

Beiträge zur Chemie des Bors, 141¹⁾

Unerwartete Bildung eines Bis(amino)borans: Darstellung und Struktur von Bis(benzyl-*tert*-butylamino)boran

Heinrich Nöth* und Siegfried Weber

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

Eingegangen am 8. September 1983

Die Umsetzung von BCl_3 mit 3 mol Lithium-benzyl-*tert*-butylamid liefert mit 29% Ausbeute das Bis(amino)boran **2**. Nach Röntgenstrukturanalyse der monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisierenden Verbindung besitzt das Molekül nahezu C_2 -Symmetrie. Der durchschnittliche BN-Abstand beträgt 142 pm, und die C_2N -Ebenen sind gegen die HBN_2 -Ebenen um durchschnittlich 23.8° verdrillt.

Contributions to the Chemistry of Boron, 141¹⁾

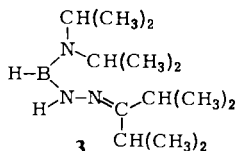
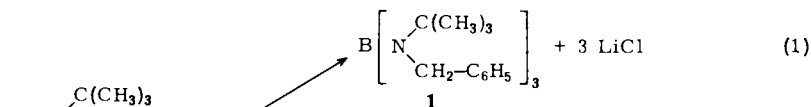
Unexpected Formation of a Bis(amino)borane: Synthesis and Structure of Bis(benzyl-*tert*-butylamino)borane

The reaction of BCl_3 with 3 molar equivalents of lithium benzyl-*tert*-butylamide produces the bis(amino)borane **2** in 29% yield. According to an X-ray structure determination the compound crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$, and the molecule possesses almost C_2 symmetry. The mean BN bond length is 142 pm, and the C_2N planes are twisted by an average of 23.8° versus the HBN_2 plane.

Die BN-Bindungen in Aminoboranen besitzen Doppelbindungscharakter²⁾. Er wird beeinflusst durch induktive und/oder mesomere Effekte der *B*- und *N*-Substituenten, ferner durch sterische Faktoren. So nimmt etwa in der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$, $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ und $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$ die Verdrillung der $\text{C}(\text{HN})\text{B}$ -Ebene gegen die $\text{C}_{3-n}\text{BN}_n$ -Ebene ($n = 1-3$) und verbunden damit der BN-Abstand zu³⁾. In $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ stehen die C_2N -Ebenen in einem Winkel von $\approx 33^\circ$ zur BN_3 -Ebene⁴⁾. Diese Verdrillung sollte zunehmen, wenn der Raumanpruch der *N*-Substituenten wächst. Der Ersatz je einer CH_3 - pro Dimethylamino-Gruppe in $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ durch einen Phenylrest erhöht den Verdrillungswinkel nur geringfügig auf 37° ⁵⁾. Wir versuchten daher, durch Einführung noch sperrigerer Substituenten R ein stärkeres Verdrehen der Aminogruppen zu erreichen, um die Abhängigkeit des BN-Bindungsabstands vom Verdrillungswinkel zu ermitteln. Ein Zielmolekül war Tris(benzyl-*tert*-butylamino)boran (1).

Darstellung und Charakterisierung von Bis(benzyl-*tert*-butylamino)boran (2)

Die Umsetzung von *N*-lithiiertem Benzyl-*tert*-butylamin mit BCl_3 nach (1) sollte zu 1 führen. Anstelle dieser Verbindung wurde aber mit 29% Ausbeute das Bis(amino)boran **2** isoliert, dessen Bildung durch (2) beschrieben wird.



2 kann man danach als Dehydroborierungsprodukt von **1** auffassen. Ob **1** tatsächlich Zwischenprodukt ist, konnten wir nicht feststellen. Aus sterischen Gründen ist die nucleophile Substitution des Cl-Atoms in $\text{ClB}\{\text{N}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\}_2$ sicher stark gehindert; daher ist es wahrscheinlich, daß $\text{LiN}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in Analogie zu *tert*-Butyllithium⁶⁾ nicht als Carbanion-, sondern als Hydrid-Quelle wirkt. Die Bildung eines Imins leistet energetische Hilfestellung bei der Hydrid-Übertragung.

Kristallines **2** zeigt in CH_2Cl_2 -Lösung ein ^{11}B -NMR-Signal bei 30.8 ppm. Verglichen mit anderen Bis(dialkylamino)boranen enthält **2** somit ein entschirmtes B-Atom, da der δ -Bereich für Verbindungen vom $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BH}$ -Typ zwischen 28.6 und 25.5 liegt⁷⁾. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{BH}) = 113 \text{ Hz}$ entspricht jedoch diesem Verbindungstyp. Sieben Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können zwanglos den C-Atomen der *tert*-Butyl- und Benzyl-Gruppe zugeordnet werden.

Das IR-Spektrum von **2** weist im Bereich von $2460 - 2540 \text{ cm}^{-1}$ drei Banden auf. Diese Bandenlage ist typisch für terminale H - B-Bindungen zu dreifach koordiniertem Bor, jedoch erwartet man für **2** nur zwei Banden ($\nu^{10}\text{BH}$ und $\nu^{11}\text{BH}$); die Ursache der Bande bei 2460 cm^{-1} ist daher ungeklärt. Eine starke Bande bei 1440 cm^{-1} mit Schulter bei 1470 cm^{-1} ordnen wir $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$ zu; $\nu_{\text{s}}\text{BN}$ ist nicht sicher zu lokalisieren.

Im Zusammenhang mit den früher an zahlreichen Beispielen belegten Beziehungen zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und der π -Elektronendichte am Bor-Atom sowie der Konformation von Aminoboranen legt $\delta^{11}\text{B}$ von **2** nahe, daß seine Amino-Gruppen im Vergleich mit den bekannten Bis(amino)boranen im zeitlichen Mittel stärker gegeneinander verdrillt sein müssen. Um dies festzustellen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, deren Ergebnis allerdings nur bedingt Rückschlüsse auf die bevorzugte Konformation in Lösung zuläßt.

Molekül- und Kristallstruktur von **2**

Das Boran **2** kristallisiert aus Hexan in langen Nadeln oder Spießen. Die Kristalle sind monoklin. Als Raumgruppe wurde $C2/c$ mit $Z = 8$ ermittelt.

Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot eines **2**-Moleküls. Die Verdrillung der verschiedenen Ebenen im Molekül weist Abb. 2 besser aus als Abb. 1. Die für **2** relevanten Bindungsparameter enthält Tab. 1.

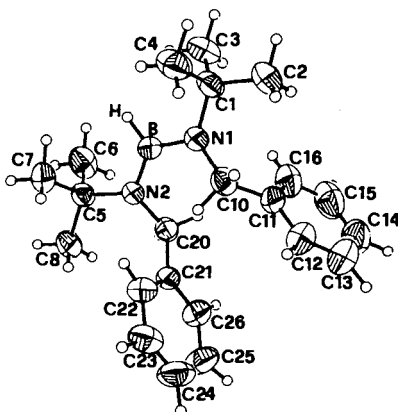


Abb. 1. ORTEP-Plot eines 2-Moleküls; thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind mit einem Radius von 0.13 Å dargestellt

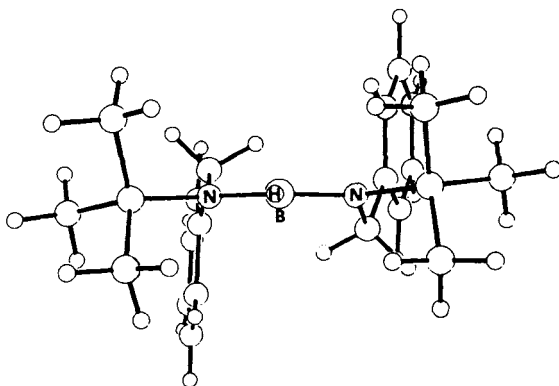


Abb. 2. Projektion des 2-Moleküls fast senkrecht zur BH-Bindungsachse. Man erkennt die Annäherung des Moleküls an die Punktgruppe C_2 und die Verdrehung der Ebenen und Gruppen

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad), Standardabweichungen in Klammern⁸⁾

Bindungslängen				Bindungswinkel			
B-H	103.2(17)			N1-B-N2	128.1(2)		
B-N1	141.7(3)	B-N2	142.3(3)	N1-B-H	116.3(9)		
N1-C1	150.5(3)	N2-C5	151.9(2)	N2-B-H	115.5(9)		
N1-C10	145.5(3)	N2-C20	145.7(3)	B-N1-C1	119.2(2)	B-N2-C5	119.3(2)
C1-C2	151.6(3)	C5-C6	151.7(3)	B-N1-C10	120.4(2)	B-N2-C20	120.9(2)
C1-C3	152.0(3)	C5-C7	151.7(3)	C1-N1-C10	116.5(2)	C5-N2-C20	116.4(2)
C1-C4	152.5(3)	C5-C8	152.5(3)	N1-C1-C2	112.8(2)	N2-C5-C6	109.7(2)
C10-C11	152.1(3)	C20-C21	152.1(3)	N1-C1-C3	109.7(2)	N2-C5-C7	109.6(2)
				N1-C1-C4	109.5(2)	N2-C5-C8	112.0(2)
				C1-C10-C11	118.3(2)	N2-C20-C21	117.8(2)

Neben der Molekülstruktur von **2** ist bisher nur die Struktur eines weiteren Bis(amino)borans im festen Zustand bekannt, die des Amino-hydrazino-borans **3**⁹⁾. Beiden Verbindungen gemeinsam ist der für ein B-Atom vom sp^2 -Typ auf 128° aufgeweitete N–B–N-Winkel. In **3** sind die B–N-Abstände mit 138.5(7) bzw. 139.4(7) pm aber deutlich kürzer als in **2**. Die Bindungsaufweitung kann mit der Torsion der C_2N -Ebenen in **2** gegen die HBN_2 -Ebene in Verbindung gebracht werden, die durchschnittlich 23.8° (22.8° bzw. 24.8°) beträgt, während die C_2N - bzw. N_2B -Ebenen in **3** praktisch koplanar mit der BN_2 -Ebene sind.

