

Beiträge zur Chemie des Bors, 169¹⁾

Sterisch anspruchsvolle *N*-Lithioaminoborane: Reagentien zur Synthese symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Diborylamine²⁾

Heinrich Nöth*, Helene Prigge und Anne-Rose Rotsch

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

Eingegangen am 4. September 1985

Durch *N*-Metallierung erhältliche Lithiumamide $R_2BNR'Li$ mit sperrigen Substituenten $R = tBu, iPr$ eignen sich sowohl zur Darstellung symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Diborylamine als auch zur Gewinnung *B*-funktioneller Diborylamine. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß Diborylamine $tBu_2B-NMe-BR_2$ eine tBu_2B -Gruppe enthalten, deren BC_2 -Ebene weitgehend orthogonal zur B_2NC -Gerüstebene steht. In Diborylaminen $tBu_2B-NH-BRX$ ist hingegen die BRX -Gruppe gegen die B_2NH -Ebene verdrillt.

Contributions to the Chemistry of Boron, 169¹⁾

Sterically Demanding *N*-Lithioaminoboranes: Reagents for the Synthesis of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Diborylamines²⁾

N-Metalation of R_2BNH_2 or R_2BNMeH yields lithium amides $R_2BNR'Li$ with sterically demanding *R* groups ($R = tBu, iPr$). These compounds are synthons for symmetrically or unsymmetrically substituted diborylamines as well as for *B*-functional diborylamines. NMR data reveal the conformation of these diborylamines. Compounds of the type $tBu_2B-NMe-BR_2$ contain tBu_2B groups whose BC_2 plane stands nearly orthogonal to the B_2NC skeleton. In contrast, the BRX group in diborylamines of the type $tBu_2B-NH-BRX$ is strongly twisted with respect to the B_2NH plane.

N-Metallierte Aminoborane ermöglichen die Synthese *N*-funktioneller Aminoborane, die durch Silazan-Spaltung oder durch Aminolyse nicht zugänglich sind. Dazu wurden bisher die (Lithioamino)borane meist *in situ* eingesetzt³⁾.

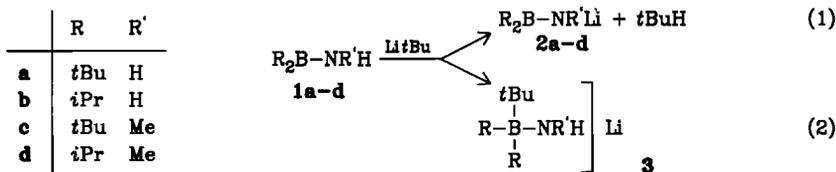
Die erste, eingehende Untersuchung zur *N*-Metallierung von Aminoboranen befaßte sich mit Dimethyl(methylamino)boran als Modell-Verbindung⁴⁾. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Lithiumorganyl entstanden Organylborate, Trialkylborane und Borazine neben $Me_2BNMeLi$ ⁵⁾. Letzteres ließ sich aus $tBuLi$ und Me_2BNMeH in Pentan solvatrei darstellen⁶⁾. Das sterisch anspruchsvolle Carbanion kann unter diesen Bedingungen nicht mehr nucleophil am Bor-Atom angreifen und damit zu Nebenprodukten Anlaß geben. Demzufolge sollten raumfüllende Substituenten am B-Atom von Aminoboranen

Carbanionen am Angriff auf das elektrophile Bor-Atom behindern und dadurch die *N*-Metallierung begünstigen. Hierauf weist bereits der Befund, daß bei der Lithierung von 9-Amino-9-borabicyclo[3.3.1]nonan Organoborate nur mehr in untergeordnetem Maße entstehen⁶⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird über die *N*-Metallierung von Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylboranen sowie über die Darstellung sterisch anspruchsvoller symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Diborylamine berichtet.

Reaktionen von *tert*-Butyllithium mit Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylboranen

Die *N*-Lithierung von Me_2BNHMe führt nur mit *t*BuLi in Hexan oder Pentan gemäß (1) quantitativ zu Me_2BNMeLi ; mit BuLi erhält man über eine Aminoborat-Zwischenstufe 3 gemäß (2) Folgeprodukte⁴⁾. Dieser nucleophile Angriff des Carbanions auf das elektrophile Bor-Zentrum sollte bei Aminodi-*tert*-butylboranen aus sterischen Gründen unterdrückt, die konkurrierende Deprotonierung am Amino-Stickstoff hingegen begünstigt werden.



Die Umsetzung von **1a** mit *t*BuLi führt jedoch nur dann nach (1) zum *N*-Lithioderivat **2a**, wenn die Organolithium-Verbindung bei 50–80°C vorgelegt wird. **2a** fällt dann in bis zu 90proz. Ausbeute an. Fügt man hingegen unter sonst gleichen Bedingungen *t*BuLi zu **1a**, dann verläuft die Reaktion unübersichtlich. Dies trifft auch für Umsetzungen bei Raumtemperatur zu. Da bei höheren Temperaturen das bei Raumtemperatur in Hexan tetramere *t*BuLi bereits teilweise dissoziiert, nehmen wir an, daß **1a** bevorzugt mit den in Lösung vorliegenden niedermolekularen Spezies reagiert.

Reaktivitätserhöhend wirken auch polare Lösungsmittel. Dementsprechend führt die Einwirkung von *t*BuLi auf **1a** in Ether nach (1) glatt zu **2a**, das in diesem Falle als kristallines 1:1-Ether-Addukt isolierbar ist. Allerdings erfordert die quantitative *N*-Metallierung von **1a** 2 mol *t*BuLi.

¹¹B-NMR-Spektren zeigen, daß bei der durch (1) gegebenen Stöchiometrie nur 50% des eingesetzten **1a** zu **2a** reagieren. Die Untersuchung des von Ether befreiten festen Produkts (erhalten durch Abdampfen alles Flüchtigens aus der Reaktionslösung) weist im IR-Spektrum drei scharfe Banden im NH-Valenzschwingungsbereich (3300, 3447, 3520 cm⁻¹) auf. Wir werten dies als Hinweis auf die Bildung eines Addukts *t*Bu₂BNHLi · *t*Bu₂BNH₂. Ein Teil des *t*BuLi scheint jedoch der Etherspaltung zu unterliegen.

2a kann ohne Schwierigkeiten auch aus **1a** und BuLi in Hexan bei 50°C in etwa 90proz. Ausbeute dargestellt werden. Solvatfreies **2a** erwies sich als etwas weniger hydrolyseempfindlich als **2a** · OEt₂.

Die Umsetzung von Aminodiisopropylboran (**1b**) mit *t*BuLi in Hexan bei 60–70°C liefert die *N*-Lithio-Verbindung **2b** in 70–80proz. Ausbeute. Nebenprodukt ist ein Trialkylboran, $\delta^{11}\text{B} = 84.2$, mutmaßlich *i*Pr₂B*t*Bu, das aber nicht isoliert wurde. Mit $\delta^{11}\text{B} = -2.3, -4.6$ und -7.6 wird auch die Bildung von Amino(organyl)boraten aufgezeigt. Die im Vergleich mit **1a** geringere sterische Abschirmung des Bors in **1b** ermöglicht somit, wenn auch in stark untergeordnetem Maße, Nebenreaktionen. Verwendet man Ether/Hexan als Lösungsmittel bei der Umsetzung von **1b** mit *t*BuLi, dann zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung mindestens sechs starke Signale und damit die Bildung einer Reihe von Produkten an.

2b ist in Toluol gut und in warmem Hexan relativ gut löslich; es läßt sich in der Kälte auskristallisieren oder mit Ethylenbis(dimethylamin) als 1:1-Addukt aus der Lösung fällen.

Wie **2a, b** sind auch die beiden (*N*-Lithiomethylamino)borane **2c** und **d** durch Metallierung von **1c** bzw. **d** mit *t*BuLi in 86 bzw. 50proz. Ausbeute darstellbar. **2c** zeichnet sich durch hervorragende Löslichkeit in Hexan aus, im Gegensatz zum sehr schlecht löslichen **2d**. Dies legt einen erheblichen Unterschied im Assoziationsgrad der beiden Verbindungen nahe.

Die Aminodi-*tert*-butylborane *t*Bu₂BNH*t*Bu und *t*Bu₂BNHSiMe₃ konnten wir mit *t*BuLi nicht mehr *N*-metallisieren. Wir führen dies auf die sterische Abschirmung der Stickstoff-Atome durch die raumfüllenden Substituenten zurück.

Spektroskopische Untersuchung der (Lithioamino)diorganylborane

Die Substitution eines Wasserstoff-Atoms gegen ein Lithium-Atom in einem Aminodiorganylboran sollte zu einer größeren negativen Partial-Ladung am Stickstoff und wegen der BN- π -Wechselwirkung auch am Bor-Atom führen. Letzteres könnte sich in einem Abschirmungsgewinn am Bor-Kern niederschlagen. Nach den ¹¹B-Kernresonanzspektren (vgl. Tab. 1) beeinflusst aber die *N*-Metallierung $\delta^{11}\text{B}$ kaum. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die (Lithioamino)-diorganylborane nicht monomer oder als getrenntes Ionenpaar, sondern etwa wie LiN(SiMe₃)₂⁷ oder Litmp⁸ als Tri- oder Tetramere mit N–Li–N-Strukturelementen in unpolaren Medien vorliegen. Solvation des Lithiums mit Ether, Tetrahydrofuran oder TMEDA sollte die Koordinationszahl am Li-Atom erhöhen. Dies führt zu einer besseren Abschirmung der ⁷Li-Kerne. $\delta^7\text{Li}$ der untersuchten *N*-Lithioaminoborane spricht auf Konzentration und Art des Lösungsmittels an. Tab. 2 enthält einige typische Daten; systematische Untersuchungen stehen aber noch aus.

Am stärksten beeinflusst die *N*-Metallierung $\delta^{13}\text{C}$ der Organylbor-Gruppe. Im Vergleich zum Edukt erfolgt eine Entschirmung um 1.1–1.8 ppm an den BC-Atomen und um 0.9–2.5 ppm an den BCC-Atomen. Diese Änderungen entsprechen dem bekannten β - bzw. γ -Effekt des Lithiums⁹.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten (^1H , ^{11}B ; ^{13}C) der *N*-Lithioaminoborane **2** und einiger Vergleichsverbindungen; Lösungsmittel C_6D_6

	$\delta^{11}\text{B}$ ($h_{1/2}$ Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ CR ₃		NMe	$\delta^1\text{H}$ CR ₃	
<i>t</i> Bu ₂ B-NH ₂ (1a)	48.5 (59)	22.7	29.54	—	0.97	—
<i>t</i> Bu ₂ B-NHLi (2a)	48.5 (76) 50.5 ^{a)} (550)	—	31.69 ^{b)} 32.29 ^{c)}	—	0.97, 0.96 (Me)	—
<i>t</i> Bu ₂ BNHLi · OEt ₂ (2a · OEt ₂)	52.5 ^{d)} (560)	23.8	31.49 31.71	—	1.22, 1.25	3.08 ^{e)} (NH)
<i>i</i> Pr ₂ B-NH ₂ (1b)	49.5	17.5	19.19	—	0.91, 1.13 (CH)	3.27 (NH)
<i>i</i> Pr ₂ B-NHLi (2b)	57.1 (900) 56.1 ^{f)} (680)	19.8 18.7	19.41 ^{g)} 20.84 ^{h)}	—	1.13–1.00 (Me) ⁱ⁾ 1.21 (CH)	3.03 (NH)
<i>i</i> Pr ₂ B-NHLi ^{l)} · TMEDA (2b · TMEDA)	49.3 (80) 50.2 ^{f)} (340)		19.19 ^{k)} 22.08		1.29, 1.33	^{k)}
<i>i</i> Pr ₂ B-NHMe (1d)	47.5	15.8	18.74 19.52	29.05	0.94, 0.86	2.68
<i>i</i> Pr ₂ B-NMeLi (2d)	48.8 (780)	16.2	20.97 20.12	34.39	0.96, 1.15 (D) 1.68–1.44 (CH)	2.84

^{a)} In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$. — ^{b)} In THF. — ^{c)} $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 122$, $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 6$ Hz. — ^{d)} In $\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$. — ^{e)} $\delta^1\text{H} = 3.21$ (q), 0.96 (t) für OEt₂. — ^{f)} In Hexan. — ^{g)} $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 123.8$, $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 6$ Hz. — ^{h)} $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 124.7$, $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 6$ Hz. — ⁱ⁾ 2 Dubletts überlagert von 2 Septetts. — ^{k)} Weitere Signale von TMEDA bei 49.88 und 57.92 im ^{13}C -NMR- sowie 2.24 (CH₂) und 2.06 (CH₃) im ^1H -NMR-Spektrum. — ^{l)} Schlechte Löslichkeit: zusätzliche Signale beobachtet in Hexan bei $\delta^{11}\text{B} = -23, -4.6, -7.6$ (5% der Gesamtintensität).

Tab. 2. ^7Li -NMR-chemische Verschiebungen einiger *N*-Lithioaminoborane (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)

Verbindung	Solvens	$\delta^7\text{Li}$	$h_{1/2}$ (Hz)
<i>t</i> Bu ₂ BNHLi (2a)	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$	2.38	12.1
<i>t</i> Bu ₂ BNHLi · OEt ₂	C_6D_6 ^{a)}	2.37	12.1
<i>t</i> Bu ₂ BNHLi · OEt ₂ ^{b)}	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$	2.08 ^{d)}	30.9
<i>t</i> Bu ₂ BNHLi · OEt ₂ ^{g)}	C_6D_6 ^{a)}	2.37 ^{e)}	13.5
<i>i</i> Pr ₂ BNHLi (2b)	C_6D_6	2.47 ^{f)}	5.7
2b · TMEDA	Hexan	2.42	8.5
	C_6D_6 ^{g)}	1.84	50
<i>i</i> Pr ₂ BNMeLi (2d)	C_6D_6	1.6	23
9-BBN-NHLi	THF/ C_6D_6	1.85	17.5
9-BBN-NLi ₂	THF/ C_6D_6	1.57	12.3

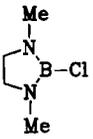
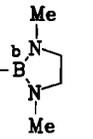
^{a)} Isoliertes Festprodukt. — ^{b)} Aus der Reaktionslösung. — ^{c)} Schlecht löslich. — ^{d)} Ein weiteres Signal geringer Intensität (Schulter) liegt bei $\delta^7\text{Li} = 1.7$. — ^{e)} Ein weiteres Signal geringer Intensität (Schulter) liegt bei $\delta^7\text{Li} = 1.74$. — ^{f)} Ein weiteres Signal (25% rel. Intensität) liegt bei $\delta^7\text{Li} = 2.25$, $h_{1/2} = 14.9$ Hz. — ^{g)} Isoliert bei -20°C .

Die Produkte der thermischen Zersetzung der neuen Diborylamine haben wir bisher nicht näher untersucht. Es ist jedoch bekannt, daß Diborylamine relativ leicht unter BR_3 -Eliminierung in Borazine übergehen¹²⁾ und daß *tert*-Butylborane der Dehydroborierung unterliegen¹⁶⁾.

In Analogie zu (3) sind auch *B*-funktionelle, unsymmetrisch substituierte Diborylamine darstellbar. So liefert die Umsetzung von *t*Bu₂BNHLi (2a) mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordifluorid gemäß (4) glatt das Amino-fluor-diborylamin

Tab. 3. Diborylamine aus *N*-Lithioaminoboranen und ihre ¹¹B- sowie ¹⁴N-NMR-spektroskopische

Charakterisierung (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl = )

R ₂ B-NR'Li	R ₂ BX	Diborylamin	Ausb. (%)	δ ¹¹ B (ppm)	h _{1/2} (Hz)	δ ¹⁴ N (ppm)	h _{1/2} (Hz)	Solvens
2a	<i>t</i> Bu ₂ BOMe	<i>t</i> Bu ₂ B-NH-B <i>t</i> Bu ₂	98	60.5	120	-256	40	C ₆ D ₆
2a	<i>i</i> Pr ₂ BOMe	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b <i>i</i> Pr ₂	89	a 61.4 b 57.3	160 185	-255	110	C ₆ D ₆
2c	<i>i</i> Pr ₂ BOMe	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NMe-B ^b <i>i</i> Pr ₂	70	a 72.1 b 44.8	270 200	-266	370	C ₆ D ₆
2a	9-BBN-OMe	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b 9-BBN	30	57.2 57.0	90 140	-	-	CDCl ₃ C ₆ D ₆
2c	9-BBN-OMe	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NMe-9-BBN	96	a 71.3 b 47.8	325 210	-268	340	C ₆ D ₆
2a	Et ₂ BCl	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b Et ₂	88	a 60.7 b 56.8	210 190	-248	100	C ₆ D ₆
2c	Et ₂ BCl	<i>t</i> Bu ₂ B-NMe-BEt ₂	83	72.7 45.4	205 205	-267	270	C ₆ D ₆
2b	<i>i</i> Pr ₂ BOMe	<i>i</i> Pr ₂ B-NH-B <i>i</i> Pr ