

Beiträge zur Chemie des Bors, 164¹⁾

Über (Benzyl-*tert*-butylamino)borane und Bis(benzyl-*tert*-butylamino)bor(1+)-Salze

Peter Kölle und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 28. Mai 1985

Während mit Benzyl-*tert*-butylamin, RR'NH, in BCl₃ oder BBr₃ eine Aminogruppe leicht zu Aminoboranen RR'N–BX₂ (X = Cl, Br) einzuführen ist, erhält man Bis(amino)borane (RR'N)₂BX (X = Cl, Br) nur bei Verwendung des Amids LiNRR' (5). Die entsprechenden Aminoborfluoride entstehen aus BF₃·O(C₂H₅)₂ und 5. Eine Aminierung von (RR'N)₂BX (X = F, Cl) mit 5 zu B(NRR')₃ gelingt nicht. Die Reaktion von [(RR'N)₂B]BBr₄ mit überschüssigem 5 führt zu (RR'N)₂BH. – Bis(amino)bor-Salze sind durch Halogenid-Abspaltung mit AlCl₃ oder BBr₃ aus (RR'N)₂BHal leicht zugänglich. Die Röntgenstrukturanalyse von [(RR'N)₂B]AlCl₄ (10) zeigt ein Allen-analoges Kation mit linearer NBN-Struktur und kurzer BN-Bindung (1.332 Å). Die BN-Bindung verkürzt sich beim Übergang von (RR'N)₂BCl (6a), dessen Struktur ebenfalls röntgenographisch ermittelt wurde, in 10 um 0.08 Å. Die Rotationsbarriere der BN-Bindung im Kation beträgt ΔG* = 82 ± 3 kJ mol⁻¹.

Contributions to the Chemistry of Boron, 164¹⁾

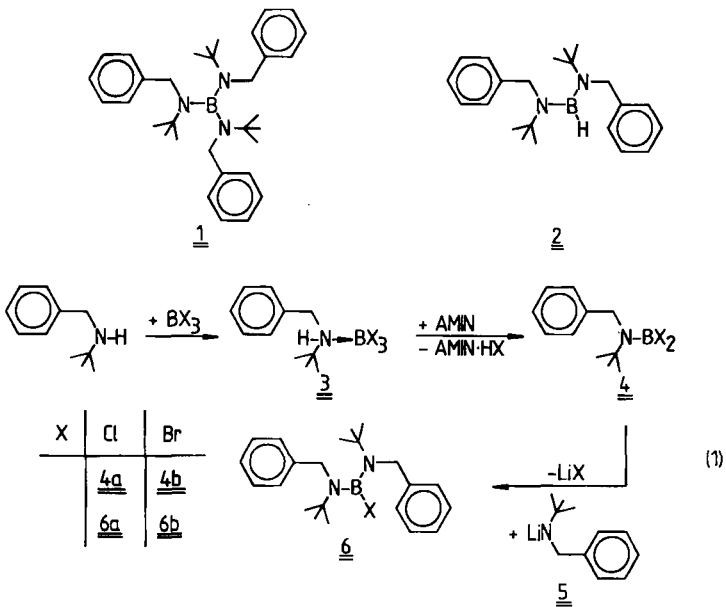
(Benzyl-*tert*-butylamino)boranes and Bis(benzyl-*tert*-butylamino)boron(1+) Salts

The introduction of one amino group into BX₃ (X = Cl, Br) is readily achieved by reacting benzyl-*tert*-butylamine, RR'NH, with BX₃ to give RR'N–BX₂. However, (RR'N)₂BX can only be prepared via the metal amide LiNRR' (5). The corresponding aminoboron fluorides are readily obtained from BF₃·O(C₂H₅)₂ and 5. Amination of (RR'N)₂BX (X = F, Cl) by 5 was not achieved. (RR'N)₂BH results, however, from the reaction of [(RR'N)₂B]BBr₄ with excess 5. – Bis(amino)boron salts are obtained by halide abstraction from (RR'N)₂BHal with AlCl₃ or BBr₃. The structure of [(RR'N)₂B]AlCl₄ (10) was determined by X-ray crystallography. The cation possesses an allene type structure with a linear NBN skeleton and rather short BN bonds (1.332 Å). This bond is 0.08 Å shorter than in (RR'N)₂BCl (6a), whose structure has also been determined. The barrier to rotation of the BN bonds of the cation has been estimated to be ΔG* = 82 ± 3 kJ mol⁻¹.

Bei der Reaktion von BCl₃ mit 3 mol Lithium-benzyl-*tert*-butylamid, LiNRR', erhält man anstelle des Tris(amino)borans 1 das Bis(amino)boran 2²⁾. Zur Erklärung des unerwarteten Produkts 2 wurde angenommen, daß LiNRR' nicht nur aminierend, sondern auch unter Hydrid-Übertragung reagiert. Die vorliegende Arbeit sollte die Zwischenstufen auf dem Weg zu 2 aufklären.

Aminierung von BCl_3 und BBr_3 mit Benzyl-*tert*-butylamin und Lithium-benzyl-*tert*-butylamid

Die Aminierung von BCl_3 und BBr_3 mit sperrigen sekundären Aminen gehorcht einem Additions-Eliminierungs-Prozess³⁾. Zu diesen Aminen zählt auch Benzyl-*tert*-butylamin. Die HCl -Abspaltung aus der Adduktstufe 3 kann mit Benzyl-*tert*-butylamin oder Triethylamin erfolgen. Man erhält **4a** in 72proz. und **4b** in 48proz. Ausbeute. **4a, b** sind weder mit Benzyl-*tert*-butylamin alleine, noch in Gegenwart von Triethylamin zu den Bis(benzyl-*tert*-butylamino)halogenboranen **6** weiter aminierbar. Dies legt nahe, daß das sperrige Amin gegenüber **4** zu wenig basisch ist und die für die HX -Abspaltung erforderliche Addukt-Stufe nicht mehr entsteht. Mit dem stärker basischen Amid **5** erhält man dagegen problemlos **6a, b** (90 bzw. 61% Ausbeute).

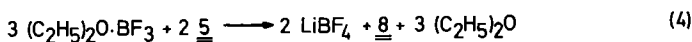
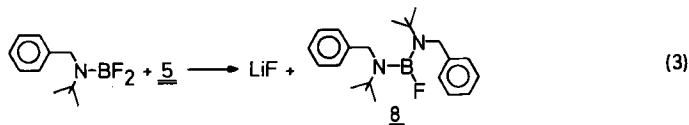
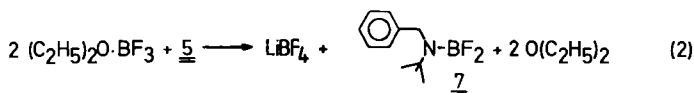


Die weitere Umsetzung von **6a, b** mit **5** sollte zu **1** oder **2** führen. Aber weder bei Raumtemperatur noch bei 12stündigem Erhitzen in Hexan findet eine Reaktion statt. Somit kann **6a** nicht Zwischenprodukt der Umsetzung von BCl_3 mit **5** zu **2** sein.

Aminierung von BF_3 mit Lithium-benzyl-*tert*-butylamid

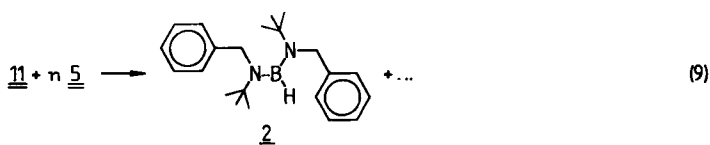
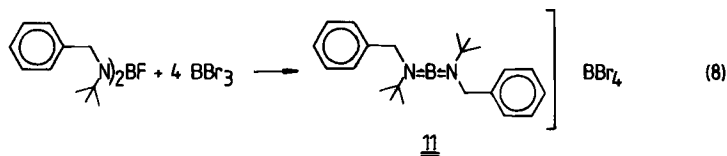
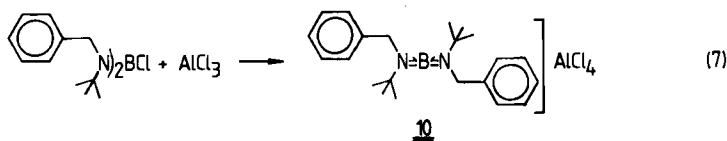
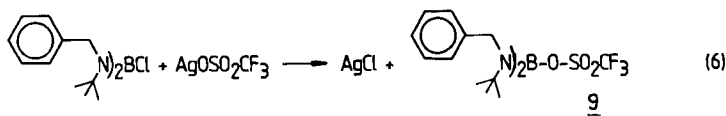
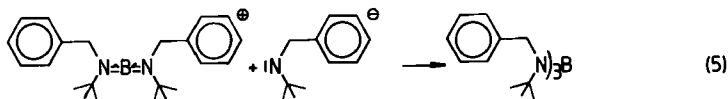
Im Gegensatz zu BCl_3 und BBr_3 reagiert BF_3 bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Benzyl-*tert*-butylamin nur zum 1:1-Addukt. Dieses Reaktionsverhalten ist bekannt⁴⁾. Setzt man jedoch **5** mit einem Überschuß von BF_3 -Ether um, so zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum die Bildung des Aminobordifluorids **7** neben dem Bis(amino)-borfluorid **8** an. **8** unterliegt mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ keinem Substituentenaustausch

zu 7. 8 stellt man zweckmäßig nach Reaktion (4) dar. Es setzt sich mit dem Amid 5 nicht zum Tris(amino)boran 1 um.



Bis(benzyl-*tert*-butylamino)bor(1+)-Salze

Die vorstehenden Ergebnisse lehren, daß das Tris(amino)boran 1 durch nucleophile Substitution nicht darstellbar ist. Wir sehen dafür die sterisch gehinderte Borat-Bildung zu $(\text{RR}'\text{N})_3\text{BX}^-$ als Ursache an. Ein möglicher Weg zu 1 könnte jedoch über ein Kation $(\text{RR}'\text{N})_2\text{B}^+$ gemäß (5) führen. Aus diesem Grunde untersuchten wir die Bildung dieses Kations. Die Umsetzung nach (6) liefert kein Salz, sondern ein Triflatboran 9, das nur NMR-spektroskopisch in Lösung nachge-



wiesen wurde. Im Gegensatz dazu ist das Tetrachloroaluminat **10** nach (7) oder ein Tetrabromoborat **11** gemäß (8) leicht zugänglich. Beide Salze kristallisieren gut und sind vergleichsweise wenig hydrolyseempfindlich.

Die Reaktion von **11** mit LiNRR' (Molverhältnis 1:1) führt in Hexan zu einer Lösung, die nach ^{11}B -NMR-Daten die Aminoborane **4b** und **6b** enthält. Die Bildung von **4b** resultiert aus dem nucleophilen Angriff von LiNRR' auf das Anion BBr_4^- , jene von **6b** aus einer Bromid-Übertragung auf das Kation.

Läßt man hingegen einen Überschuß von **5** auf **11** einwirken, dann entsteht gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum nur das Bis(amino)boran **2**. Danach muß bei der Bildung von **2** aus BCl_3 und **5** die Stufe des $(\text{RR}'\text{N})_2\text{B}^+$ -Kations durchlaufen werden. Da bei der früher beschriebenen Darstellung von **2** Bortrichlorid vorgelegt wurde, dürfte $[(\text{RR}'\text{N})_2\text{B}]\text{Cl}_4$ Zwischenstufe auf dem Weg zu **2** gewesen sein.

Spektroskopische Untersuchungen

Da im Benzyl-*tert*-butylamin eine prochirale Methylen-Gruppe vorliegt, waren von den Protonenresonanzspektren Informationen zur Stereochemie der (Benzyl-*tert*-butylamino)borane zu erwarten. Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen finden sich in Tab. 1.

Im Vergleich mit anderen (Dialkylamino)borhalogeniden⁵⁾ sind die Bor-Kerne in **4** und **6** weniger gut abgeschirmt. Dies deutet eine geringere π -Elektronendichte am Bor-Atom an^{5,6)}. Nach Kalottenmodellen können in **6** keine planaren $(\text{C}_2\text{N})_2\text{BX}$ -Gerüste vorliegen und demgemäß keine optimalen BN- π -Wechselwirkungen in Übereinstimmung mit den ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Befunden⁷⁾. Auch in den Aminoborane **4** ist die Einstellung einer koplanaren C_2NBX_2 -Konformation ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erschwert.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten von (Benzyl-*tert*-butylamino)boranen (Standards: iTMS für ^1H , ^{13}C ; $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ für ^{11}B , NaNO_3 für ^{14}N)

$$\text{RR}'\text{N} = \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^1\text{H}$			$\delta^{13}\text{C}$							Lsgm.	
			CH_3	CH_2	C_6H_5	NH	C1	C2	C3	C4	C5 - C7			
RR'NH	-	-314	0.97	3.53	7.23M	0.54	29.2	50.3	47.3	142.5	126.9	130.0	125.2	a)
RR'NH·BF ₃	2.5 ^{g)}	-	1.45	4.04M	7.42M	-	27.8	60.7	49.3	136.9	129.5	129.1	129.0	
RR'N·BF ₂	17.8	-305	1.06 ^{d)}	4.02	7.10M	-	30.3	53.6	47.4	141.8	126.8	128.7	126.6	a)
RR'N·BCl ₂	32.3	-263	1.28	4.56	7.15M	-	30.8	58.4	52.9	138.9	127.0	128.8	126.3	a)
RR'N·BBr ₂	26.4	-	1.25	4.60	7.07M	-	31.1	59.9	55.4	139.3	128.8	127.1	126.3	
(RR'N) ₂ BF	26.5	-	1.07	3.98	7.24M	-	30.5	53.5	49.9	143.9	126.7	128.1	126.1	a)
(RR'N) ₂ BCl	32.8	-	1.23	4.26	7.22M	-	38.8	54.7	53.0	142.6	126.9	128.3		a)
(RR'N) ₂ BBr	33.3	-	1.32	4.23	7.33M	-	31.8	54.0	56.0	145.1	128.8	128.8	126.3	
			1.46				31.2	49.0		142.5	128.6	127.2		
[(RR'N) ₂ B]AlCl ₄	38.7	-	1.18	3.88 ^{e)}	7.57M	-	28.5	59.4	49.7	132.8	130.4	131.1	131.1	b)
[(RR'N) ₂ B]Br ₄	36.4	-237	1.19	4.01 ^{h)}	7.38M	-	28.4	52.7	43.8	130.2	129.2	128.3	126.9	b)

a) C_6D_6 . — b) CD_2Cl_2 . — c) $\delta^{19}\text{F} = -125.95, -129.34$ (1:1), Koaleszenz bei 70°C , $\delta^{19}\text{F} = -127.56$. — d) $^4J(^{19}\text{F}^1\text{H}) = 1.0$ Hz. — e) AB-Signal: $J(\text{H},\text{H}) = 12.3$ Hz, $\Delta\nu = 20.9$ Hz. — f) $\delta^{27}\text{Al} = 105.0$, $h = 15$ Hz. — g) $^1J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 22$ Hz. — h) AB-Signal: $J(\text{H},\text{H}) = 20.3$ Hz, $\Delta\nu = 25.05$ Hz.

Die im Vergleich mit **7** deutlich weniger abgeschirmten ^{14}N -Kerne in **4** belegen, daß in **7** die BF- π -Bindung von Bedeutung ist. Ferner findet man gehinderte Rotation um die BN-Bindung, da in **7** zwei ^{19}F -NMR-Signale beobachtet werden, die bei 70°C koaleszieren.

Die Umhybridisierung sowie das Einbeziehen des freien Elektronenpaares am Stickstoff in eine BN- π -Bindung führt, verglichen mit dem Amin, zu einer Entschirmung vor allem des quartären C-Atoms der *tert*-Butyl-Gruppe und — deutlich abgeschwächt — des Methylen-Kohlenstoffs. Erwartungsgemäß ist dieser Effekt bei den Bis(amino)-Verbindungen **6** weniger ausgeprägt als bei den Monoaminoboranen **4**, da bei **6** zwei N-Atome in das BN- π -Bindungssystem einbezogen sind. Relativ wenig ändert sich beim Übergang von **7** zu **8** bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. In diesem Falle erkennt man den Ersatz eines F-Atoms gegen eine RR'N-Gruppe durch einen Abschirmungsverlust am Bor-Kern⁹. Im Gegensatz dazu ändert sich $\delta^{11}\text{B}$ beim Übergang von **4** in **6** praktisch nicht. Allerdings bewirkt die Einführung einer zweiten Amino-Gruppe eine erhebliche Zunahme der Linienbreite (115 Hz in **4a**, 285 Hz in **6a**), Folge des geänderten Feldgradienten.

Die Überführung von **6** in das $(\text{RR}'\text{N})_2\text{B}^+$ -Kation ist mit einem Abschirmungsverlust am ^{11}B -Kern von ≈ 6 ppm⁸ verbunden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten des Kations können nur bedingt mit den δ -Werten von **6a, b** verglichen werden, da anstelle von C_6D_6 als Lösungsmittel CD_2Cl_2 verwendet werden mußte. Man erkennt aber, daß die den N-Atomen benachbarten C-Atome am stärksten von der Halogenid-Abspaltung beeinflusst werden. Bestätigt wird die Kationen-Bildung durch das nur 15 Hz breite ^{27}Al -NMR-Signal ($\delta^{27}\text{Al} = 103.8$) des Salzes **10**, das charakteristisch für freies AlCl_4^- ist⁹.

Typisch für das Protonenresonanzspektrum des Bis(benzyl-*tert*-butylamino)bor(1+)-Kations ist ferner das AB-Teilspektrum für die Methylenwasserstoffe, das damit eine chirale Allen-Struktur aufzeigt. Koaleszenz erfolgt bei 92°C. Mit $\Delta\nu_{\text{max}} = 7$ Hz kann man die Höhe der BN-Rotationsbarriere zu $\Delta G^* = 82 \pm 3$ kJ/mol abschätzen. Sie unterscheidet sich damit kaum von Verbindungen des Typs R_2NBHAlR ¹⁰.

IR-Spektren: Der Befund, daß sich die BN-Rotationsbarriere in **11** nicht wesentlich von der für Aminoborane gefundenen unterscheidet, ist überraschend, denn die BN_2 -Valenzschwingung liegt um fast 300 cm^{-1} bei größeren Wellenzahlen als ν_{BN} von Monoaminoboranen^{11–13}. Dies zeigt auch ein Vergleich mit **4a** ($\nu_{\text{BN}} = 1510/1535\text{ cm}^{-1}$) oder **6a** ($\nu_{\text{asBN}_2} = 1505/1525\text{ cm}^{-1}$). Typisch für das Kation ist nicht nur ν_{asBN_2} bei $1830/1890\text{ cm}^{-1}$ ^{8,14}, sondern auch die Bande bei 490 cm^{-1} , die einem AlCl_4^- -Ion mit T_d -Symmetrie zuzuordnen ist¹⁵.

Molekülstruktur von Bis(benzyl-*tert*-butylamino)borchlorid (**6a**) und Bis(benzyl-*tert*-butylamino)bor(1+)-tetrachloroaluminat (**10**) (unter Mitarbeit von E. Hanecker)

Die Molekülstruktur von **6a** wurde bestimmt, um sie mit der Struktur der Hydrido-Verbindung **2** vergleichen und um den sterischen Effekt des Chlor-Atoms nachweisen zu können, ferner zum Vergleich mit der Struktur des Kations in **10**.

6a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Tab. 2 enthält ausgewählte Parameter seiner Molekülstruktur sowie die entsprechenden Daten von **2**²⁾. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur in einer Projektion (nahezu) längs der BCl-Bindungsachse.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) der Bis(amino)-borane **6a** und **2**. Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen			Bindungswinkel	
	(RR'N) ₂ BCl	(RR'N) ₂ BH	(RR'N) ₂ BCl	(RR'N) ₂ BH
B-X	1.841(5)	1.032(17)	X-B-N1	117.9(3)
B-N1	1.411(7)	1.417(3)	X-B-N2	117.6(3)
B-N2	1.413(6)	1.423(3)	N1-B-N2	124.5(3)
N1-C1	1.510(6)	1.505(3)	B-N1-C1	126.9(3)
N1-C10	1.474(6)	1.454(3)	B-N1-C10	116.1(3)
N2-C5	1.503(6)	1.519(2)	C1-N1-C10	116.9(3)
N2-C20	1.485(5)	1.457(3)	B-N2-C5	125.8(3)
C10-C11	1.518(6)	1.521(3)	B-N2-C20	116.3(3)
C20-C21	1.521(6)	1.521(3)	C5-N2-C20	117.8(3)
			N1-C10-C11	116.4(3)
			N2-C20-C21	114.3(3)

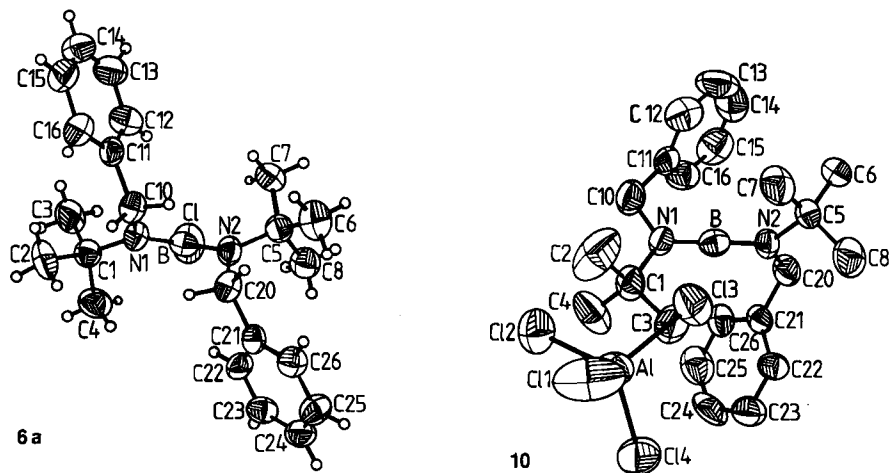


Abb. 1. ORTEP-Plots von **6a** und **10**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome in **6a** mit willkürlichem Radius, in **10** weggelassen

Die BN-Bindungen in **6a** und **2** sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang. Dies gilt auch für die CN- und CC-Abstände. Obwohl beide Verbindungen nicht isotyp kristallisieren, entspricht die Konformation beider Moleküle angenähert der Punktgruppe C_2 . Ein Unterschied zwischen beiden Molekülen ist der kleinere N1BN2-Bindungswinkel in **6a**. Da die N-Atome planar von C und B umgeben sind, findet man im Vergleich mit **2** in **6a** um $3-6^\circ$ aufgeweitete BNC-Bindungs-

winkel. Den kleineren N1BN2-Winkel führen wir auf den sterischen Effekt des Cl-Atoms zurück. Dieser hat auch zur Folge, daß die C₂BN-Ebenen in **6a** stärker gegen die N₂BX-Ebene verdrillt sind (32,5, 139,2°) als in **2** (22,8, 155,2°).

Obwohl alle spektroskopischen Daten von **10** auf eine Allen-analoge Struktur des Kations hinweisen und eine derartige Konstitution für das (Dimethylamino)-(tetramethylpiperidino)bor-Kation durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist⁸⁾, ermittelten wir die Kristall- und Molekülstruktur von **10**, das in schönen, bis cm-großen Kristallen aus CH₂Cl₂-Lösungen anfällt, durch Röntgenbeugung (Abb. 1). Tab. 3 enthält Bindungslängen und Bindungswinkel.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) von **10**. Standardabweichungen in Klammern

<u>Bindungslängen</u>			
A1-C11	2.123(2)	N1-C1	1.508(5)
A1-C12	2.119(1)	N1-C10	1.497(5)
A1-C13	2.123(2)	N2-C5	1.520(4)
A1-C14	2.136(2)	N2-C20	1.501(4)
B-N1	1.331(5)	C10-C11	1.497(6)
B-N2	1.334(5)	C20-C21	1.507(4)
CC-Abstände der C(CH ₃) ₃ -Gruppen: 1.505(7) - 1.526(5)			
CC-Abstände der Phenylgruppen: 1.347(7) - 1.396(6)			
<u>Bindungswinkel</u>			
C11-A1-C12	108.7(1)	B-N1-C1	122.7(3)
C11-A1-C13	110.0(1)	B-N1-C10	118.4(3)
C11-A1-C14	109.6(1)	B-N2-C5	122.4(3)
C12-A1-C13	110.2(1)	B-N2-C20	119.4(2)
C12-A1-C14	109.4(1)	C1-N1-C10	118.9(3)
C13-A1-C14	109.0(1)	C5-N2-C20	117.9(2)
N1-B-N2	179.5(4)	N1-C10-C11	111.6(3)
		N2-C20-C21	112.0(3)

Charakteristisches Merkmal der Struktur von **10** ist die lineare N1-B-N2-Atomabfolge mit sehr kurzen BN-Abständen und nahezu orthogonaler Einstellung (86,4°) der C₂N-Gruppen zueinander. Beide N-Atome sind planar von zwei C-Atomen und einem B-Atom umgeben; sie liegen also sp²-hybridisiert vor. Die beiden Phenylringe ordnen sich im Kristallgitter so an, daß die Ebene C11-C16 mit der Ebene C1N1C10 einen Winkel von 136,6° bildet, aber zur Ebene C5N2C20 mit 84,1° nahezu senkrecht steht. Die entsprechenden Winkel für die Phenylgruppe C21-C26 zur Ebene C5N2C20 bzw. C1N1C10 betragen 53,3 und 94,1°. Die Symmetrie des Kations weicht damit nicht sehr stark von der Symmetrie der Punktgruppe C₂ ab.

10 enthält ein nahezu ideal gebautes, tetraedrisches AlCl_4^- -Anion. Wechselwirkungen mit dem Bor-Atom sind auszuschließen. Die kürzesten Kontaktabstände zu den Cl-Atomen findet man für H-Atome ($\geq 3.025 \text{ \AA}$).

Die Bindungsparameter von **10** sind wesentlich genauer bestimmt als für das Kation $\text{tmpBN}(\text{CH}_3)_2^+$ ⁸⁾. In letzterem sind die beiden BN-Bindungen ungleich lang: mit 1.30 (4) und 1.42 (4) \AA unterscheiden sie sich aber mehr, als man aufgrund von zwei unterschiedlichen Amino-Gruppen erwarten darf. Die beachtlichen Standardabweichungen legen daher eine vorsichtige Beurteilung der beiden BN-Abstände nahe. Aufgrund der Ergebnisse für **10** dürfte die kurze Bindung zu kurz, die lange zu lang sein. Die nach dem STO-3G-Verfahren berechneten BN-Abstände im linearen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}^+$ -Kation der Symmetrie D_{2d} betragen 1.325 \AA ⁸⁾. Der durchschnittliche experimentelle Wert von 1.332 \AA für das Kation in **10** stimmt damit vorzüglich überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH danken wir für Unterstützung dieser Arbeit. Dank gebührt auch Frau Dr. H. Prigge, Frau D. Ewald und Frau G. Hanatschek für die Aufnahme zahlreicher Spektren sowie Frau U. Stara für Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 -Gas und unter Feuchtigkeitsausschluß oder i. Vak. durchgeführt. Benzyl-*tert*-butylamin (EGA) wurde über KOH getrocknet und frisch destilliert. BCl_3 und BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten), $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (BASF Aktiengesellschaft) und LiC_4H_9 (Chemetall GmbH) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Spektren: ^1H - (Jeol FX 90), ^{11}B -, ^{13}C -, ^{14}N -NMR (Bruker WP 200). — IR: Perkin-Elmer 325. — Massenspektren: Varian CH 7. — Röntgenstrukturen: Syntex-P3, graphitmonochromatisierte Mo-K_α -Strahlung, SHELXTL-Programme zur Strukturlösung.

(Benzyl-*tert*-butylamino)bordichlorid (**4a**): Zu einer Lösung von 8.7 ml BCl_3 (100 mmol) in 70 ml Hexan tropfte man bei -40°C unter kräftigem Rühren in 30 min eine Lösung von 10.5 ml Benzyl-*tert*-butylamin und 13.9 ml Triethylamin (je 100 mmol) in 20 ml Hexan. Nach Abklingen der exothermen Reaktion ließ man die Suspension auftauen und hielt sie anschließend 12 h unter Rückfluß. Der danach gut filtrierbare Niederschlag wurde abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Vom Filtrat entfernte man Hexan i. Vak. bei Raumtemperatur. Beim Sdp. $80-85^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ Torr gingen 17.6 g **4a** (72%) als schwer bewegliche Flüssigkeit über; $d_4^{20} = 1.05 \text{ g/cm}^3$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{N}$ (244.0) Ber. C 54.15 H 6.61 N 5.74 Gef. C 53.87 H 6.18 N 5.88

Molmasse 243 (^{11}B , ^{35}Cl , MS, korrektes Isotopenmuster für M^+)

Bis(benzyl-*tert*-butylamino)borchlorid (**6a**): Zu einer Lösung von 2.10 g **4a** (8.6 mmol) in 50 ml Hexan tropfte man unter Rühren eine Lösung von 1.45 g Lithium-benzyl-*tert*-butylamid (**5**) (hergestellt aus dem Amin und LiC_4H_9) in 40 ml Hexan. In schwach exothermer Umsetzung entstand ein unlösliches Produkt, das nach 4 h Kochen unter Rückfluß abgesaugt und mit 2×10 ml Hexan ausgewaschen wurde. Vom Filtrat kondensierte man etwa 2/3 des Volumens i. Vak. ab. Aus der Lösung kristallisierten bei 4°C in 2 d 2.9 g **6a** (90%), Schmp. $96-99^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BClN}_2$ (370.8) Ber. C 71.27 H 8.70 N 7.56 Gef. C 69.71 H 8.80 N 7.57

Molmasse 370 (^{11}B , ^{35}Cl , MS, korrektes Isotopenmuster für M^+)

(*Benzyl-tert-butylamino*)*bordibromid* (**4b**): Darstellung analog zu **4a**. 9.5 ml BBr_3 (100 mmol) in 100 ml Hexan, 13.9 ml $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 18.5 ml *Benzyl-tert-butylamin* in 20 ml Hexan. Orangebraune Lösung, Ausb. 16.0 g (48%), Sdp. $85-92^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BBr}_2\text{N}$ (332.9) Ber. C 39.69 H 4.84 N 4.21 Gef. C 41.39 H 5.14 N 4.37

Bis(*benzyl-tert-butylamino*)*borbromid* (**6b**): Darstellung analog **6a**. 3.96 g **4b** (11.9 mmol) in 30 ml Hexan, 2.02 g LiNRR' (**5**) in 20 ml Hexan. Ausb. 3.0 g (61%), Schmp. $75-78^\circ\text{C}$. Aus der Mutterlauge kann eine 2. Fraktion **6b** erhalten werden.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BBrN}_2$ (415.2) Ber. C 63.64 H 7.77 N 6.75 Gef. C 63.17 H 8.23 N 7.36

Bortrifluorid-Benzyl-tert-butylamin: Zu 1.3 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (10 mmol), emulgiert in 10 ml Hexan, tropfte man bei -40°C langsam 1.8 ml *Benzyl-tert-butylamin* (10 mmol) in 5 ml Hexan. Nach Auftauen wurde das ausgefallene Addukt abgesaugt, mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 2.3 g (100%), Schmp. $110-112^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BF}_3\text{N}$ (231.1) Ber. C 57.18 H 7.42 N 6.06 Gef. C 57.57 H 8.4 N 6.03

(*Benzyl-tert-butylamino*)*bordifluorid* (**7**): Die Lösung von 2.7 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (21.2 mmol) in 40 ml Pentan wurde nach Abkühlen auf -10°C unter Rühren in 1 h mit 1.8 g *festem 5* versetzt. Nach dem Auftauen zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 17.8, 26.5, 0.0$ (1:1:1). Durch Zugabe von gepulvertem LiF wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als LiBF_4 gebunden. Nach Absaugen des Unlöslichen und Abkondensieren alles Leichtflüchtigen i.Vak. wurde fraktionierend destilliert. Nur die Fraktion vom Sdp. $28-32^\circ\text{C}/0.2$ Torr (0.40 g, 18%) erwies sich nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum als praktisch reines **7**.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{N}$ (211.1) Ber. C 62.60 H 7.64 N 6.64 Gef. C 64.61 H 7.85 N 6.18

Bis(*benzyl-tert-butylamino*)*borfluorid* (**8**): Zu 10.3 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (82 mmol) in 50 ml Hexan tropfte man bei -20°C unter Rühren eine Lösung von 9.2 g **5** (54.5 mmol). Die Hauptmenge eines unlöslichen Produkts bildete sich erst bei Raumtemperatur. Dieses wurde nach 3 h abgesaugt, alles Leichtflüchtige i.Vak. entfernt und der Rückstand aus wenig Pentan umgelöst. Ausb. 6.2 g **8** (73%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BFN}_2$ (354.3) Ber. C 74.58 H 9.10 N 7.91 Gef. C 74.39 H 9.52 N 7.77

Umsetzung von 6a mit Silbertriflat: Zu einer Lösung von 0.94 g **6a** (2.5 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 tropfte man unter Rühren eine Suspension von 0.7 g $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ (2.5 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 . Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurde nach ca. 1 h vom Unlöslichen (AgCl nachgewiesen) abfiltriert. Diese Lösung enthielt danach nur *Bis*(*benzyl-tert-butylamino*)*triflatoboran* (**9**), $\delta^{11}\text{B} = 26.3$. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen blieb **9** als gelartiges Produkt zurück. Löslich in CH_2Cl_2 , schwer löslich in Hexan.

Bis(*benzyl-tert-butylamino*)*bor*(1+)-*tetrachloroaluminat* (**10**): 1.04 g **6a** (2.8 mmol) wurden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Bei -40°C fügte man unter Rühren 0.38 g frisch sublimiertes AlCl_3 (2.85 mmol) in 15 min hinzu. Dabei ging alles AlCl_3 in Lösung. Nach Auftauen wurde die klare Lösung auf etwa 1/3 ihres Volumens i.Vak. eingengt. Aus der Lösung kristallisierten bei -78°C in 2 d 0.97 g **10** (69%) vom Schmp. $89-97^\circ\text{C}$ (Zers.). **10** ist nur mäßig hydrolyseempfindlich.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{AlBCl}_4\text{N}_2$ (504.1) Ber. C 52.42 H 6.40 N 5.56 Gef. C 50.41 H 6.13 N 5.46

Bis(*benzyl-tert-butylamino*)*bor*(1+)-*tetrabromoborat* (**11**): 1.77 g **8** (5.0 mmol) löste man in 20 ml CH_2Cl_2 . Bei -50°C fügte man unter Rühren 1.2 ml BBr_3 (12.5 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , zu. Nach dem Auftauen wurde bei 0°C noch 15 min gerührt. Im Vak. wurde

alles Flüchtige in eine -196°C kalte Falle kondensiert. Zurück blieben 3.3 g 11 (99%) vom Schmp. $71-73^{\circ}\text{C}$ (Zers.), löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2$ (665.8) Ber. C 39.69 H 4.84 N 4.21 Gef. C 39.49 H 5.22 N 4.26

Bildung von Bis(benzyl-tert-butylamino)boran (2): Zu 2.27 g Lithium-benzyl-tert-butylamid (5) (13.4 mmol), gelöst in 50 ml Hexan, wurden bei Raumtemp. in 1 h 1.52 g Bis(benzyl-tert-butylamino)bor(1+)-tetrabromoborat (11) (2.3 mmol), suspendiert in 20 ml Hexan, getropft. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und danach der gebildete Niederschlag abgeseugt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte nur ein Dublett bei $\delta = 30.6$, $^1J(\text{BH}) = 110$ Hz, für 2².

Röntgenstrukturanalyse von 6a: Kristallographische Daten: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BClN}_2$, $M = 370.8$, $a = 17.047$ (17), $b = 8.105$ (7), $c = 17.295$ (11) Å, $\beta = 109.70$ (6) $^{\circ}$, $V = 2249$ (3) Å³, Elementarzellenparameter verfeinert mit den Winkeldaten von 20 zentrierten Reflexen ($2\Theta = 18-26^{\circ}$); Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu = 1.75$ cm⁻¹, $F(000) = 799.9$. – Angaben zur Datensammlung: Kristallgröße $0.25 \times 0.15 \times 0.4$ mm, 8869 Reflexe zwischen $2^{\circ} < 2\Theta < 50^{\circ}$ mit $h, k, \pm l$ und $-h, -k, \pm l$. Meßgeschwindigkeit $2-29.3^{\circ}/\text{min}$, Reflexbreite 0.8° . – Strukturlösung: keine Absorptionskorrektur; Direkte Methoden; 2901 symmetrieunabhängige, intensitätsgemittelte Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$. Die Lagen aller H-Atome wurden der Differenz-Fourier-Synthese nach Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren entnommen. Die Lösung konvergierte bei $R = 0.106$, $R_w = 0.078$ mit $w^{-1} = \sigma(F_o) + 0.0003 (F_o)^2$, wobei 331 Parameter verfeinert wurden. Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome finden sich in Tab. 4.

Tab. 4. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von 6a mit Standardabweichungen sowie U_{eq} -Werte (Å² $\times 10^3$), definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors¹⁶⁾

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	2018(1)	1767(2)	-226(1)	81(1)
B	2548(3)	2677(5)	792(3)	48(2)
N(1)	2212(2)	2362(4)	1420(2)	45(1)
N(2)	3268(2)	3634(4)	892(2)	46(1)
C(1)	1758(2)	826(5)	1526(2)	56(2)
C(2)	1808(3)	609(5)	2421(3)	83(2)
C(3)	836(3)	859(5)	987(3)	78(2)
C(4)	2178(3)	-688(5)	1311(3)	78(2)
C(5)	3389(3)	4817(5)	272(2)	59(2)
C(6)	3987(3)	6197(6)	703(3)	86(2)
C(7)	2557(3)	5653(6)	-196(3)	75(2)
C(8)	3735(3)	3955(6)	-334(3)	78(2)
C(10)	2303(2)	3693(5)	2025(2)	50(2)
C(11)	1519(2)	4647(4)	1965(2)	49(2)
C(12)	954(3)	5130(5)	1218(3)	67(2)
C(13)	270(3)	6083(6)	1167(3)	86(2)
C(14)	152(3)	6588(6)	1869(4)	102(3)
C(15)	705(4)	6152(7)	2617(4)	99(3)
C(16)	1388(3)	5172(5)	2671(3)	71(2)
C(20)	3978(2)	3373(5)	1665(2)	54(2)
C(21)	4706(2)	2432(5)	1556(2)	48(1)
C(22)	4587(2)	925(5)	1157(2)	56(2)
C(23)	5240(3)	68(5)	1052(2)	66(2)
C(24)	6039(3)	694(6)	1347(2)	63(2)
C(25)	6170(2)	2155(6)	1762(2)	66(2)
C(26)	5514(2)	3025(5)	1871(2)	58(2)

Röntgenstrukturanalyse von 10: Kristallographische Daten: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{AlBCl}_4\text{N}_2$, $M = 504.1$, $a = 10.250$ (3), $b = 23.292$ (9), $c = 11.984$ (3) Å, $\beta = 104.17$ (2) $^{\circ}$, $V = 2774$ (1) Å³; Ele-

mentarzellenparameter verfeinert mit Winkeldaten von 25 zentrierten Reflexen im Bereich $18 < 2\Theta < 30^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu = 4.71 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1055.9$. — Datensammlung: Kristallfragment $0.2 \cdot 0.6 \cdot 0.7 \text{ mm}$ unter Argon in Glaskapillare montiert. 5549 Reflexe im Bereich $2 < 2\Theta < 50^\circ$ mit $h, \pm k, \pm l$ gemessen. Variable Meßgeschwindigkeit ($3 - 29.3^\circ/\text{min}$), Reflexbreite 0.7° . — Strukturlösung: Empirische Absorptionskorrektur; maximale/minimale Transmission: 0.794, 0.694, Direkte Methoden, 3793 symmetrieunabhängige, intensitätsgemittelte Reflexe mit $I > 1.50 \sigma(I)$. Verfeinerung: alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome mit fixierten $U_i = 0.07$. Zwei Methylgruppen als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen. Differenz-Fourier-Methode weist auf Fehlordnung bei diesen CH_3 -Gruppen hin. $R = 0.078$ und $R_w = 0.065$ mit $w^{-1} = \sigma(F_o) + 0.0003 (F_o)^2$ bei 391 verfeinerten Parametern. Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **10** mit Standardabweichungen sowie U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)¹⁶⁾

Atom	x	y	z	U_{eq}
Al	6131(1)	1302(1)	7157(1)	62(1)
C1(1)	5792(2)	1537(1)	8774(1)	115(1)
C1(2)	5199(1)	1918(1)	5914(1)	79(1)
C1(3)	5325(1)	474(1)	6675(1)	97(1)
C1(4)	8245(1)	1288(1)	7273(1)	102(1)
B	9462(4)	1180(2)	2615(3)	46(1)
N(1)	8427(3)	1542(1)	2427(2)	50(1)
N(2)	10493(3)	814(1)	2809(2)	46(1)
C(1)	7217(4)	1450(2)	2911(3)	63(2)
C(2)	7087(9)	1962(2)	3640(6)	139(4)
C(3)	7435(4)	915(2)	3640(4)	81(2)
C(4)	5991(4)	1392(3)	1915(4)	124(3)
C(10)	8466(4)	2059(2)	1694(4)	76(2)
C(11)	9758(4)	2094(2)	1327(3)	60(1)
C(12)	10838(5)	2408(2)	1930(4)	83(2)
C(13)	12036(5)	2407(2)	1581(5)	101(2)
C(14)	12140(5)	2095(2)	658(5)	100(2)
C(15)	11075(5)	1795(2)	49(4)	95(2)
C(16)	9897(4)	1795(2)	376(4)	75(2)
C(5)	11702(3)	874(1)	3831(3)	55(1)
C(6)	12942(4)	977(2)	3377(4)	73(2)
C(7)	11454(4)	1378(2)	4536(4)	79(2)
C(8)	11823(4)	324(2)	4540(4)	77(2)
C(20)	10544(3)	360(2)	1932(3)	59(1)
C(21)	9190(3)	84(1)	1463(3)	50(1)
C(22)	8747(4)	-340(2)	2090(3)	70(2)
C(23)	7511(4)	-599(2)	1669(4)	87(2)
C(24)	6707(4)	-428(2)	634(4)	91(2)
C(25)	7121(4)	-19(2)	4(4)	85(2)
C(26)	8371(4)	244(2)	419(4)	66(2)

¹⁾ 163. Mitteil.: E. Hanecker und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **40**, 717 (1985).

²⁾ H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. **117**, 2504 (1984).

³⁾ H. Nöth, Progr. Boron Chem. **3**, 211 (1970).

⁴⁾ T. D. Coyle und F. G. A. Stone, Prog. Boron Chem. **1**, 83 (1964).

⁵⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 der Reihe NMR, Principles and Progress, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer-Verlag, Heidelberg-Berlin-New York 1978.

⁶⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974); F. A. Davies, I. J. Turcki und D. N. Greenly, J. Org. Chem. **36**, 1300 (1971).

⁷⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

⁸⁾ H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, Inorg. Chem. **21**, 706 (1982).

- ⁹⁾ R. G. Kidd und D. R. Truax, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6867 (1968).
- ¹⁰⁾ R. H. Cragg, T. J. Miller und D. O'N. Smith, *J. Organomet. Chem.* **231**, C41 (1982); P. A. Barfield, M. F. Lappert und J. Lee, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, 2571; D. Imbery, A. Jaeschke und H. Friebolin, *Org. Magn. Res.* **2**, 271 (1970).
- ¹¹⁾ A. Meller, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 1 (1967).
- ¹²⁾ N. N. Greenwood und J. Walker, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 959.
- ¹³⁾ G. Davidson und S. Philipps, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 306.
- ¹⁴⁾ J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **21**, 716 (1982).
- ¹⁵⁾ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., J. Wiley, New York 1978.
- ¹⁶⁾ Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter CSD 51 521 und unter Angabe der Autoren- und der Zeitschriftenzitate abrufbar.

[117/85]