In **2** stehen die Ebenennormalen der Phenylgruppen nahezu senkrecht zu der Normalen der HBN_2 -Ebene. Die Gerüstatome der Benzylamino-Einheiten befinden sich weitgehend in einer Ebene. Die Ebenen der Phenylgruppen stehen ferner fast senkrecht zu den NC_2 -Ebenen. Erwähnenswert sind die mit $\approx 4^\circ$ von der idealen sp^2 -Hybridisierung abweichenden Winkelsummen an den N-Atomen.

Im Kristallgitter von **2** liegen keine B–N-Kontakte vor; vielmehr ist die Packung weitgehend durch H–H-Kontakte geprägt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten, Frau *D. Ewald* für die Aufnahme von Massenspektren, Frau *G. Hanatschek* für die Aufnahme von IR-Spektren sowie Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für die Ausführung der Elementaranalyse und Herrn *St. Held* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Jeol FX 90, Bruker WP 200. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – Massenspektren: Varian CH7. – Röntgenstruktur: Syntex P3, SHELXTL-Programmpaket.

Die Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeitsschluß in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Ausgangsmaterialien sind käuflich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Bis(benzyl-tert-butylamino)boran (2): 19.6 g Benzyl-tert-butylamin (17.3 ml, 120 mmol) wurden mit 35 ml Hexan verdünnt. Unter Kühlung mit Wasser setzte man vorsichtig mit 120 mmol Butyllithium (74.4 ml Hexan-Lösung) um. Die Lösung färbte sich dabei gelblich. Zur Vervollständigung der Metallierung wurde 1 h unter Rückfluß gehalten. Danach kondensierte man in die Lösung 4.69 g BCl_3 (40 mmol). Kräftiges Rühren war erforderlich, denn es bildete sich eine schwer zu durchmischende Suspension. Nach Verdünnen mit 150 ml Hexan wurde 5 h gerührt und dann vom Unlöslichen abgetrennt, das Filtrat zur Trockene gebracht und das Produkt aus Hexan umgelöst. Ausb. 3.9 g (29%), Schmp. $83-85^\circ C$. – $\delta^{11}B$ (C_6D_6) = 30.8, $^1J(BH)$ = 113 Hz. – $\delta^{13}C$ ($CDCl_3$) = 144.5 ($C-CH_2$), 127.7 ($o-C$), 126.3 ($m-C$), 125.6 ($p-C$), 55.0 ($(CH_3)_3C$), 48.6 (CH_2), 31.5 (H_3C).

$C_{22}H_{33}BN_2$ (336.3) Ber. C 78.57 H 9.89 N 8.33 Gef. C 76.55 H 9.57 N 8.14

Röntgenstrukturbestimmung: Ein Einkristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.6$ mm) wurde unter Argon in einer Glaskapillare fixiert und am Diffraktometer optisch justiert. Mit den Diffraktometerwinkeln von 22 zentrierten Reflexen ($14 < 2\theta < 25^\circ$) ergaben sich mittels eines Kleinsten-Quadrat-Verfahrens die Dimensionen der Elementarzelle zu $a = 23.7116(12)$, $b = 5.9308(6)$, $c = 30.0745(14)$ Å; $\beta = 91.21(2)^\circ$; $V = 4228.4(12)$ Å³; $F_{000} = 935.82$, $\mu_{Mo-K\alpha} = 0.34$ cm⁻¹, $d_r = 1.05$; Raumgruppe $C2/c$.

Die Datensammlung erfolgte mit $\omega/2\theta$ -Abtastung bei variabler Meßgeschwindigkeit (1.0 bis $29.3^\circ/min$; 150–2500 counts/s) und $1^\circ/1^\circ$ für Reflex- und Untergrundmessung. Nach je 48 Mes-

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von 2 einschließlich des B-gebundenen Wasserstoffs. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Tensoren; für H ist der U_T -Wert aufgeführt

Atom	x	y	z	U_{eq}
B	-658(1)	4931(5)	881(1)	48(1)
N(1)	-575(1)	5998(3)	1299(1)	48(1)
N(2)	-1159(1)	3911(3)	706(1)	44(1)
C(1)	4(1)	6845(4)	1428(1)	54(1)
C(2)	44(1)	7622(5)	1908(1)	85(1)
C(3)	432(1)	4959(4)	1382(1)	70(1)
C(4)	160(1)	8816(4)	1129(1)	75(1)
C(5)	-1165(1)	2995(4)	234(1)	48(1)
C(6)	-772(1)	984(4)	207(1)	74(1)
C(7)	-979(1)	4822(4)	-84(1)	64(1)
C(8)	-1756(1)	2275(5)	81(1)	69(1)
C(10)	-1047(1)	7027(4)	1523(1)	52(1)
C(11)	-1248(1)	5950(4)	1951(1)	55(1)
C(12)	-1683(1)	6990(5)	2174(1)	83(1)
C(13)	-1898(2)	6067(9)	2552(1)	115(2)
C(14)	-1687(2)	4124(9)	2719(1)	116(2)
C(15)	-1256(1)	3038(5)	2505(1)	96(1)
C(16)	-1036(1)	3971(5)	2118(1)	71(1)
C(20)	-1585(1)	3024(4)	1000(1)	47(1)
C(21)	-2148(1)	4252(4)	1010(1)	47(1)
C(22)	-2253(1)	6241(4)	792(1)	58(1)
C(23)	-2767(1)	7337(4)	817(1)	71(1)
C(24)	-3182(1)	6397(5)	1065(1)	88(1)
C(25)	-3093(1)	4412(6)	1290(1)	88(1)
C(26)	-2576(1)	3333(5)	1261(1)	68(1)
H	-307(7)	4787(29)	686(5)	50

sungen wurden die Intensitäten von 2 Standardreflexen gemessen (maximale Schwankung von 2.2%).

Von 3177 gemessenen Reflexen waren 2841 symmetrieunabhängig. 2121 wurden als beobachtet eingestuft ($I < 3\sigma(I)$). Die Wilson-Statistik bestätigte das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die beste E-Map wies die Lagen aller Nichtwasserstoff-Atome auf. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren führte nach 4 Cyclen zu $R = 0.159$, mit anisotropen Temperaturfaktoren nach 4 Cyclen zu $R = 0.115$. Aus der Differenz-Fourier-Synthese ließen sich nun die Lagen aller H-Atome entnehmen. In 8 Cyclen wurden alle Parameter verfeinert, danach die U_T -Werte der H-Atome fixiert. Die weitere Verfeinerung schloß mit $R = 0.064$, $R_w = 0.068$ ab. $R = \Sigma \Delta F / \Sigma |F_o|$; $R_w = \Sigma (\Delta F \cdot \sqrt{w}) / \Sigma (|F_o| \sqrt{w})$ mit $w = (\sigma^2 F_o + w' F_o^2)^{-1}$, ($w' = 0.0002$); $\Delta F = ||F_o| - |F_c||$. Die größte Restelektronendichte betrug $0.17 e/\text{\AA}^3$. Unter Einbeziehung auch der nicht beobachteten Reflexe konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.076$, $R_w = 0.063$ mit $w' = 0.0004$. Die Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und U_{eq} -Werte⁸⁾.

- 1) 140. Mittel.: *K. Anton, H. Nöth und H. Pommerening*, Chem. Ber. **117**, 2495 (1984), vorstehend.
- 2) Überblick in *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, Bor, Teil 4, Band 22, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 3) *A. Almennigen, G. Gundersen, M. Mangerud und R. Seip*, Acta Chem. Scand., Part A **35**, 341 (1981).
- 4) *N. H. Clark und G. A. Anderson*, Chem. Commun. **1969**, 1082; *G. Schmid, R. Boese und D. Bläser*, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1230 (1982).
- 5) *H. Nöth*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 692 (1983).
- 6) *E. J. Corey, S. M. Albonico, U. Koelliker, T. K. Schauf und R. K. Varma*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7319 (1971); *S. Krishnamurty, F. Vogel und H. C. Brown*, J. Org. Chem. **42**, 2534 (1977); *H. Nöth und T. Taeger*, J. Organomet. Chem. **142**, 281 (1977); *H. C. Brown, G. W. Kramer, J. L. Hubbard und S. Krishnamurty*, ebenda **188**, 1 (1980).
- 7) *H. Nöth und B. Wrackmeyer*, NMR-Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 der Reihe NMR-Basic Principles and Applications, Herausgeber *P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1978.
- 8) Weitere Unterlagen zur Kristallstrukturbestimmung sind unter Angabe der Autoren, des Titels dieser Arbeit und des Zeitschriftenzitats vom Fachinformationszentrum Mathematik Physik Energie, D-7514 Leopoldshafen-Eggenstein, unter CSD 50599 abzurufen.
- 9) *W. Pieper, D. Schmitz und P. Paetzold*, Chem. Ber. **114**, 3801 (1981).

[302/83]