

Beiträge zur Chemie des Bors, 165<sup>1)</sup>

## Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboran-Derivate

Ulrike Höbel<sup>a)</sup>, Heinrich Nöth\* und Helene Prigge<sup>b)</sup>

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

Eingegangen am 15. März 1985

Es werden Verfahren zur Darstellung von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen  $R_2BX$  ( $X = F, Cl, Br, I, OR', SCH_3, NH_2, NHR'$  und  $NR'_2$ ) beschrieben, die von den leicht zugänglichen (Dimethylamino)diorganylboranen **2a, b** ausgehen. Diese erhält man durch Alkylierung des (Dimethylamino)dioxaborolans **1a** mit  $(CH_3)_2CHMgBr$  bzw.  $(CH_3)_3CLi$ . Der Einfluß der raumerfüllenden Gruppen  $R$  auf die Reaktivität wird an einer Reihe von Beispielen aufgezeigt.

Contributions to the Chemistry of Boron, 165<sup>1)</sup>

### Diisopropyl- and Di-*tert*-butylborane Derivatives

Methods for the preparation of diisopropyl- and di-*tert*-butylboranes  $R_2BX$  ( $X = F, Cl, Br, I, OR', SCH_3, NH_2, NHR'$ , and  $NR'_2$ ) are described. They use the readily accessible (dimethylamino)diorganylboranes **2a, b** which are conveniently obtained from the (dimethylamino)dioxaborolane **1a** by reaction with  $(CH_3)_2CHMgBr$  and  $(CH_3)_3CLi$ , respectively. The influence of the bulky groups  $R$  on the reactivity of these boranes is demonstrated for a number of examples.

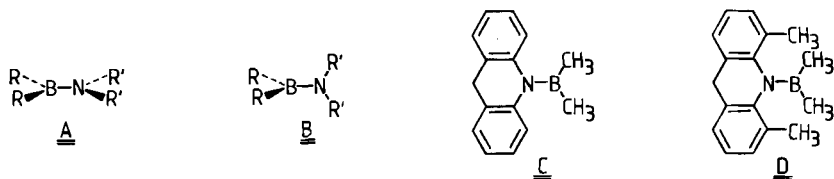
Monoaminoborane vom Typ **A** enthalten eine BN-Bindung, deren Bindungsordnung substituentenabhängig der einer Doppelbindung entsprechen kann. Experimentelle Belege dafür folgen aus Schwingungsspektren<sup>2)</sup>, Dipolmomenten<sup>3)</sup>, Rotationsbarrieren<sup>4)</sup>, Photoelektronenspektren<sup>5)</sup> und Bindungsabständen<sup>6)</sup>. Ferner wurde ein direkter Zusammenhang zwischen  $\pi$ -Ladungsdichte am Bor-Atom und chemischer Verschiebung  $\delta^{11}B$  festgestellt<sup>7)</sup>.

Eine weitere experimentelle Überprüfung ist durch Synthese von Modell-Aminoborane möglich, in denen statt der planaren Konformation **A** eine „orthogonale“ Konformation **B** vorliegt. Bei Gültigkeit des  $\pi$ -Bindungsmodells sollte die BN-Bindung in Monoaminoborane vom Typ **B** nicht nur über eine längere BN-Bindung verfügen, sondern in den  $^{11}B$ -Kernresonanzspektren zu einem deutlichen Abschirmungsverlust am Bor-Kern führen.

Da **A** gegenüber **B** energetisch bevorzugt ist, kann die Konformation **B** nur durch sterische Effekte stabilisiert werden. Dies erfordert sowohl am Bor- als auch am Stickstoff-Atom raumerfüllende Substituenten. Sterisch anspruchsvolle Gruppen am N-Atom alleine scheinen hierfür nicht ausreichend zu sein, wie die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Verbindungen **C** und **D** zeigt<sup>8)</sup>.

<sup>a)</sup> Teil der Staatsexamensarbeit, Univ. München 1982.

<sup>b)</sup> Teil der Dissertation, Univ. München 1983.



Boran-Derivate mit sperrigen Organylgruppen am Bor-Atom sind mit Ausnahme der Dimesitylborane<sup>9)</sup> vergleichsweise wenig untersucht. Letztere zeigen zwar in ihrem chemischen Verhalten eine Reihe von Eigenschaften, die für sterische Hinderung bei nucleophilen Substitutionsreaktionen typisch sind, jedoch belegen spektroskopische Untersuchungen<sup>10)</sup>, daß die BN-Bindungsverhältnisse eher dem Typ A entsprechen.

Di-*tert*-butylborane, die ebenfalls erhebliche sterische Effekte aufweisen sollten, sind in der Literatur noch kaum beschrieben. Dies gilt auch für Diisopropylborane. Wir berichten daher über die Darstellung und Reaktionen dieser Diorganylborane sowie in der nachfolgenden Arbeit<sup>11)</sup> über kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an diesen Verbindungen.

## 1. Synthese von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen R<sub>2</sub>BX

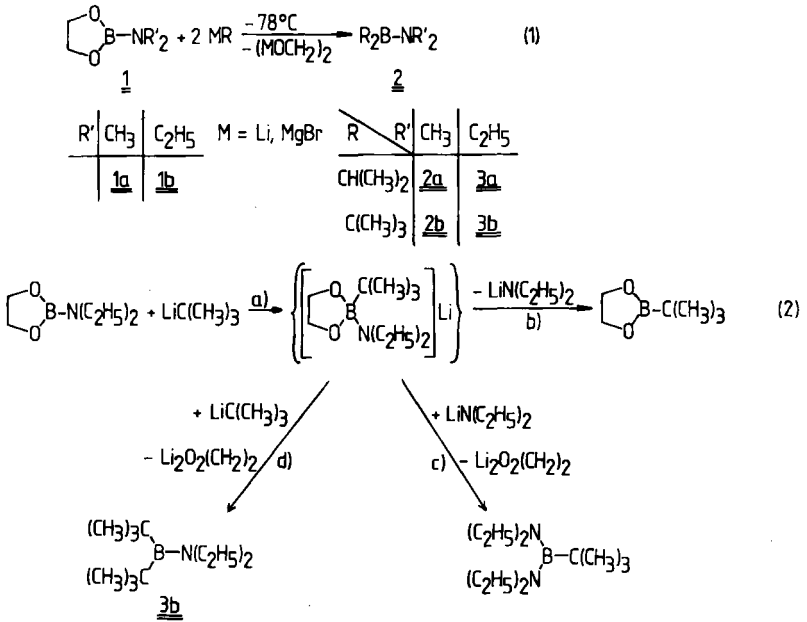
### 1.1. Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylborane

Diorganylborane R<sub>2</sub>BX sind für zahlreiche Substituenten R bekannt im Gegensatz zu Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen<sup>12–14)</sup>. Einer der Gründe hierfür dürfte in der Schwierigkeit zu suchen sein, die *tert*-Butylgruppe isomerenfrei an das Bor-Atom zu binden<sup>15)</sup>.

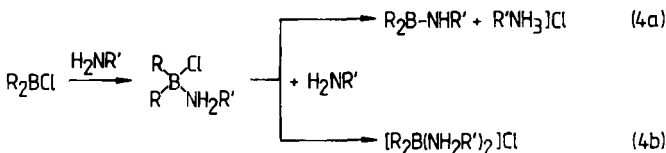
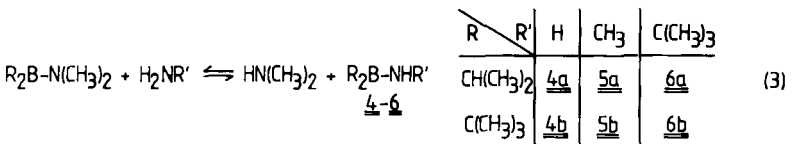
Während die isomerenfreie Einführung von *tert*-Butylgruppen in Borane durch Umsetzung von *tert*-Butyllithium mit Alkoxy- und Alkylthioboranen gelingt<sup>13,16)</sup>, lassen sich Isopropylborane am besten durch Reaktion der Grignard-Verbindung mit Alkoxyboranen oder Borfluoriden darstellen. Die selektive Anbindung zweier Organylgruppen an ein Bor-Atom gelingt mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von 2-(Dialkylamino)-1,3,2-dioxaborolan mit Metallorganyle bei tiefen Temperaturen nach (1). Da das B-Atom in den Dioxaborolanen **1a, b** in einem Heterocyclus integriert ist, werden Austauschreaktionen, die zu Nebenprodukten wie RB(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, BR<sub>3</sub> oder BR<sub>4</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup> führen, unterdrückt.

Während **2a, b** und **3a** mit 40–70% Ausbeute isolierbar sind, entsteht bei der Reaktion zu **3b** auch (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CB[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Offensichtlich ist die in Gl. (2) formulierte Borat-Zwischenstufe sterisch so belastet, daß nicht nur eine Ringöffnung, sondern sterische Entlastung auch durch Abspaltung von LiN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> erfolgt, das konkurrierend in die *tert*-Butylierung eingreift und zu *tert*-Butylbis(diethylamino)boran führt. Ferner liefern <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren Hinweise, daß bei der destillativen Aufarbeitung die *tert*-Butylgruppen isomerisieren.

Die Umsetzung von **1a** mit dem im Vergleich zu LiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> reaktiveren LiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> führte bei gleichen Reaktionsbedingungen zu einer noch größeren Produktpalette als bei der Reaktion nach (2). Erhalten bzw. nachgewiesen wurden 2-Isopropyl-1,3,2-dioxaborolan, Tris(dimethylamino)boran, Triisopropylboran und Bis(dimethylamino)isopropylboran neben dem Hauptprodukt **2a**.



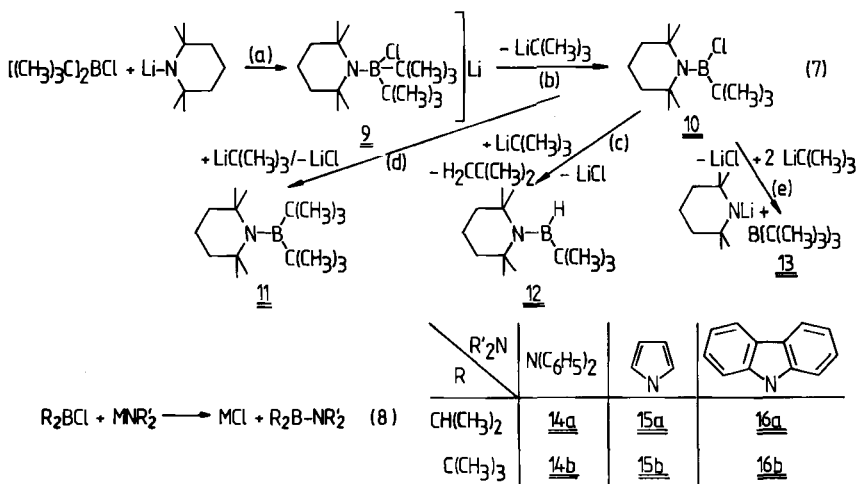
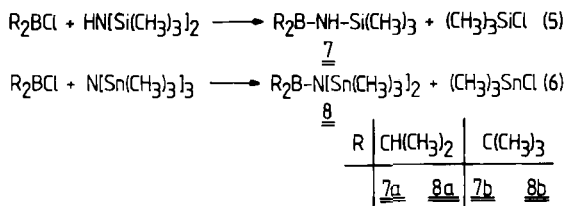
**2a** und **b** eignen sich nicht nur zur Synthese für zahlreiche weitere Diorganylborane (s. w. u.), sondern auch zur Gewinnung weiterer Aminodiorganylborane durch Umaminierung<sup>17)</sup> gemäß (3). Die sterische Entlastung der Edukte durch Einführung von H<sub>2</sub>N- bzw. R'HN-Gruppen sowie die hohe Flüchtigkeit von Dimethylamin begünstigen die Verschiebung des Umaminierungsgleichgewichts zur Produktseite. Die Ausbeuten an **4a**–**6b** betragen 60–90%. Nach <sup>11</sup>B-NMR-Daten entsteht **6a** zwar in etwa 60proz. Ausbeute; es ließ sich jedoch nicht von unumgesetztem **2a** destillativ trennen.



**4a**–**6b** erhält man auch durch Aminolyse der entsprechenden Diorganylborchloride nach (4). Nur im Falle von [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>BCl und NH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> fallen auch die Boroniumsalze<sup>18)</sup> nach (4b) an; dies mindert die Ausbeuten an **4a** und **5a** auf 12 bzw. 35%. **6a** konnte hingegen mit 64proz. Ausbeute isoliert werden. Diese Ergebnisse unterstreichen den an sich bekannten Einfluß sterischer Faktoren auf den Aminolyseverlauf<sup>19)</sup>, hier allerdings seitens der R<sub>2</sub>B-Gruppe.

Auch die Silazan-Spaltung durch Organylborhalogenide wird sterisch kontrolliert<sup>20</sup>. Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß Diisopropylborchlorid mit Hexamethyldisilazan über die Stufe **7a** hinaus (Gleichung (5)) langsam bei 60°C zu Bis(diisopropylboryl)amin weiterreagiert, während die Umsetzung mit Di-*tert*-butylborchlorid selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 90°C auf der (Silylamino)-boran-Stufe **7b** stehenbleibt.

Wesentlich leichter als die Silazan- erfolgt die Stannazan-Spaltung<sup>21,22</sup>. Bei Verwendung von Tris(trimethylstannyl)amin erhält man nach (6) in guter Ausbeute die [Bis(trimethylstannyl)amino]borane **8a, b**. Dies zeigt, daß die hohe Polarität der SnN-Bindung und die relativ große SnN-Bindungslänge die Einführung der vergleichsweise sperrigen [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>N-Gruppe an ein Boran selbst in Gegenwart zweier *tert*-Butylgruppen erlaubt. Allerdings beobachtete man bei der langsamen Bildung von **8b** in erheblichem Maße auch Di-*tert*-butylmethylboran, d. h. es kommt die methylierende Wirkung der Trimethylstannyl-Gruppe zum Tragen.



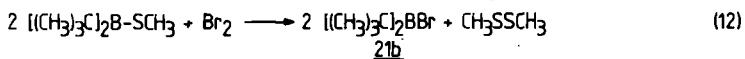
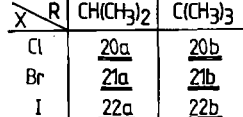
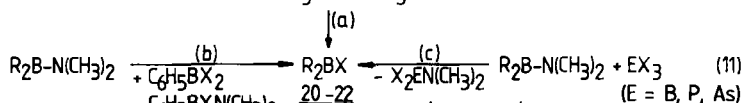
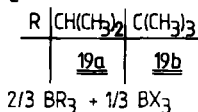
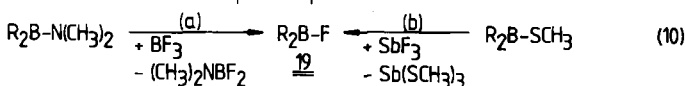
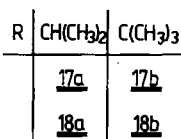
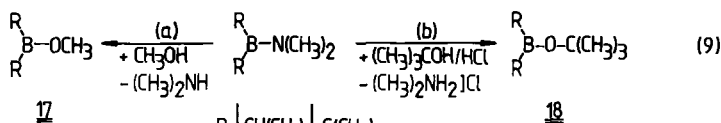
Versuche, Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylborane mit sterisch anspruchsvollen Aminogruppen (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, N[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) durch Reaktion von Diisopropylmethoxyboran oder Di-*tert*-butylborchlorid mit Lithiumamiden darzustellen, lieferten nur Produktgemische. Dabei spielt insbesondere im System Di-*tert*-butylborchlorid/Lithium-tetramethylpiperidid die Dehydroborierung nach (7c) eine erhebliche Rolle, da bereits bei -10°C vor allem das *tert*-Butyl(tetramethylpiperidino)boran **12** entsteht. Nachweisbar

sind ferner *tert*-Butylchlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**10**) und Tri-*tert*-butylboran (**13**), nicht jedoch Di-*tert*-butyl(tetramethylpiperidino)boran **11**. **9** nehmen wir als Borat-Zwischenstufe an, aus der sich  $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$  abspaltet, so daß über **10** die Folgeprodukte entstehen.

Verwendet man die Kaliumsalze von Diphenylamin, Pyrrol oder Carbazol, dann erhält man problemlos nach (8) die Aminoborane **14a** – **16b**.

### 1.2. Alkoxydiisopropyl- und Alkoxydi-*tert*-butylborane

Von den zahlreichen Methoden zur Gewinnung von Alkoxydiorganylboranen<sup>23</sup> eignen sich zur Darstellung der Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboran-Derivate



**17a** – **18b** die beiden in Gleichung (9) genannten. Im Gegensatz zur Methanolyse nach (9a) benötigt die Spaltung der BN-Bindung von **2a, b** mit *tert*-Butylalkohol Hilfestellung durch HCl zur Erhöhung der Elektrophilie des Borzentrums.

Während sich **17a** beim Erwärmen auf 50 °C in  $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$  und  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCH}(\text{CH}_3)_2$  disproportioniert, fanden wir bei allen übrigen Alkoxyboranen keinen Substituentenaustausch. Dies zeigt wiederum den Einfluß sterischer Effekte auf, wobei die im Vergleich mit **17a** höhere kinetische Stabilität von **17b, 18b** insofern überraschend ist, als *tert*-Butylborane vergleichsweise leicht dehydroborieren und Bor-Wasserstoff-Bindungen den Substituentenaustausch katalysieren.

### 1.3. Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborhalogenide

Die Aminoborane **2a, b** eignen sich hervorragend zur Darstellung von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborhalogeniden. So lieferte die Umsetzung mit  $\text{BF}_3$ <sup>24</sup>

nach (10a) problemlos die Diorganylborfluoride **19a, b**. Sehr reines Diisopropylborfluorid erhält man gemäß (10b) durch Fluorieren von Diisopropyl(methylthio)boran mit  $\text{SbF}_3$ .

Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborchlorid **20a, b** entstehen bei Umsetzungen nach (11). Präparativ eignet sich die Komproportionierung<sup>25)</sup> (11a) besonders zur Darstellung von Diisopropylborchlorid, zumal Triisopropylboran leicht zugänglich ist<sup>26)</sup>. (11b) bietet den besten Zugang zu Di-*tert*-butylborchlorid, **20b**. Obwohl sich dieses nach NMR-Untersuchungen quantitativ auch nach (11c) bildet, ließ sich kein von Nebenprodukten freies **20b** destillativ aus dem Reaktionsgemisch abtrennen.

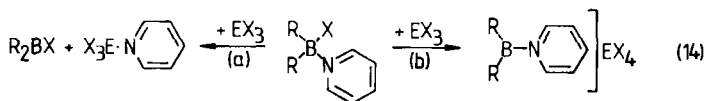
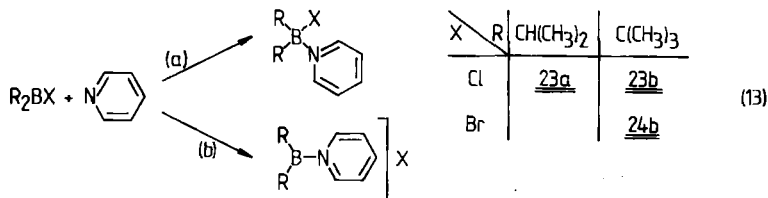
Nach den genannten Verfahren erhält man auch die Bromide **21a, b**. Für beide Verbindungen eignet sich die Bromierung von **2a, b** durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBR}_2$  in Analogie zu Reaktion (11b). Umsetzungen mit  $\text{BBr}_3$  und  $\text{PBr}_3$  analog (11c) sind mit den gleichen Trennschwierigkeiten wie bei den Chloriden verbunden; hingegen erhält man reines **21b** bei der bromierenden BS-Spaltung<sup>27)</sup> nach (12).

Die quantitative Bildung der Iodide **22a, b** stellten wir nur in NMR-Experimenten bei der 1:1-Umsetzung von Bortriiodid mit **2a, b** sowie von Di-*tert*-butylmethoxyboran mit  $\text{BI}_3$  ( $\rightarrow \text{I}_2\text{BOCH}_3 + \text{22b}$ ) fest. Beim Erwärmen der Reaktionsmischungen bilden sich *tert*-Butylbordiiodid ( $\delta^{11}\text{B} = 41.4$ ) bzw. *tert*-Butylmethoxyboriodid ( $\delta^{11}\text{B} = 38.5$ ). Im Gegensatz dazu erfolgt kein  $\text{I}/(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Austausch zwischen **22a** und  $(\text{CH}_3)_2\text{NBI}_2$ . Dies dürfte auf die leichter erfolgende Dehydroborierung der *tert*-Butylborane zurückzuführen sein.

## 2. Einige Reaktionen von Di-*tert*-butylhalogenboranen mit Basen

Die klassischen Untersuchungen von Brown<sup>28)</sup> und Stone<sup>29)</sup> haben den Einfluß sterischer Faktoren auf die Stärke der BN-Bindung in Amin-Boran-Addukten aufgezeigt. An das sterisch stark abgeschirmte Bor-Atom in Tris-*tert*-butylboran addieren wegen der erheblichen B-Spannung nur sterisch wenig anspruchsvolle Basen, etwa  $\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$  oder  $\text{NH}_3$ <sup>12)</sup>. Pyridin bewirkt bereits eine Abspaltung von Isobuten unter Dehydroborierung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Reaktivität von Di-*tert*-butylborchlorid prüften wir ihr Verhalten gegenüber Basen. Mit Trimethylamin – dem einfachsten tertiären Amin – erfolgt keine Reaktion; mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  sind neben geringen Addukt-Anteilen <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch in erster Linie die Substitutionsprodukte festzustellen (vgl. (4)). Die Darstellung des



Aminoborans **4b** ist also im Gegensatz zur analogen Isopropyl-Verbindung (Borium-Salz-Bildung) durch Aminolyse des Chlorids möglich.

Setzt man die Dialkylhalogenborane **20a, b** und **21b** mit Pyridin um, so entstehen 1:1-Addukte nach (13a). Trotz der sperrigen Organylgruppen, insbesondere der *tert*-Butyl-Gruppe, kommt es also nicht zur Kationbildung gemäß (13b). In den 1:1-Addukten ist das Pyridin allerdings nicht sehr fest gebunden, denn eine Lewis-Säure ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) spaltet kein Halogenid-Ion gemäß (14b) ab, wie dies etwa beim Addukt von Acridin an 9-Chlor-9-borafluoren der Fall ist<sup>30</sup>, sondern nur die Base Pyridin nach (14a).

Über die *N*-Metallierung von Aminodi-*tert*-butyl- und -diisopropylboranen, die zu stabilen *N*-metallierten Spezies führt und die im Gegensatz zu den bisher bekannten Beispielen<sup>31</sup> frei von Boraten sind<sup>32</sup>, werden wir demnächst berichten.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Chemetall GmbH* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Dank gilt Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter  $\text{N}_2$ , z. T. in einer Hochvakuumapparatur, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. — Spektroskopische Untersuchungen: Bruker WP 200 ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), Jeol FX 90 ( $^1\text{H}$ ), Varian CH 7 (Massenspektren), Perkin-Elmer 326 (IR-Spektren). Standards für NMR-Untersuchungen:  $\text{iTMS}$  ( $^1\text{H}$ ),  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^{13}\text{C}$ ),  $\text{eBF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $^{14}\text{N}$ ).

*2-(Dimethylamino)-1,3,2-dioxaborolan (1a)*<sup>33</sup>: Die Lösung von 62.55 g  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (438 mmol) in 75 ml Hexan wird zum Sieden erhitzt (110°C Ölbad). Nun fügt man in 4 h 27.2 g (438 mmol) Ethylenglycol so zu, daß laufend Dimethylamin entweicht. Anschließend wird das Hexan abdestilliert. **1a** geht beim Sdp. 42°C/25 Torr über. Ausb. 44.5 g (88%).  $\rho = 0.9872 \text{ g cm}^{-3}$ .  $\delta^{11}\text{B} = 24.7$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). —  $\delta^1\text{H} = 2.73$  (3), 4.11 (2).

*2-(Diethylamino)-1,3,2-dioxaborolan (1b)*: Wie vorstehend aus 41.04 g  $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  (181 mmol) und 11.21 g (181 mmol) Ethylenglycol in 48 h. Diethylamin wird über einen Kolonnenkopf abdestilliert. **1b** geht beim Sdp. 64°C/12 Torr über. Ausb. 18.9 g (73%). — *m/z* für Molekülpeak (% Ber., % Gef.): 142 (24.0, 25.5), 143 (100.0, 100.0), 144 (7.4, 9.0), 145 (0.6, 0.7). —  $\delta^{11}\text{B} = 24.9$ ,  $h_{1/2}$  60 Hz. —  $\delta^{14}\text{N} = -319$ ,  $h_{1/2}$  480 Hz. —  $\delta^1\text{H} = 3.75$  ( $\text{OCH}_2$ , 2), 3.06 ( $\text{NCH}_2$ , 2;  $J = 7.1$  Hz), 0.98 ( $\text{CH}_3$ , 3;  $J = 7.1$  Hz). —  $\delta^{13}\text{C} = 65.30$  ( $\text{OC}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 147.0$  Hz), 40.31 [ $\text{NC}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 134.1$ ,  $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 4$  Hz], 15.54 [ $\text{NCC}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 125.5$ ,  $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 2.6$  Hz].

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BNO}_2$  (143.0) Ber. C 50.40 H 9.87 N 9.80 Gef. C 48.23 H 9.84 N 9.84

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (Dialkylamino)diisopropyl- und (Dialkylamino)di-tert-butylboranen aus Amino-1,3,2-dioxaborolanen*: Eine Lösung von 100 mmol Dioxaborolan (**1a, b**) in ca. 30 ml Hexan wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren tropft man dann die doppelte molare Menge  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Hexan bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ -Ether-Lösung (letztere frisch zubereitet) innerhalb von 2 h zu. Danach wird die gebildete Suspension 3 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abtrennen vom Unlöslichen wird dreimal mit je 20 ml Hexan nachgewaschen, vom Filtrat bei 50 Torr das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Analysendaten: siehe Tab. 1.

*(Dimethylamino)diisopropylboran (2a)*: 11.5 g **1a** (100 mmol), 200 mmol  $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$  in 150 ml Ether; Ausb. 8.73 g (62%), Sdp. 49°C/2 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 140 (23.8, 24.2), 141 (100, 100), 142 (9.5, 9.1), 143 (0.4, 0).

*Di-tert-butyl(dimethylamino)boran (2b)*: 11.7 g **1a** (101.5 mmol), 129 ml 1.57 M (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CLi in Hexan (203 mmol); Ausb. 11.9 g (69%); Sdp. 45°C/4 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 168 (23.7, 27.0), 169 (100, 100), 170 (11.7, 11.0).

*(Diethylamino)diisopropylboran (3a)*: 11.6 g **1b** (80.8 mmol), 162 mmol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHMgBr in 120 ml Ether; Ausb. 5.74 g (43%); Sdp. 56°C/8 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 168 (23.7, 24.3), 169 (100, 100), 170 (11.7, 10.8).

Tab. 1. Analysenergebnisse der Verbindungen **2a–15b**

	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N
<b>2a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> BN (141.07)	Ber.	68.12	14.29	9.93
		Gef.	68.50	14.30	10.67
<b>2b</b>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> BN (169.12)	Ber.	71.02	14.30	8.28
		Gef.	71.11	14.21	8.71
<b>3a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> BN (169.12)	Ber.	71.02	14.30	8.28
		Gef.	70.94	15.01	8.39
<b>4a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> BN (113.01)	Ber.	63.77	14.27	12.39
		Gef.	63.57	14.00	13.03
<b>4b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> BN (141.07)	Ber.	68.18	14.20	9.94
		Gef.	67.55	13.59	10.10
<b>5a</b>	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> BN (127.04)	Ber.	66.18	14.28	11.03
		Gef.	67.36	13.86	10.85
<b>5b</b>	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> BN (155.09)	Ber.	69.70	14.30	9.03
		Gef.	70.35	13.46	9.28
<b>6a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> BN (169.12)	Ber.	71.02	14.30	8.28
		Gef.	71.00	13.98	7.65
<b>6b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BN (197.12)	Ber.	73.10	14.31	7.10
		Gef.	72.39	13.37	6.85
<b>7a</b>	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> BNSi (185.20)	Ber.	58.37	13.06	7.56
		Gef.	58.27	12.40	7.69
<b>14b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> BN (293.04)	Ber.	81.97	9.55	4.78
		Gef.	79.29	9.15	5.16
<b>15a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> BN (163.07)	Ber.	73.66	11.13	8.59
		Gef.	74.54	11.52	7.85
<b>15b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> BN (191.13)	Ber.	75.41	11.60	7.33
		Gef.	73.22	10.58	5.91

*Di-tert-butyl(diethylamino)boran (3b)*: 3.9 g **1b** (27 mmol), 34.6 ml 1.56 M (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CLi-Lösung in Hexan; Ausb. 1.35 g (25%); Sdp. 60°C/1 Torr. Nach <sup>1</sup>H-NMR mit ≈10% *tert*-Butylbis(diethylamino)boran verunreinigt.

*Reaktion von 2-(Dimethylamino)-1,3,2-dioxaborolan (1a) mit Isopropyllithium*: 13.58 g **1a** (118.3 mmol) in 50 ml Hexan werden bei –70°C innerhalb von 2 h mit 147.9 ml einer 1.6 M (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHLi-Lösung in Hexan (236.6 mmol) unter kräftigem Rühren versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach Erwärmen auf Raumtemp. hält man 1 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Unlösliche abgesaugt, dreimal mit je 20 ml Hexan nachgewaschen und vom Filtrat bei 25°C/100 Torr das Lösungsmittel abkondensiert. Die Destillation des Rückstands bei 60°C/29 Torr über eine 75-cm-Drehband-Kolonnen lieferte 6.72 g einer farblosen Flüssigkeit, die sich laut <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum als Produktgemisch folgender Zusammensetzung erwies: B[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (δ<sup>11</sup>B = 82.3, 50%), **2a** (45.6, 36%) und B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (27.4, 14%).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Aminodiisopropyl- und Aminodi-tert-butylboranen durch Transaminierung*: In die Lösung von **2a** oder **2b** (≈20 mmol) in Hexan oder



Pentan leitet man trockenes Amin ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_3$ ) so lange ein, bis die auftretende Wärmetönung abklingt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und destilliert. Flüssige Amine werden in äquimolaren Mengen zur Aminoboran-Lösung getropft und freiwerdendes Dimethylamin bei  $80^\circ\text{C}$  abgetrieben. Analysendaten: siehe Tab. 1.

*Diisopropyl(methylamino)boran (5a)*: 2.8 g **2a** (20 mmol),  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Überschuß, 50 ml Pentan, 65 min bei  $25^\circ\text{C}$ ; Ausb. 1.5 g (60%), Sdp.  $28^\circ\text{C}/10$  Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 126 (23.9, 23.8); 127 (100, 100), 128 (8.4, 8.6), 129 (0.3, 0).

*Di-tert-butyl(methylamino)boran (5b)*: 3.2 g **2b** (19.2 mmol),  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Überschuß, 20 ml Hexan, 75 min bei  $25^\circ\text{C}$ ; Ausb. 2.2 g (75%), Sdp.  $43^\circ\text{C}/8$  Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 154 (23.8, 25.6), 155 (100, 100), 156 (10.6, 12.3), 157 (0.5, 1.5).

*Aminodiisopropylboran (4a)*: 3.9 g **2a** (28 mmol),  $\text{NH}_3$ -Überschuß, 30 ml Pentan, 40 min; Ausb. 2.6 g (81%), Sdp.  $50\text{--}54^\circ\text{C}/75$  Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 112 (24.0, 25.4), 113 (100, 100), 114 (7.3, 7.3), 115 (0.2, 0).

*Aminodi-tert-butylboran (4b)*: 13.4 g **2b** (79 mmol),  $\text{NH}_3$ -Überschuß, 70 ml Hexan, 60 min; Ausb. 10.1 g (90%), Sdp.  $43^\circ\text{C}/19$  Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 140 (23.8, 25.4); 141 (100, 100), 142 (9.5, 11.1), 143 (0.4, 1.7).

*Di-tert-butyl(tert-butylamino)boran (6b)*: 3.4 g **2b** (20 mmol), 1.5 g *tert*-Butylamin (20 mmol), 30 ml Hexan, 7 d bei  $80^\circ\text{C}$ ; Ausb. 2.4 g (60%), Sdp.  $56^\circ\text{C}/3$  Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 196 (23.6, 25.0), 197 (100, 100), 198 (13.9, 12.5).

*Darstellung von Aminodiisopropyl- und Aminodi-tert-butylboranen durch Aminolyse der Diorganylborchloride*

*Allgemeine Vorschrift*: 10–40 mmol  $\text{R}_2\text{BCl}$  werden unter Rühren in Pentan oder Hexan bei  $-60$  bis  $25^\circ\text{C}$  mit 2 Äquivalenten Amin umgesetzt. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird  $\approx 3$  h unter Rückfluß gehalten und danach das Unlösliche abgesaugt. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert und der Rückstand destilliert.

*Diisopropyl(methylamino)boran (5a)*: 6.9 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (52.3 mmol), 3.2 g  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (105 mmol), 60 ml Pentan,  $-60^\circ\text{C}$ ; Ausb. 2.3 g (35%), Sdp.  $42^\circ\text{C}/25$  Torr.

*Aminodiisopropylboran (4a)*: 5.4 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (40.6 mmol), 1.9 g  $\text{NH}_3$  (112 mmol), 40 ml Pentan + 30 ml Ether;  $-40^\circ\text{C}$ ; Ausb. 0.60 g (12%), Sdp.  $50^\circ\text{C}/75$  Torr. Hauptmenge des Bors im Unlöslichen. Nach  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\delta^{11}\text{B} = 0.4$ ) und Auswaage des Unlöslichen liegt ein Boronium-Salz vor.

*(tert-Butylamino)diisopropylboran (6a)*: 3.4 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (25.6 mmol), 3.7 g *tert*-Butylamin (51 mmol), 50 ml Pentan,  $-60^\circ\text{C}$ ; Ausb. 2.7 g (64%), Sdp.  $50\text{--}54^\circ\text{C}/10$  Torr.

*Darstellung von [(Trimethylsilyl)amino]diorganylboranen durch Silanzerspaltung*: Zu einer Lösung von  $\text{R}_2\text{BCl}$  in Hexan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man unter Rühren die äquivalente Menge Hexamethyldisilazan. Nach Kochen unter Rückfluß wird destillativ aufgearbeitet. Analytische Daten: siehe Tab. 1.

*Diisopropyl[(trimethylsilyl)amino]boran (7a)*: 5.0 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (37.7 mmol), 6.1 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  (37.7 mmol), 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-4^\circ\text{C}$ , dann Rückfluß; Ausb. 5.7 g (81%), Sdp.  $60^\circ\text{C}/40\text{--}45$  Torr.

*Di-tert-butyl[(trimethylsilyl)amino]boran (7b)*: 1.8 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$  (10.9 mmol), 3.3 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  (20.5 mmol), 40 ml Hexan,  $25^\circ\text{C}$ , dann Rückfluß; Ausb. 2.1 g (88%), Sdp.  $30\text{--}35^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr.

*Reaktion von Tris(trimethylstannyl)amin mit Diorganylborchloriden*:  $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$  in 20 ml Hexan wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge **20a** bzw. **20b** in 20 ml Hexan umgesetzt und das Gemisch anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Während **20a** innerhalb 1 h bei Raumtemp. quantitativ zu **8a** reagiert, bildete sich **8b** selbst nach 4 Wochen bei  $60^\circ\text{C}$  nur zu 40%, wobei auch ca. 20%  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCH}_3$  ( $\delta^{11}\text{B} = 86.5$ ) vorliegen.

[*Bis(trimethylstannyl)amino*]diisopropylboran (**8a**): Ausb. 82%, Sdp. 83°C/0.1 Torr,  $\delta^{11}\text{B} = 55.0$ .

[*Bis(trimethylstannyl)amino*]di-*tert*-butylboran (**8b**) ließ sich von gebildetem  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCH}_3$  ( $\delta^{11}\text{B} = 86.0$ ),  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BNH}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = 49.1$ ) und  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  sowie nicht umgesetztem  $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$  destillativ nicht abtrennen (Sdp. der **8b**-haltigen Fraktion 25–40°C/10<sup>-3</sup> Torr).

*Reaktion von Di-tert-butylborchlorid (20b) mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid*: Die Suspension von 20 mmol Lithiumtetramethylpiperidid in 20 ml Hexan wird bei 25°C mit 3.4 g **20b** (21 mmol) in 20 ml Hexan tropfenweise versetzt. Nach 2 d Rühren wird Unlösliches abgesaugt und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wobei der orangefarbene, zähe Rückstand im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum in Hexan ein breites Signal ( $h_{1/2} \approx 400$  MHz, bei 80 MHz <sup>1</sup>H-Frequenz) mit Maximum bei 50 ppm zeigte. Neben **12** kann nach unserer Erfahrung auch ein Aminodi-*tert*-butylboran mit einem isomerisierten tmp-Rest zu diesem Signal beitragen. Ferner zeigte das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum noch geringe Intensitäten bei  $\delta^{11}\text{B} = 86$  (BR<sub>3</sub>) und 29.7 (BN<sub>3</sub>-Gruppe?). Der zähe Rückstand konnte weder durch Destillation noch durch Sublimation oder Umkristallisieren gereinigt werden.

*Reaktion von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid mit tert-Butyllithium*: Die Lösung von 0.222 g (1.0 mmol) (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid in 1 ml Hexan und 0.5 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol in einem 10-mm-NMR-Rohr wird auf –78°C abgekühlt. 1.27 ml einer 1.57 M Lösung von  $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$  in Hexan (2.0 mmol) werden zugegeben, dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Die Umsetzung wurde <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch verfolgt: bei –10°C zeigte die Lösung nach 10 min Reaktionszeit folgende Signale:  $\delta^{11}\text{B} = 82.7$  (BR<sub>3</sub>, 4%), 55.6 (tmpBClR, 49%), 45.9 (tmpBHR, **12**, 36%), 33.7 (tmpBCl<sub>2</sub>, 7%) (R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino). Diese veränderten sich selbst nach 7 d bei Raumtemp. nur unwesentlich.  $\delta^{14}\text{N} = -220$ ,  $h_{1/2} = 230$  Hz (tmpBHR), –267,  $h_{1/2} = 300$  Hz (tmpBClR).

*Darstellung von Aminodiorganylboranen aus Diorganylborchloriden und Kaliumamiden*: Die Kaliumamide werden in siedendem Toluol aus Kalium-Metall und der stöchiometrischen Menge Amin erhalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Amid abgesaugt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Amid suspendiert man sodann in Hexan und versetzt unter Rühren bei –78 bis –20°C mit der äquivalenten Menge R<sub>2</sub>BCl in Hexan. Nach Auftauen auf Raumtemp. rührt man weitere 12 h. Die vom Unlöslichen befreite Lösung wird destillativ aufgearbeitet bzw. die feste Verbindung durch Umlösen gereinigt. Analysedaten siehe Tab. 1.

*Diisopropyl-1-pyrrolylboran (15a)*: 2.9 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (22 mmol), 2.7 g KNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (25.9 mmol), 40 + 20 ml Hexan, –40°C; Ausb. 2.0 g (56%); Sdp. 45–50°C/1 Torr.

*Di-tert-butyl-1-pyrrolylboran (15b)*: 1.2 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$  (7.4 mmol), 0.7 g KNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (6.9 mmol), 20 + 20 ml Hexan, –20°C. Es wurde nur das flüssige Rohprodukt untersucht. Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 190 (29.4, 23.6), 191 (100, 100), 192 (14.7, 13.9).

*(Diphenylamino)diisopropylboran (14a)*: 0.90 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (6.6 mmol), 1.4 g KN(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (6.8 mmol), 20 + 20 ml Hexan, –40°C. Es wurde nur das <sup>11</sup>B-NMR-reine Rohprodukt untersucht.

*Di-tert-butyl(diphenylamino)boran (14b)*: 0.70 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$  (4.4 mmol), 1.6 g KN(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (7.9 mmol), 30 + 20 ml Hexan, –78°C; Ausb. 0.85 g (67%); Schmp. 54–60°C. – Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 292 (18.8, 25.0), 293 (100, 100), 294 (20.0, 21.1).

*9-Carbazolyldiisopropylboran (16a)*: 0.80 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$  (6.0 mmol), 1.5 g KNC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (7.5 mmol), 15 + 15 ml Hexan, –40°C. Es wurde nur das Rohprodukt untersucht.

*Di-tert-butyl-9-carbazolyboran (16b)*: 0.65 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$  (4.1 mmol), 0.80 g  $\text{KNC}_{12}\text{H}_8$  (4.0 mmol), 10 + 10 ml Hexan,  $-30^\circ\text{C}$ ; Schmp.  $180-210^\circ\text{C}$ . — Kein Molekülpeak; Fragment ( $M - 56$ )<sup>+</sup>:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 234 (23.6, 44.2), 235 (100, 100), 236 (17.0, 17.4).

*Diisopropylmethoxyboran (17a)*: 2.4 g **2a** (16.7 mmol) werden in 20 ml Pentan unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.50 g Methanol (16.7 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Dabei erwärmt sich die Mischung unter leichter Gasentwicklung. Nach 2 h unter Rückfluß wird Pentan bei  $25^\circ\text{C}/80$  Torr abkondensiert und **17a** bei  $25^\circ\text{C}/10$  Torr umkondensiert. Ausb. 1.8 g (83%), Sdp.  $45-47^\circ\text{C}/41$  Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{BO}$  (127.9) Ber. C 65.67 H 13.38 Gef. C 60.81 H 11.93

Molmasse (MS): 128 (<sup>11</sup>B, keine Verunreinigungen erkennbar)

*Di-tert-butylmethoxyboran (17b)*: Analog **17a** aus 13.8 g **2b** (82 mmol), 2.6 g Methanol, 40 + 25 ml Pentan. Ausb. 11.3 g (88%), Sdp.  $43-44^\circ\text{C}/15$  Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BO}$  (156.1) Ber. C 69.29 H 13.56 Gef. C 63.69 H 12.08

Molmasse (MS): 156 (<sup>11</sup>B, keine Verunreinigungen erkennbar)

*tert-Butoxydiisopropylboran (18a)*: 2.4 g **2a** (16.7 mmol) in 20 ml Hexan werden mit 1.2 g *tert*-Butylalkohol (16.7 mmol) versetzt. Unter Rühren tropft man danach 32.1 ml einer 0.52 M HCl-Lösung in Ether zu. In exothermer Reaktion entsteht ein unlösliches Produkt, das nach 2 h Erwärmen unter Rückfluß abgetrennt wird. Pentan kondensiert man vom Filtrat bei  $\approx 100$  Torr ab; zurückbleibendes **18a** wird bei  $25^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr umkondensiert.

*tert-Butoxydi-tert-butylboran (18b)*: Analog **18a** aus 4.1 g **2b** (24.2 mmol), 20 ml Hexan, 1.8 g  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  und 37.5 ml 0.65 M HCl in Ether. Ausb. 2.8 g (58%), Sdp.  $57^\circ\text{C}/4$  Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BO}$  (198.2) Ber. C 72.74 H 13.78 Gef. C 72.56 H 13.58

Molmasse (MS): 198 (<sup>11</sup>B, korrektes Isotopenmuster)

*Fluordiisopropylboran (19a)*: In eine Lösung von 6.6 g **2a** (26.6 mmol) in 30 ml Pentan leitet man ca. 60 min lang trockenes  $\text{BF}_3$  ein (Trockeneis-Kühler!). Unter Erwärmen bildet sich festes, dimeres  $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ <sup>34</sup>. Danach wird das Pentan i. Vak. abkondensiert ( $-30^\circ\text{C}$ ) und **19a** bei  $25^\circ\text{C}/10$  Torr in eine  $-78^\circ\text{C}$  kalte Falle kondensiert. Ausb. 3.6 g (66%). —  $\delta^{11}\text{B} = 59.0$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

#### *Di-tert-butylfluorboran (19b)*

a) Wie vorstehend aus 3.4 g **2b** (20 mmol). Ausb. 1.7 g (60%), Sdp.  $48-49^\circ\text{C}/74$  Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 143 (23.9, 25.4), 144 (100, 100), 145 (9.1, 11.8).

b) 2.6 g frisch sublimiertes  $\text{SbF}_3$  (14.5 mmol) werden bei  $-20^\circ\text{C}$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 7.5 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BSCH}_3$ <sup>13</sup> in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. trennt man vom gebildeten Unlöslichen ab. Die fraktionierende Destillation liefert 3.0 g **19b** (52%) vom Sdp.  $48-49^\circ\text{C}/74$  Torr. —  $\delta^{11}\text{B} = 57.5$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

#### *Chlordiisopropylboran (20a)*

a) Zu 3.9 g **2a** (27.4 mmol) in 30 ml Hexan tropft man bei  $-40^\circ\text{C}$  eine Lösung von 4.4 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  (27.4 mmol). Unter Rühren läßt man auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet danach durch fraktionierende Destillation auf. Ausb. 1.6 g (44%), Sdp.  $31^\circ\text{C}/30$  Torr. —  $\delta^{11}\text{B} = 77.8$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

b) Zu 29.0 g  $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$  (207 mmol) werden 12.2 g  $\text{BCl}_3$  (103.7 mmol) kondensiert. Das Gemisch versetzt man mit 1 ml einer 1.4 M  $\text{BH}_3$ -Lösung in THF. Nach 5 d Rühren zeigt das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum quantitative Umsetzung an. Die destillative Aufarbeitung

lieferte 33.3 g **20a** (81%), Sdp. 46–48°C/70 Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 131 (24.0, 26.5), 132 (100, 100), 133 (14.5, 16.3), 134 (32.2, 35.9).

$C_6H_{14}BCl$  (132.4) Ber. Cl 26.77 Gef. Cl 25.54

*Di-tert-butylchlorboran (20b)*

a) Analog Vorschrift a) für **20a**: Ansatz: 8.9 g **2b** (52.5 mmol), 8.4 g  $C_6H_5BCl_2$  (52.5 mmol), Ausb. 6.8 g (81%), Sdp. 48–50°C/22 Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 159 (23.9, 24.1), 160 (100, 100), 161 (16.7, 21.5), 162 (32.4, 32.8), 163 (2.9, 4.3), 164 (0.1, 0).

*Bromdiisopropylboran (21a)*: Analog Vorschrift a) für **20a**; Ansatz: 2.8 g **2a** und 4.95 g  $C_6H_5BBR_2$  (je 20.2 mmol); Ausb. 1.9 g (54%), Sdp. 50°C/20 Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 175 (24.0, 39.0), 176 (100, 100), 177 (30.3, 32.1), 178 (98.1, 97.4), 179 (6.7, 7.7), 180 (0.2, 2.6).

*Bromdi-tert-butylboran (21b)*

a) Analog **21a**; Ansatz: 4.0 g **2b** und 5.8 g  $C_6H_5BBR_2$  (je 23.4 mmol); Ausb. 2.8 g (59%), Sdp. 39°C/6 Torr.

b) 7.3 g  $[(CH_3)_3C]_2BSCH_3$  (42.7 mmol) in 15 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei –40°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 4.1 g  $Br_2$  in 10 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Dabei bleibt eine leichte Braunfärbung bestehen. Nach Zugabe von einem Tropfen Hg wird 2 d gerührt. Vom Unlöslichen wird abfiltriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Ausb. 5.24 g **21b** (60%), Sdp. 38–39°C/7 Torr. — Molekülpeak:  $m/z$  (% Ber., % Gef.) = 203 (23.9, 23.9), 204 (100, 100), 205 (32.5, 32.1), 206 (98.2, 98.2), 207 (8.9, 9.2), 208 (0.4, 0.9).

*Chlordiisopropylboran-Pyridin (23a)*: Die Lösung von 3.0 g **20a** (22.2 mmol) in 30 ml Pentan wird nach Abkühlen auf –70°C unter Rühren mit einer Lösung von 1.95 g Pyridin (24.6 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Addukt abgesaugt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.3 g (70%). —  $\delta^{11}B = 12.8$ ,  $h_{1/2} 150$  Hz. —  $\delta^{14}N = -135.4$ ,  $h_{1/2} 370$  Hz. —  $\delta^{13}C$  (J, Hz) = 145.01 (186.1), 140.1 (169.1), 124.5 (170.1) py; 19.74, 18.91 ( $CH_3$ ); 20.4 (BC). —  $\delta^1H$  (J, Hz) = 0.83 (d, 7.1), 1.11 (d, 7.1), 1.38 (sept., 7.1), 6.60 (t, 7.5), 6.94 (t, 8.4), 8.53 (d, 5.1) im Verhältnis 6:6:2:2:1:2.

$C_{11}H_{19}BClN$  (211.5) Ber. C 62.46 H 9.05 N 6.62 Gef. C 58.9 H 8.72 N 6.62

*Di-tert-butylchlorboran-Pyridin (23b)*: Wie vorstehend aus 3.2 g **20b** (20 mmol), 1.6 g Pyridin (20.2 mmol), 15 + 20 ml Hexan, –40°C; Ausb. nicht bestimmt, Schmp. 123–127°C. —  $\delta^{11}B$  ( $CD_2Cl_2$ ) = 14.0. —  $\delta^{14}N = -133$ ,  $h_{1/2} 132.8$  Hz. —  $\delta^{13}C = 27.95$  BC, 31.72 C( $CH_3$ ), 123.7, 139.7, 146.0 (py).

*Bromdi-tert-butylboran-Pyridin (24b)*: Wie bei **23a** aus 0.30 g **21b** (1.5 mmol), 0.12 g Pyridin (1.5 mmol), 10 + 5 ml Hexan, –40°C; Ausb. 0.33 g (79%), Schmp. 142–148°C. —  $\delta^{11}B = 18.2$ . —  $\delta^1H = 0.85$ , 7.53–9.23 (18:5). —  $\delta^{13}C = 30.77$  ( $CCH_3$ ), 148.8, 136.2, 123.6 (py).

*Reaktion von  $R_2BCl \cdot Pyridin$  (23b) mit  $AlCl_3$* : 0.101 g (0.42 mmol) **23b** werden in 0.74 g  $CH_2Cl_2$  gelöst. Anschließend werden bei –78°C 0.30 mmol  $AlCl_3$  zugegeben und  $^{11}B$ - und  $^{27}Al$ -NMR-Spektren bei –67°C und bei Raumtemp. registriert. —  $\delta^{11}B = 14.3$  (**23b**), 78.6 (**20b**). —  $\delta^{27}Al = 110.6$  ( $AlCl_3 \cdot py$ ).

*Reaktion von  $R_2BBR \cdot Pyridin$  (24b) mit  $AlBr_3$* : 60 mg (0.21 mmol) **24b** werden in 0.66 g  $CH_2Cl_2$  gelöst. Anschließend fügt man bei –78°C 0.30 mmol  $AlBr_3$  zu und registriert  $^{11}B$ - und  $^{27}Al$ -NMR-Spektren bei –67°C und Raumtemp. —  $\delta^{11}B = 79.9$  (**21b**). —  $\delta^{27}Al = 86.1$  ( $AlBr_3 \cdot py$ ).

- <sup>1)</sup> 164. Mitteil.: P. Kölle und H. Nöth, Chem. Ber. **119**, 313 (1986), vorstehend.
- <sup>2)</sup> G. M. Wyman, K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Chem. Soc. **1962**, 4068; A. Meller, Organomet. Chem. Rev. **2**, 1 (1967); H. J. Becher und H. T. Baechle, Chem. Ber. **98**, 2159 (1965).
- <sup>3)</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Berlin, New York 1965; H. J. Becher und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **270**, 273 (1952).
- <sup>4)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968); D. Imbery, H. Jaeschke und H. Friebolin, Org. Magn. Reson. **2**, 271 (1970); R. H. Kovar und G. G. Waldvogel, Inorg. Chem. **14**, 2239 (1975); H. Friebolin, H. Morgenthaler, K. Autenrieth und M. L. Ziegler, Org. Magn. Reson. **10**, 157 (1975); H. Beall und C. H. Bushweller, Chem. Rev. **73**, 465 (1973).
- <sup>5)</sup> H. Bock und W. Fuß, Chem. Ber. **104**, 1687 (1971); M. F. Lappert, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale, Chem. Commun. **1966**, 788; G. H. King, S. S. Krishnamurty, M. F. Lappert und J. B. Pedley, Discuss. Faraday Soc. **54**, 70 (1972).
- <sup>6)</sup> G. J. Bullen und N. H. Clark, J. Chem. Soc. A **1970**, 992.
- <sup>7)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds in NMR: Basic Principles and Progress, Bd. 14 (Editors P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld), Springer Verlag, Berlin 1978; H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966); W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, ebenda **105**, 2883 (1972); J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973).
- <sup>8)</sup> J. Casanova und M. Geisel, Inorg. Chem. **13**, 2873 (1974).
- <sup>9)</sup> C. Brown, R. H. Cragg, T. J. Miller und D. O. N. Smith, J. Organomet. Chem. **217**, 139 (1981); N. M. D. Brown, F. Davidson, R. McMullan und J. W. Wilson, ebenda **193**, 271 (1980); N. M. D. Brown, F. Davidson und J. W. Wilson, ebenda **210**, 1 (1981).
- <sup>10)</sup> N. M. D. Brown, F. Davidson und J. W. Wilson, J. Organomet. Chem. **192**, 133 (1980).
- <sup>11)</sup> H. Nöth und H. Prigge, Chem. Ber. **119**, 338 (1986), nachstehend.
- <sup>12)</sup> R. Köster und M. A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
- <sup>13)</sup> H. Nöth und T. Taeger, J. Organomet. Chem. **142**, 281 (1977).
- <sup>14)</sup> H. Klusik und A. Berndt, J. Organomet. Chem. **232**, C21—C23 (1982).
- <sup>15)</sup> G. F. Hennion, P. A. McCusker und J. V. Marra, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3481 (1958).
- <sup>16)</sup> G. F. Hennion, P. A. McCusker und A.-J. Rutkowski, J. Am. Chem. Soc. **80**, 617 (1958).
- <sup>17)</sup> H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 470 (1961); K. Niedenzu und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **340**, 329 (1965).
- <sup>18)</sup> B. M. Mikhailov und N. S. Fedotov, Isv. Akad. Nauk SSSR **1961**, 1913 [Chem. Abstr. **56**, 7341g (1962)]; Dokl. Akad. Nauk SSSR **154**, 1128 (1964) [Chem. Abstr. **60**, 11863c (1964)].
- <sup>19)</sup> H. Nöth, Prog. Boron Chem. **3**, 211 (1970).
- <sup>20)</sup> H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 618 (1961).
- <sup>21)</sup> W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- <sup>22)</sup> P. Lang, H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 86 (1985).
- <sup>23)</sup> Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/3b, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- <sup>24)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- <sup>25)</sup> Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/3a/I, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- <sup>26)</sup> E. Krause und P. Nobbe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2118 (1931).
- <sup>27)</sup> W. Siebert, E. Gast, F. Riegel und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **90**, 13 (1975).
- <sup>28)</sup> H. C. Brown, M. D. Taylor und M. Gerstein, J. Am. Chem. Soc. **66**, 431 (1944); H. C. Brown und M. Gerstein, ebenda **72**, 2923, 2926 (1950); H. C. Brown, M. D. Taylor und S. Sujishi, ebenda **73**, 2464 (1951).
- <sup>29)</sup> Übersicht bei T. D. Coyle und F. G. A. Stone, Prog. Boron Chem. **1**, 83 (1964).
- <sup>30)</sup> Ch. K. Narula und H. Nöth, Inorg. Chem. **24**, 2532 (1985).
- <sup>31)</sup> H. Fußstetter, G. Kopietz und H. Nöth, Chem. Ber. **113**, 728 (1980); H. Fußstetter, R. Kroll und H. Nöth, ebenda **110**, 3829 (1977); H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969); R. Köster und G. Seidel, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1838.
- <sup>32)</sup> H. Prigge, Dissertation, Univ. München 1983.
- <sup>33)</sup> R. H. Cragg und J. C. Lockhart, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2282 (1969).
- <sup>34)</sup> A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J. Chem. Soc. **1964**, 995.