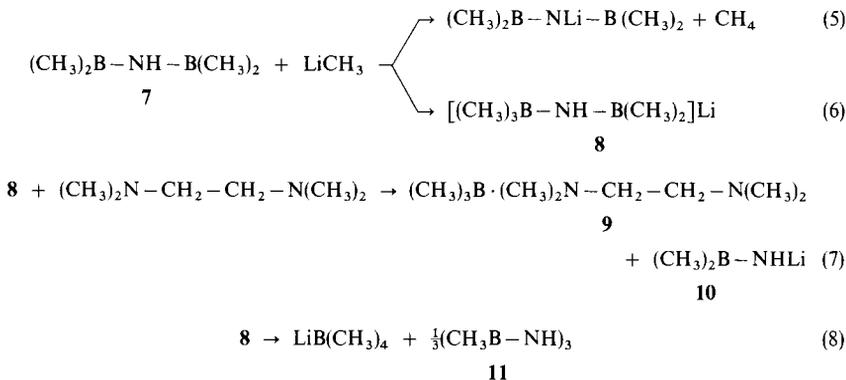
<sup>8)</sup> Nach J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 413 (1973), ist bei Aminoborane die chemische Verschiebung  $\delta^{11}\text{B}$  direkt proportional der  $\pi$ -Elektronendichte am Bor. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **4** liegt um 7 ppm bei tieferem Feld als das von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ .

Trimethylsilylgruppe wird zwar die Elektronendichte am Stickstoff erhöhen und die Polarität der N–H-Bindung mindern, aber die  $\pi$ -Akzeptorfunktion des Siliciums wirkt diesem Trend entgegen. So gewinnt in summa die Lewis-Acidität gegenüber der Protonenacidität in **4** an Boden, und der sterische Effekt der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe kommt erst in der geringeren Stabilität des Trimethyl-aminoborat-Anions **6** zum Tragen.

### N-Metallierung von Bis(dimethylboryl)amin (**7**)

Einen wesentlich stärkeren mesomeren Effekt als die Trimethylsilyl- übt die Dimethylborylgruppe aus. Dementsprechend sollten in (Borylamino)boranen (Diborylaminen) die Lewis-aciden Eigenschaften dominieren. In der Tat wiesen Vorversuche in diese Richtung:  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NH}$  reagierte mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  quantitativ unter Spaltung einer B–N-Bindung zu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NHMgBr}^9$ . Die hohe Selektivität, die das Reagens  $\text{LiCH}_3$ -TMEDA auszeichnet, rückt aber auch die N-Metallierung eines Diborylamins in den Bereich des Möglichen. Jedoch erfolgt statt der Reaktion (5) im wesentlichen nur eine Umsetzung gemäß (6)<sup>10</sup>. Dieser schließt sich in geringem Ausmaß (**8**:**9**  $\approx$  10:1) die Abspaltung von Trimethylboran durch TMEDA zu **9** an<sup>11</sup>. Stöchiometrisch müßte dann das Aminoboran-Anion  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}^\ominus$  entstehen (Gleichung 7), das sich aber in dem Reaktionsgemisch nicht mit Sicherheit nachweisen ließ.

Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  und  $\text{LiCH}_3$ -TMEDA unabhängig dargestelltes  $(\text{CH}_3)_2\text{BNHLi}$  lieferte NMR-Daten, die zeigen, daß diese als Schultern in den relativ breiten Signalen von **8** „verborgen“ sein könnten.



Nach zweiwöchigem Stehenlassen wies die Reaktionslösung zwei weitere <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei 34.6 und –9.2 ppm auf. Ersteres entspricht  $B, B', B''$ -Trimethylborazin<sup>12</sup>, das langsam und ohne Methan-Entwicklung entsteht. Naheliegend für diese Borazinbildung wäre Reaktion (8)<sup>13</sup>; das von dieser Gleichung geforderte  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  ließ sich

<sup>9)</sup> H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

<sup>10)</sup> Sehr sperrige Gruppen am Bor ermöglichen aber eine Umsetzung nach (5). So beobachtete R. Köster (Privatmitteilung) eine glatte N-Metallierung bei Bis(borabicyclononyl)amin.

<sup>11)</sup> Die NMR-Daten von **9** bestimmten wir durch Lösen von  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  in TMEDA:  $\delta^{11}\text{B} = 2.6$ ,  $\delta^1\text{H}(\text{BCH}_3) = -0.33$  (breit).

<sup>12)</sup> Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 23, S. 197ff, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975.

<sup>13)</sup> Diese Reaktion entspricht der Zersetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3\text{Li}^2$ .

aber nicht nachweisen, denn das  $-9.2$ -ppm-Signal stammt nicht vom Tetramethylborat ( $\delta^{11}\text{B} = -20.9$ ). Jedoch könnte das  $-9.2$ -ppm-Signal einem  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{B}]_3\text{NH}\}\text{Li}_2$  zuzuordnen sein, entstanden aus **8** durch Addition von  $\text{LiCH}_3$  und  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . Hierfür spricht, daß nach Protonierung des Reaktionsgemisches mit Acetonitril nur Trimethylborazin,  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  und **9** nachweisbar sind, das  $-9.2$ -ppm-Signal aber erhalten bleibt, und man sollte für das vorgeschlagene Produkt auch keine Reaktion mit Acetonitril erwarten.

Auch bei der 1:1-Umsetzung von **7** mit *tert*-Butyllithium in Pentan dominiert der Carbanion-Angriff auf die B-Atome von **7**. NMR-spektroskopisch sind als Reaktionsprodukte **11**, **10**<sup>14)</sup>,  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  und  $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3]$  gesichert. Dies zeigt, daß das zu erwartende Addukt  $[(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_2 - \text{NH} - \text{B}(\text{CH}_3)_2]\text{Li}$  instabil ist und offenbar noch leichter als **8** ein Trialkylboran abspaltet. Ether stabilisiert jedoch das 1:1-Addukt von **7** und  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ , wie die nach Zusammengeben der Komponenten aufgenommen <sup>11</sup>B-NMR-Spektren belegen. Von den drei Signalen bei  $-8.1$ ,  $-11.0$  und  $52.5$  ppm entsprechen die beiden letzten in Lage und Intensität diesem Borat. Das erste könnte von  $[(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NHLi}_2$  herrühren. Beim Stehenlassen verschwinden die genannten Signale und die bei  $34.7$  und  $-17.4$  ppm auftretenden entsprechen dem Borazin **11** und  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3$ , d. h. auch hier erfolgt eine Zersetzung der Addukte analog zu Gleichung (8).

Somit bestimmt die hohe Lewis-Acidität des Bors in **7** völlig die Reaktionsrichtung, und selbst die Addukte vom Typ **8** zersetzen sich rascher gemäß (8) als unter Alkan-Abspaltung. Die Protonenacidität der *N*-substituierten Aminoborane  $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NH} - \text{R}$  nimmt also in der Reihe  $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3 > \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \gg \text{B}(\text{CH}_3)_2$  ab, während die Lewis-Acidität der  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe entsprechend zunimmt. Für die Methan-Abspaltung aus den Zwischenprodukten  $[(\text{CH}_3)_3\text{B} - \text{NHR}]\text{Li}$  gilt augenscheinlich die Reihenfolge  $\text{R} = \text{CH}_3 < \text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , während für  $\text{R} = \text{B}(\text{CH}_3)_2$  der Zerfall nach (8) charakteristisch ist. Dies bedeutet aber, daß sterische Effekte weniger zum Tragen kommen<sup>15)</sup>, sondern vor allem elektronische, obschon die sterischen Effekte zur Instabilität der Zwischenprodukte beitragen.

### Aminotrimethylborate als Zwischenstufen

Wie oben bereits festgestellt, treten bei den beschriebenen Reaktionen Aminotrimethylborate  $[\text{RHN}(\text{CH}_3)_3]\text{Li}$  als Zwischenprodukte auf. Diese ließen sich, von **8** abgesehen, nicht in Substanz isolieren, wohl aber eindeutig <sup>11</sup>B- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Tab. 2 enthält die entsprechenden Daten. Verglichen mit Amin-Trimethylboran-Addukten<sup>16)</sup> beeinflussen die Substituenten R kaum die Abschirmung des Bor-Kerns in den Aminotrimethylboraten. Deren recht gute Abschirmung ist sicher Folge der negativen Ladung des Amid-Ions, denn die Aminoborate kann man sowohl als Carb-

<sup>14)</sup> Metalliert man  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  mit *tert*-Butyllithium, so entstehen laut <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum  $(\text{CH}_3)_2\text{BNHLi}$  (Hauptprodukt),  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  und  $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3]$ . Versetzt man nun in Ether mit  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ , so treten Signale bei  $\delta = 48.5$  und  $-10.7$  auf, die **8** zugehören sowie ein Signal bei  $\delta = -9.3$ . Nach starkem Einengen der Lösung ließen sich dann nur mehr  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  sowie Tetraalkylborate nachweisen.

<sup>15)</sup> Über die *N*-Metallierung in der Reihe  $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NHR}$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$  und *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9$  berichten wir an anderer Stelle nach Abschluß entsprechender Untersuchungen.

<sup>16)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3070 (1974).

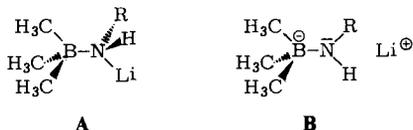
anion-Addukte an Aminoborane als auch als Amid-Ion-Addukte an Trimethylboran auffassen.

Tab. 2. NMR-Daten von Lithium-aminotrimethylboraten in Etherlösung

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	$\delta^1\text{H}$ $\text{CH}_3\text{E}$	$\text{CH}_3\text{N}$
$[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Li}$ ( <b>6</b> )	-10.1	-0.42(1)	0.00(1)	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Li}$ ( <b>3</b> )	-10.1	-0.40(3)	2.56(1)	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]\text{Li}$ ( <b>8</b> ) <sup>a)</sup>	-10.7 49.7	-0.37(3)	0.35(1) 0.21(1)	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]\text{Li}$ <sup>2)</sup>	-8.5 48.5	-0.27	0.33	2.65
$[(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NHCH}_3]\text{Li}$ <sup>2)</sup>	-9.5	-0.50	2.14	-

<sup>a)</sup> Gemessen in Ether/TMEDA.

Für die Aminotrimethylborate sind zwei Strukturen, **A** und **B**, denkbar.



Die Lithium-Ionen sind mit Ether (oder TMEDA) solvatisiert, und die Beobachtung, daß sich die Zwischenprodukte in Gegenwart von Ether langsamer zersetzen als in Abwesenheit eines basischen Lösungsmittels, legt eher eine mehr salzartige Struktur **B** als die kovalente Formulierung **A** nahe. Zudem sind von der Waals-Spannungen in **B** geringer als in **A**. Ein experimentelles Argument zugunsten von **B** liefern  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8**. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 49.7 ppm liegt im Bereich von Monoaminoboranen, d. h. das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wird vom Bor-Atom der Dimethylborylgruppe in einer  $\pi$ -Bindung beansprucht. Dies erlaubt aber nur der Strukturvorschlag **B**. Beleg für diese  $\pi$ -Bindung und damit gehinderter Rotation sind zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die beiden nichtäquivalenten Methylgruppen.

### Zur Struktur der *N*-Lithioaminodimethylborane

Die Schwerlöslichkeit von **2** und die Schwerflüchtigkeit von **2** und **5** legen für die unsolvatisierten Verbindungen polymere Strukturen nahe. Die Struktur von **5** könnte mit jener von  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  nahe verwandt sein. Dieses Silylamid ist trimer im festen Zustand; das Trimere enthält einen  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Sechsring mit  $\text{NLiN}$ - und  $\text{LiNLi}$ -Bindungswinkeln von 148 bzw.  $92^\circ$ <sup>17)</sup>. In Lösung ist das Silylamid im wesentlichen dimer<sup>7)</sup>. Die IR-Spektren von **2** und **5** geben relativ wenig Hinweise zu ihrer Konstitution. Naturgemäß fehlen die  $\text{NH}$ -Valenzbanden, die bei **1** und **4** um  $3400\text{ cm}^{-1}$  liegen, und die  $\nu\text{BN}$ -Banden bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  für **4** und  $1337\text{ cm}^{-1}$  von **1** sind bei **5** bzw. **2** nach  $1320$  bzw.  $1355\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Dementsprechend sollte sich der Typ der  $\text{BN}$ -Bindung bei der *N*-Lithierung im Vergleich zum Aminoboran nur wenig ändern.

<sup>17)</sup> D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. **81**, 398 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 378 (1969).

Mehr Aufschluß liefern NMR- und Massenspektren. Die NMR-Daten faßt die Tab. 3 zusammen. Solvations- und Assoziationseffekte beeinflussen naturgemäß die Verteilung der Elektronendichte, und Vergleiche werden durch fehlendes Vergleichsmaterial erschwert.

Tab. 3. Kernresonanzspektroskopische Daten von *N*-Lithioaminodimethylboranen

Verbindung	Lösungs- mittel	$\delta^1\text{H}$				$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^7\text{Li}$
		$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}-\text{E}(\text{CH}_3)_n$ $\text{CH}_3\text{B}$	$\text{CH}_3\text{E}$	$\text{NCH}_2$	$\text{NCH}_3$		
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLi}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>2</b> )	THF	0.30 0.05	2.48	—	—	42.6	0.32
<b>2</b> · 0.5 TMEDA	Ether	0.23 0.09	2.50	2.31	2.15	43.2	0.52
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>1</b> )	—	0.36 0.13	2.45	—	—	45.1	—
TMEDA	Benzol	0.65	2.13	—	—	—	—
	—	—	—	2.29	2.11	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLi}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ( <b>5</b> )	Benzol	—	—	2.42	2.13	—	—
	Ether	0.33	0.07	—	—	51.0	0.14
<b>5</b> · TMEDA	Benzol	0.56	0.23	—	—	51.0	0.53
	Ether	0.18	0.04	2.40	2.25	45.5	0.84
	Benzol	0.56	0.34	1.73	1.83	44.6	—
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ( <b>4</b> )	—	0.34 0.29	0.13	—	—	51.8	—

Sowohl bei **2** wie **5** beobachtet man schärfere  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die  $\text{CH}_3\text{B}$ -Gruppen als bei den Ausgangsverbindungen, und zudem werden die Signale leicht zu höherem Feld verschoben; dies scheint die Folge der formalen Ladung zu sein. Charakteristisch ist vor allem, daß die beiden Methylgruppen der  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe von **2** magnetisch nicht äquivalent sind (Koaleszenztemperatur  $> 90^\circ\text{C}$ ), während bei **5** im Gegensatz zur Ausgangsverbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (**4**) nur mehr ein einziges Signal für die  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Protonen beobachtet (Koaleszenztemperatur  $< -75^\circ\text{C}$ ) wird. Dementsprechend muß die  $\text{BN}-\pi$ -Bindung in **2** stärker als in **5** ausgebildet sein. Die sehr sperrige Trimethylsilyl-Gruppe erlaubt keine koplanare Einstellung der  $\text{C}_2\text{BNSi}$ -Gerüstatoome mehr. Dennoch belegen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von **2** und **5** in Ethern, daß die Boratome besser abgeschirmt sind als in **1** und **4**. Gravierend wirkt sich die Addition von TMEDA auf **5** aus, da hierdurch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal um weitere 5.5 ppm hochfeldverschoben wird. Wahrscheinlich wird durch starke Solvataion des Lithiums der Assoziationsgrad des *N*-Lithiodimethyl(trimethylsilylamino)borans beträchtlich verändert. Da TMEDA sicher vom Lithium koordiniert wird, fließt offenbar Ladungsdichte vom Lithium über Stickstoff zum Bor ab. Diese Daten belegen aber nur, daß eines der beiden freien Elektronenpaare des Stickstoffs in den deprotonierten Aminodimethylboranen **2** und **5** an einer  $\text{BN}-\pi$ -Bindung beteiligt ist, und damit steht nur *eines* für die Koordination zum Lithium zur Verfügung. Dies schließt polymere Strukturen mit normalen, weitgehend kovalenten  $\text{Li}-\text{N}$ -Bindungen aus, nicht aber ionische Modelle oder Modelle mit  $\text{LiN}$ -Mehrzentrenbindungen.

Die Schwerflüchtigkeit von **2** und **5** erschwerte die Aufnahme von Massenspektren erheblich. Reproduzierbare Spektren (10 und 70 eV) wurden aber durch Verdampfen der Verbindungen aus einem heizbaren Block direkt vor der Ionenquelle erhalten. So traten Li-haltige Spezies von **2** erst ab 40°C auf. Massenhöchstes Signal und zugleich Basispeak war dann die Massengruppe um die Massenzahl 113 der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{BN}_2(\text{CH}_3)_4$ <sup>18)</sup>.

Der Peak der Massenzahl 113 blieb auch bei 82°C-Spektren als Basispeak erhalten, jedoch fanden sich nun auch Signale für höhere Massen, nämlich MZ = 219 (8%) und 212 (7%), die den Ionen  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{Li}_3^+$  und  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{Li}_2^+$  entsprechen. Hieraus folgt, daß dimere Struktureinheiten aus festem **2** in die Gasphase übergehen und daher mindestens dimere Einheiten im festen Zustand vorliegen.

In den 25°C-Massenspektren von **5** beobachtet man bei 10 und 70 eV Ionisierungsenergie Massen im Bereich von 413–627. Die im Bereich 202–391 Massenzahlen liegenden Peakgruppen rühren von den unterschiedlichen Fragmentierungen her. Die Zuordnung der Peakgruppen gelingt mit Hilfe der charakteristischen Isotopenmuster. Die Abb. 1 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten.

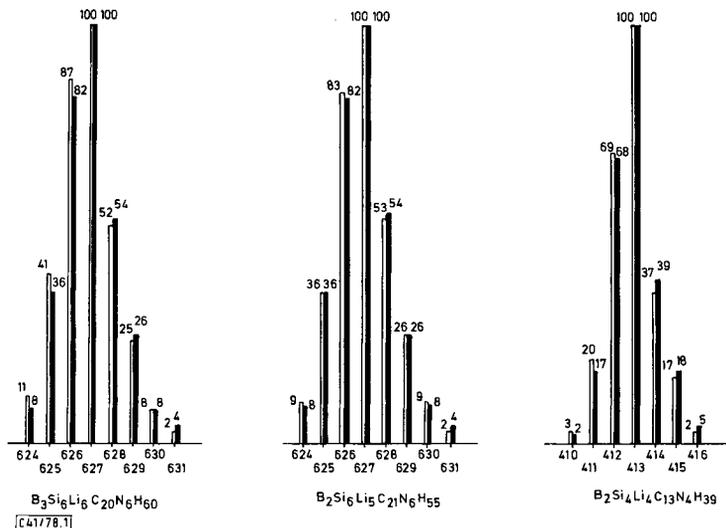


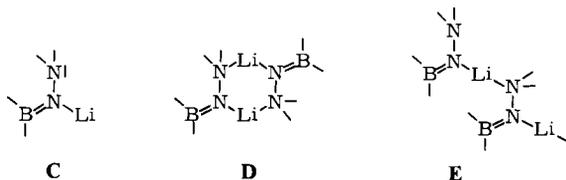
Abb. 1. Beobachtete (ausgezogene Säulen) und berechnete (leere Säulen) Isotopenmuster für einige Bruchstücke von **2**

Da die Massengruppen um MZ = 627 und 413 bei 70 und 10 eV die gleiche Intensitätsabfolge aufweisen, liegen reine Isotopenmuster vor, d. h. es sind keine Ionen enthalten, die durch Protonenverlust entstanden sind. Weiter folgt, daß kein Molekül-Ion beobachtbar ist, und daß beim Verdampfen der Verbindung oder bei der Ionisierung Trimethylbor abgespalten wird<sup>19)</sup>, denn die beobachteten Ionen sind stets wesentlich B-ärmer, wie das

<sup>18)</sup> Angegeben wird hier und im folgenden immer nur das intensivste Signal innerhalb der Peakgruppe. Die Intensitätsabfolge stimmt für alle zugeordneten Fragment-Ionen mit der angegebenen chemischen Zusammensetzung überein.

<sup>19)</sup> Beispielsweise spalten alle Verbindungen des Typs  $\text{E}[\text{NR}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_n$  ( $\text{E} = \text{B}, (\text{CH}_3)_2\text{Si}, \text{P}$  etc.) sehr leicht Trimethylbor ab, vgl. etwa *W. Storch* und *H. Nöth*, *Angew. Chem.* **89**, 494 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 473 (1977).

B:N:Si-Verhältnis lehrt, das für N:Si stets 1:1 beträgt. So könnte die Massengruppe um  $MZ = 627$  [ $\text{Li}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{N}_6(\text{CH}_3)_{20}$ ] aus einem Molekül [ $\text{LiNB}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] $_6$  durch Verlust von 3  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Teilchen und einem  $\text{CH}_3$ -Radikal entstanden sein. Analog dazu könnte die Peakgruppe um  $MZ = 413$  aus dem Tetrameren [ $\text{LiNB}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] $_4$  durch Abspaltung von 2  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Molekülen und einem  $\text{CH}_3$ -Radikal herrühren. Von beiden Ionen leitet sich jeweils eine kurze Zerfallsreihe ab, die im Verlust eines  $\text{LiCH}_3$ -Moleküls, gefolgt vom sukzessiven Verlust zweier  $\text{CH}_4$ -Moleküle, besteht ( $MZ\ 627 \rightarrow 605 \rightarrow 589 \rightarrow 573$  bzw.  $413 \rightarrow 391 \rightarrow 375 \rightarrow 359$ ). Jedoch fanden wir keine Hinweise, ob das Ion  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{Si}_4\text{N}_4(\text{CH}_3)_{13}^+$  aus dem Ion  $\text{Li}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{N}_6(\text{CH}_3)_{20}$  gebildet wird oder ob aus **5** direkt ein Tetrameres verdampft. Zumindest belegen die Massenspektren von **5** aber, daß dieses hauptsächlich als Hexameres verdampft und damit wesentlich komplexer aufgebaut ist als  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>17)</sup>. Darüber hinaus folgt, auch im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten beim Verdampfen und Lösen von **2** und **5**, daß diese *N*-Lithioaminodimethylborane unterschiedliche Strukturen besitzen müssen<sup>20)</sup>, denn der Befund, daß **2** nur 1/2 Mol TMEDA bindet, legt nahe, daß die Dimethylhydrazinogruppe direkt an Li koordiniert. Dies würde zu einem Strukturelement C für **2** führen, das sowohl eine Dimerisierung D als auch den Aufbau polymerer Aggregate E erlaubte, ohne die starke BN- $\pi$ -Bindung zu stören<sup>21)</sup>.



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *BASF-Aktiengesellschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Dank gilt Frau D. Ewald, Frau G. Hannatschek, Frau G. Ziegler, Frau L. Moser, Herrn Dr. H. Bachhuber und Herrn K. Schönauer für die Durchführung spektroskopischer und analytischer Arbeiten, sowie Herrn L. Dippelt für wertvolle experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden wie in Lit.<sup>2)</sup> beschrieben durchgeführt. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: A 60-Gerät der Varian Associates,  $^7\text{Li}$ - und  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren: Varian HA-100-Gerät. Die  $\delta$ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan, gesättigte wäßrige  $\text{LiCl}$ -Lösung und  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  als Standard. Positive Vorzeichen kennzeichnen Resonanzen bei tieferem Feld. Die Auswertung erfolgte nach der Seitenband-Technik. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer, Typ 325. – Massenspektren: Massenspektrometer CH 7 von Varian. – Elementaranalysen fertigte das mikroanalytische Labor des Instituts, N wurde zusätzlich nach Kjeldahl, Lithium acidimetrisch bestimmt. – Die Berechnung der Isotopenmuster erfolgten nach einem eigenen Rechenprogramm auf der TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Die Verbindungen **1**<sup>22)</sup>, **4**<sup>23)</sup> und **7**<sup>24)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ <sup>25)</sup> und  $\text{LiCH}_3$ <sup>26)</sup> erhielten wir nach Literaturvorschriften.

<sup>20)</sup> Bisher gelang die Züchtung von **2**- bzw. **5**-Kristallen, die sich für eine Röntgenstrukturuntersuchung eignen würden, noch nicht.

<sup>21)</sup> Einige Strukturvorschläge diskutiert H. Fußstetter in seiner Dissertation, Univ. München 1977.

<sup>22)</sup> H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).

*N-Metallierung von (2,2-Dimethylhydrazino)dimethylboran (1)*

a) Mit  $\text{LiCH}_3$  in Ether: 3.55 g (35 mmol) **1** wurden mit 23.3 ml einer 1.50 M etherischen  $\text{LiCH}_3$ -Lösung und 30 ml Ether als Sperrschicht in einer Hochvakuumapparatur zur Reaktion gebracht. Bis beim Auftauen Raumtemp. erreicht war, hatten sich 26.2 mmol (75%)  $\text{CH}_4$  entwickelt. Nach dreitägigem Rühren stieg die Methanmenge auf 27.0 mmol (77%) an. Der in dieser Zeit ausgefallene farblose, feinkristalline Niederschlag, 1.5 g, wurde abgetrennt und i. Hochvak. getrocknet.

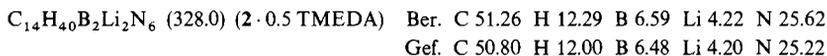
Das Festprodukt (hauptsächlich **2**) war in Benzol unlöslich und in Ether schwerlöslich. In THF beobachtete man folgende  $^1\text{H-NMR}$ -Signale:  $\delta = 2.48$  (6), 0.28 (3), 0.03 (3), die **2** zugehören sowie  $\delta = 2.40$  (0.3, breit) und  $-0.40$  (0.5), die **3** entsprechen.  $\delta^{11}\text{B}$ : 42.9 (**2**),  $-10$  (**3**) und eine sehr schwache Resonanz bei  $-3.5$ .

Im Etherfiltrat traten  $^1\text{H-NMR}$ -Signale auf bei  $\delta = 2.54$  (6), 2.50 (0.8), 2.46 (0.8), 0.33 (3), 0.10 (4) und  $-0.40$  (6) sowie  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen bei  $\delta = 42.3$  (stark),  $-3.2$  (schwach),  $-10.0$  (mittelstark) und  $-21.1$  (schwach). Danach liegt neben **2** relativ wenig **3** ( $\approx 7.5:1$ ) vor, neben  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ .

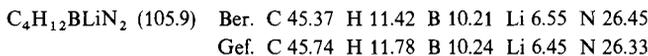
b) Mit  $\text{LiCH}_3$  in Ether: In einem analogen Ansatz wurde die Reaktion zunächst bei  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt und nach Einengen der Lösung auf ein Drittel ihres Volumens der weitere Verlauf  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt (angegeben sind die Intensitätsveränderungen, normiert auf das 2.55-ppm-Signal):  $\delta^{11}\text{B}$  nach 1 h: 42.3 (**2**),  $-10.1$  (**3**) und  $-21.2$  ( $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ ). Nach 5 Tagen traten zusätzlich Signale bei 5.7 und  $-3.2$  auf, im Laufe von 12 Tagen verschwanden die Signale bei  $-3.2$  und  $-10.1$  vollständig. Das Signal bei 5.7 ppm könnte  $(\text{CH}_3)_3\text{B} \cdot \text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  anzeigen.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>			<b>3</b>	$\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$
$\delta^1\text{H}$	2.55	2.45	0.33	0.10	$-0.04$	$-0.21$	$-0.40$	0.50
nach 1 h	6.0	1.1	3.0	3.0	—	—	2.7	0.4
nach 5 h bei $-20^\circ\text{C}$	6.0	0.7	3.0	3.0	0.4	0.5	2.8	1.9
nach 12 h, zuletzt 2 h bei $60^\circ\text{C}$	6.0	0.5	3.0	3.0	—	1.0	—	2.5

c) Mit  $\text{LiCH}_3$  in TMEDA und Ether: Zusätzlich zum Ansatz a) wurden dem Sperrschicht-Ether noch 10 ml TMEDA hinzugefügt. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurden 29.3 mmol (84%)  $\text{CH}_4$  abgetöplert, nach 24 h stieg die  $\text{CH}_4$ -Ausbeute auf 30.6 mmol (87%). Der gebildete farblose, feinkristalline Niederschlag wurde i. Hochvak. getrocknet. Durch Einengen des Filtrats fiel eine zweite Fraktion an. Ausb. insgesamt 3.2 g (56%) **2** · 0.5 TMEDA. — NMR: siehe Tab. 3.



d) Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$  in Pentan: 3.5 g **1** wurden in 40 ml Pentan vorgelegt und bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 21.1 ml einer 1.66 M *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan (35 mmol) innerhalb von 3 h versetzt. Dabei fiel ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der nach Auftauen auf Raumtemp. abgetrennt wurde. Ausb. 2.5 g **2** (68%). Beim Sublimationsversuch „staubte“ das Produkt bei  $120^\circ\text{C}/10^{-4}$  Torr über. — NMR-Daten: siehe Tab. 3.



<sup>23)</sup> P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **3**, 626 (1964).

<sup>24)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **16**, 357 (1969).

<sup>25)</sup> H. J. Becher und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **268**, 133 (1952).

<sup>26)</sup> H. J. Berthold, G. Grom und K. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 57 (1969).

e) Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$  in Ether/Pentan: Ansatz wie bei d) in Gegenwart von 40 ml Ether. Isoliert wurden 2.6 g **2** (71%). Unlöslich in Pentan, Benzol, Ether; löslich in THF. **2** schmilzt bei  $\approx 220^\circ\text{C}$  unter Zersetzung, Sublimationsverhalten wie bei d).

Gef. C 47.2 H 11.31 B 10.10 Li 6.59 N 25.10

#### *N*-Metallierung von Dimethyl[(trimethylsilyl)amino]boran (**4**)

a) Mit  $\text{LiCH}_3$  in Ether: 3.70 g **4** (28.6 mmol) und 20 ml Ether als Sperrschicht wurden mit 20 ml einer 1.43 M etherischen  $\text{LiCH}_3$ -Lösung i. Hochvak. zur Reaktion gebracht. Beim Auftauen des Gemisches unter Rühren hatten sich nach Erreichen von Raumtemp. 5.4 mmol  $\text{CH}_4$  (18.9%) gebildet. Nach 8 d waren 24.0 mmol  $\text{CH}_4$  (83.9%) entstanden. Einengen der klaren Lösung bei  $-40^\circ\text{C}$  lieferte ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit Signalen bei  $\delta^1\text{H} = 0.32$  (2), 0.06 (3), 0.15 (0.7) und  $-0.45$  (0.37, breit). Nach Abziehen alles Flüchtigen bei  $20^\circ\text{C}$  lag ein hellgelbes, viskoses Produkt vor mit  $\delta^1\text{H}$  (in Benzol) = 3.23 (Quartett), 0.92 (Triplet, 1.91), 0.59 (2), 0.29 (3.5). Die beiden ersten Signale stammen von Ether, die beiden letzten von **5**. Gemäß Intensitätsverhältnis liegt also ein 1:1-Addukt vor. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte Signale für **5** bei  $\delta^{11}\text{B} = 51.9$  (breit) und  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  bei  $-20.4$  (sehr schwach). Erhitzen auf  $50^\circ\text{C}$  bei  $10^{-4}$  Torr lieferte massenspektroskopisch nachgewiesenes  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNBCH}_3]_3$ .

b) *NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion*: Wie unter a) brachte man 2.36 g **4** in 10 ml Ether mit 7.0 ml einer 1.43 M  $\text{LiCH}_3$ -Etherlösung bei  $-40^\circ\text{C}$  zur Reaktion. Nach einstündigem Rühren wurde auf 1/3 des Volumens eingengt. Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ergab folgende Intensitätsänderung der Signale bei  $\delta^1\text{H} = 0.00$  und  $-0.42$  (**6**) relativ zu Signalen von **5** bei 0.32 und 0.05 (3:2): 1) nach 1 h bei  $-40^\circ\text{C}$  5.6:6.0, 2) nach 24 h bei  $-40^\circ\text{C}$   $-4.8$  (das 0.00-Signal konnte hier wegen TMS-Zugabe nicht bestimmt werden), 3) nach 6 d bei  $20^\circ\text{C}$   $\approx 0.3:0.4$ .  $\delta^{11}\text{B}$  nach 1 h bei  $-40^\circ\text{C}$ : 48.2 (**4**) und  $-10.1$  (**6**) sowie  $-21.1$  ( $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ ) etwa in der Intensität 1:2:0.1.

c) Mit  $\text{LiCH}_3$  in Ether und TMEDA: Ansatz wie bei a) in Gegenwart von 10 ml TMEDA. Nach dem Auftauen wurden 24.9 mmol  $\text{CH}_4$  (87%), nach 27stündigem Rühren insgesamt 27.2 mmol (95%) abgetöplert. Die leicht trübe Lösung wurde durch Filtrieren geklärt und zwischen  $-40$  und  $0^\circ\text{C}$  eingengt. Pentanzugabe zu dem nahezu etherfreien Produkt lieferte bei  $-20^\circ\text{C}$  2.8 g Kristalle von **5**·TMEDA (36%). Ihre Zusammensetzung folgte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tab. 3). Nach 4 h „Trocknen“ der Kristalle i. Hochvak. zeigte eine Etherlösung  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 45.5$  und 51.0 (schwach, breit) und  $\delta^1\text{H} = 2.40$  (4.16), 2.25 (12.5), 0.18 (**6**), 0.04 (**9**). Da die Kristalle bei Raumtemp. langsam zu einer honigartigen Masse zerflossen, wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

d) Mit *tert*-Butyllithium in Ether/Pentan, Dimethyl[lithio(trimethylsilyl)amino]boran (**5**): 7.40 g **4** (58 mmol) in 50 ml Ether wurden unter Rühren mit 35 ml einer 1.65 M  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Lösung in Pentan umgesetzt. Nach 3 d wurde die Lösung bei  $-40^\circ\text{C}$  vollständig von Flüchtigen befreit. Das viskose Produkt verlor bei  $40^\circ\text{C}$  i. Hochvak. weiter Ether. Danach gab das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum folgende Signale (Intensitäten) bei  $\delta^1\text{H} = 3.16$  (q, 2.4), 0.88 (t, 3.6), 0.58 (s, 5.8), 0.24 (s, 9.0), d. h. es lag ein 1:1-Addukt von **5** mit Ether vor. Mehrmalige Zugabe von Hexan und Abkondensieren alles Flüchtigen führte schließlich zu einem gelblich gefärbten, festen Produkt (3.8 g **5**, 48%), mit  $\delta^1\text{H}$  (in Benzol) bei 0.56 (2) und 0.23 (3) (Abwesenheit von Ethersignalen!),  $\delta^{11}\text{B} = 51.0$  (in Ether oder Benzol).

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BLiNSi}$  (135.0) Ber. C 44.88 H 11.20 B 8.01 Li 5.14 N 10.37

Gef. C 43.89 H 10.43 B 7.85 Li 5.15 N 9.22

#### Versuche zur *N*-Metallierung von Bis(dimethylboryl)amin (**7**)

a) Lithium[(dimethylboryl)amino]trimethylborat (**8**): In einer Vakuum-Apparatur brachte man 2.11 g (21.8 mmol) **7** in Gegenwart von 25 ml Ether (Sperrschicht) und 25 ml TMEDA mit 80 ml

einer 0.273 M  $\text{LiCH}_3$ -Lösung in Ether zur Reaktion. Nach Auftauen auf Raumtemp. ließen sich 0.3 mmol  $\text{CH}_4$  (1.5%) abtöplern. Einstündiges Kochen unter Rückfluß brachte keine zusätzliche  $\text{CH}_4$ -Entwicklung. Die klare Lösung (von einer eventuellen Trübung ist abzufritten) wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  um ein Drittel eingengt.  $\delta^1\text{H}$  (außer den Signalen für Ether und TMEDA): 0.35 (3), 0.21 (3),  $-0.35$  mit Schulter bei  $-0.46$  (9.9);  $\delta^{11}\text{B} = 49.7$  (breit, intensiv), 2.6,  $-10.7$  (intensiv). Nach 2 Wochen lagen zusätzliche Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 34.6 und  $-9.2$  vor.

Weiteres Einengen der Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  lieferte farblose Kristalle von  $8 \cdot 1.5$  TMEDA (Ausb. nicht bestimmt. NMR-Daten in Tab. 2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{LiN}_4$  (293.1) Ber. C 57.38 H 19.12 B 7.38 Li 2.37 N 19.12  
Gef.<sup>27)</sup> C 53.09 H 12.66 B 7.03 Li 2.17 N 17.77

b) Mit *tert*-Butyllithium in Pentan bzw. Ether/Pentan: Zu 1.96 g **7** (20.0 mmol) in 50 ml Pentan tropften unter Rühren bei  $-40^\circ\text{C}$  in 1 h 8.7 ml einer 2.30 M  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Lösung in Pentan, verdünnt mit 10 ml Pentan. Bei Raumtemp. fiel langsam ein farbloser Niederschlag aus. Massenspektren der im Gasraum befindlichen Stoffe zeigten die Abwesenheit von Isobutan an (auch nach 2 d). 1.3 g Produkt wurden abgefrittet. Die NMR-Daten der Etherlösung zeigten  $(\text{CH}_3)_2\text{BNHLi}$ ,  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  und  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3$  an.

Ein im Prinzip analoges Ergebnis wurde bei der  $-40^\circ\text{C}$ -Umsetzung in Gegenwart von 20 ml Ether erreicht:  $\delta^1\text{H} = 0.61$  (3.5),  $-0.50$  (3) beide Signale von  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{C-B}(\text{CH}_3)_3$  herrührend, 0.31, 0.25 (?) (zusammen 4.2),  $-0.33$  (sehr geringe Intensität),  $-0.4$  (Schulter bei  $-0.5$ );  $\delta^{11}\text{B} = 52.5$  und  $-11.0$  [ $(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_2\text{NHB}(\text{CH}_3)_2\text{Li}$ ], 34.7 (**II**),  $-8.1$  (?) und  $-17.4$  [ $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3$ ].

#### N-Metallierung von Aminodimethylboran

a) Mit  $\text{LiCH}_3$  in TMEDA/Ether: 1.61 g  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  (28.2 mmol) wurden mit 20.8 ml einer 1.35 M etherischen  $\text{LiCH}_3$ -Lösung in Gegenwart von 20 ml Ether und 20 ml TMEDA zur Reaktion gebracht. Nach Auftauen ließen sich 19.3 mmol (68.7%)  $\text{CH}_4$ , nach 6 d 27.9 mmol (99%) abtöplern. Das aus der Lösung ausgefallene Produkt (1.5 g) bestand gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus  $(\text{CH}_3)_2\text{BNHLi} \cdot \text{TMEDA} = 10 \cdot \text{TMEDA}$  und wenig  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ . Aus der Lösung fielen Kristalle (**II**  $\cdot$  TMEDA?) bei  $-20^\circ\text{C}$  aus, die sich beim „Trocknen“ i. Hochvak. unter Zerfließen zersetzten.

b) Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$  in Pentan: Bei  $-40^\circ\text{C}$  ließ man 1.87 g  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  (32.8 mmol) in 20 ml Pentan mit 21.2 ml einer 1.55 M  $\text{LiR}$ -Lösung in Pentan reagieren. Nach 5 d wurden 2.1 g farbloses Produkt abgetrennt. Seine Lösung in Ether bestand laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{BNHLi}$  und  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  im Molverhältnis 1:1.1:0.2.

c) Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$  in Pentan/Ether, Reaktion mit  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 0.48 g  $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$  (8.4 mmol) in 10 ml Ether wurden mit 5.4 ml einer 1.55 M  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Lösung in Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rühren umgesetzt und nach 24 h 8.4 mmol  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  zum Gemisch hinzukondensiert.

Das Trimethylboran wurde vollständig aufgenommen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung enthielt Signale  $\delta^{11}\text{B}$  bei 48.5 und  $-10.7$  (**8**) als Hauptkomponente,  $-17.8$  ( $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3$ ) und  $-21.0$  ( $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ ), beide schwach. Nach Einengen auf  $\approx 1-2$  ml lagen Signale bei  $\delta = 43.0$  (?),  $-17.6$  und  $-20.7$  vor, die beiden letzten von beträchtlicher Intensität. Gemäß  $^1\text{H}$ -NMR [0.63 (6.5),  $-0.45$  und  $-0.53$  (zusammen 20; Signale von  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{BR}$ ), 0.25 (5)?] stehen  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  im Verhältnis 1:1.6.

<sup>27)</sup> Die C,H,N-Werte liegen um  $\approx 8\%$  zu tief, entsprechen aber dem geforderten Atomverhältnis. Wahrscheinlich erfolgte während der Einwaage Oxidation, da die B- und Li-Bestimmung (unter Ar-Schutzgas) zu guter Übereinstimmung führte.