

Beiträge zur Chemie des Bors, 158¹⁾**Addukte von Aluminium- und Galliumhalogeniden an ein Aminoiminoboran**

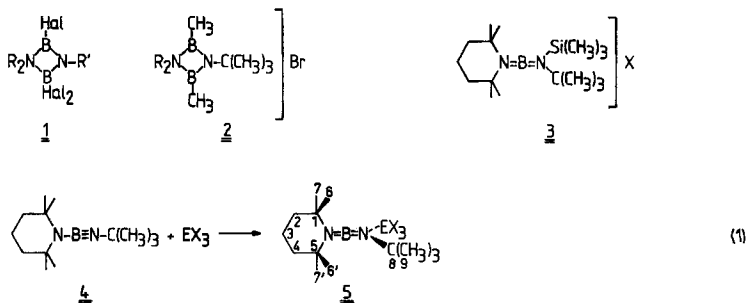
Heinrich Nöth* und Siegfried Weber

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

Eingegangen am 4. Oktober 1984

Contributions to the Chemistry of Boron, 158¹⁾**Addition Compounds of Aluminium and Gallium Halides with an Amino Imino Borane***(tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**4**) adds AlCl₃, AlBr₃, or GaCl₃ at the *tert*-butylimino group generating adducts **5a–c** which retain the dicoordinated boron atom.

Die Acetylen-isosteren Iminoborane R–B≡N–R' zeichnen sich durch hohe Reaktivität aus: sie addieren protonenaktive Verbindungen²⁾, unterliegen der Alkyloborierung zu Diborylaminen^{3–5)} und zeichnen sich durch [2 + 2]- bzw. [2 + 3]-Cycloadditionen^{3–6)} aus. Durch Einführung einer Aminofunktion in die Iminoborane erweitert sich die Reaktionspalette: außer den genannten Reaktionstypen führt die Haloborierung mit Borhalogeniden zu Verbindungen vom Typ **1**⁷⁾, mit Dimethylborbromid erhält man das Salz **2**⁷⁾, während sich Elektrophile wie Trimethylsilyliodid oder Trimethylsilyltriflat⁸⁾ zu Diaminobor-Kationen **3** addieren.



	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>
E	Al	Al	Ga
X	Cl	Br	Cl

Da Aluminium- und Galliumhalogenide mit Aminoboranen ohne Spaltung von BN-Bindungen zu Lewis-Säure-Base-Addukten reagieren⁹⁾, erwarteten wir bei der Einwirkung dieser starken Lewis-Säuren auf die elektronenreichen Aminoiminoborane ebenfalls eine einfache Addition.

AlCl_3 , AlBr_3 und GaCl_3 reagieren in der Tat bereitwillig mit dem leicht zugänglichen (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**4**)¹⁰ zu 1:1-Addukten gemäß (1).

Ihre Konstitution folgt eindeutig aus NMR-spektroskopischen Daten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. Danach verschiebt die EX_3 -Addition das ^{11}B -NMR-Signal von **4** hochfrequent in einen Bereich, der für Kationen des Typs **3** charakteristisch ist^{8,10}. Im Vergleich mit Aminoboranden, die z. T. ebenfalls durch Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 30–35 charakterisiert werden, unterscheiden sich aber die zweifach koordinierten Diaminobor-Verbindungen **3** und **5** durch eine wesentlich größere Linienbreite. Für den Strukturvorschlag **5** sprechen ferner die ^{13}C -NMR-Spektren: im Vergleich mit dem Kation **3** sind die Kohlenstoffkerne C-1,5 um 1–2 ppm stärker, im Vergleich mit Verbindungen vom Typ **1** um 2–3 ppm weniger abgeschirmt. Dies spricht für eine kleinere bzw. größere positive Ladung am Stickstoff der Tetramethylpiperidino-Gruppe in **5**. Gleiches gilt auch für $\delta^{13}\text{C}$ von C-8.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten von **4** und der 1:1-Addukte **5a–c**, aufgenommen in [D_8]Toluol. Standards: ^1H , ^{13}C (*i*TMS), ^{11}B (ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). δ -Werte in ppm, Linienbreite *h* in Hz

	$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^1\text{H}$			
	δ	<i>h</i>	2,3,4-H	6,6'-H	7,7'-H	9-H
4	5.6	200	1.30 m	1.21 s	1.21 s	1.37
5a	33.2	500	1.19 m	1.06 s	1.29 s	1.40
5b	33.8	530	1.24 m	1.04 s	1.33 s	1.44
5c	33.3	490	1.19 m	1.05 s	1.28 s	1.44

	$\delta^{13}\text{C}$						
	C-1,5	C-2,4	C-6,6'	C-7,7'	C-3	C-8	C-9
4	51.3	38.5	31.9	31.9	17.7	48.3	35.0
5a	55.8	37.0	30.1	31.3	16.9	57.9	33.1
5b	56.1	36.7	29.9	31.6	16.9	59.0	33.5
5c	55.8	37.0	30.3	31.3	16.9	58.2	33.0

Während die CH_3 -Gruppen des Tetramethylpiperidino-Restes (tmp) in **4** aus Symmetriegründen äquivalent sind, geht diese Äquivalenz in **5** verloren, wie jeweils ein Signalpaar für die Positionen 6 und 7 anzeigt; die Rotationen um die BN-Bindungen sind gehindert. Das bei tieferem Feld liegende Signal weisen wir den CH_3 -Gruppen (7,7') zu, die der EX_3 -Gruppe benachbart sind.

Die Allen-analoge Struktur von **5a–c** wird gestützt durch jeweils zwei starke, kurzwellige Bandenpaare bei 1800 bzw. 1850 cm^{-1} im IR-Spektrum. Wir führen sie zurück auf die isotopebedingte Aufspaltung von νBN_2 der Heterocumuleneinheit. Sie gleichen hinsichtlich ihrer Intensität den Kationen tmpBNR_2^+ , deren νBN_2 -Banden aber um 25 cm^{-1} höherfrequent liegen¹⁰. Dies steht mit der Formulierung der Addukte **5a–c** als „innere Salze“ von Bis(amino)bor-Kationen in guter Übereinstimmung und unterstreicht analoge Bindungsverhältnisse.

Die vorliegende Arbeit erfreute sich der Förderung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *BASF Aktiengesellschaft*. Frau R. Wagner gilt herzlicher Dank für ihre sorgfältige und geschickte Mitarbeit bei den Versuchen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Halogenide erhielten wir aus den Elementen. Sie wurden durch mehrfache Sublimation gereinigt. 4 stellten wir nach Lit.⁹⁾ dar.

Aluminiumchlorid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1/1) (5a): Zu 12.2 ml einer 0.67 M Lösung von 4 in Hexan (8.2 mmol) fügte man bei -78°C unter Rühren eine Suspension von frisch sublimiertem, feingepulvertem AlCl₃ (1.09 g, 8.2 mmol) in 20 ml Hexan hinzu. Beim Auftauen reagierte das schwach gelblich gefärbte AlCl₃ unter Bildung eines rein weißen Produkts. Dieses wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Ausb. 2.20 g (76%) 5a, Zers.-P. 88–90°C. Löslich in Toluol, CH₂Cl₂, CHCl₃. Das Addukt ist sehr hydrolyseempfindlich.

C₁₃H₂₇AlBCl₃N₂ (355.5) Ber. C 43.92 H 7.65 N 7.88 Gef. C 42.88 H 7.96 N 7.78
Molmasse: Gef. 339 (M - 15)⁺, ber. für ¹¹B, ³⁵Cl. M⁺ war bei 70 eV nicht nachweisbar.

Aluminiumbromid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1/1) (5b): Wie vorstehend, jedoch durch Zugabe einer Lösung von AlBr₃ in Hexan. 6.72 ml 0.67 M Lösung von 4; 1.20 g AlBr₃ (4.5 mmol) in 10 ml Hexan. Ausb. 1.85 g 5b (84%), Zers.-P. 105–106°C.

C₁₃H₂₇AlBBr₃N₂ (488.9) Ber. C 31.94 H 5.57 Br 49.03 N 5.73
Gef. C 30.70 H 6.05 Br 50.08 N 5.44

Molmasse: Gef. 471 (M - 15)⁺, ber. für ¹¹B, ⁷⁹Br

Galliumtrichlorid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1/1) (5c): Wie vorstehend aus 4.90 ml 0.67 M 4 in Hexan und 0.58 g GaCl₃ (3.3 mmol). Ausb. 1.12 g 5c (85%). Zers.-P. 95–96°C (Braunfärbung).

C₁₃H₂₇BCl₃GaN₂ (398.3) Ber. C 39.21 H 6.83 Cl 26.71 N 7.03
Gef. C 39.86 H 7.25 Cl 27.38 N 7.28

Molmasse: Gef. 381 (M - 15)⁺, ber. für ¹¹B, ³⁵Cl

- 1) 157. Mitteil.: Ch. K. Narula und H. Nöth, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2) P. Paetzold, Ch. von Plotho, H. Schwan und H.-U. Meier, Z. Naturforsch., Teil B 39, 610 (1984).
- 3) P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. 117, 1089 (1984).
- 4) H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber. 117, 1954 (1984).
- 5) P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. 115, 2819 (1982).
- 6) P. Paetzold, Ch. von Plotho, E. Niecke und R. Rügen, Chem. Ber. 116, 1678 (1983).
- 7) H. Nöth und S. Weber, Angew. Chem., im Druck.
- 8) H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1984).
- 9) H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B 38, 1460 (1983).
- 10) H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, Inorg. Chem. 21, 706 (1982).

[300/84]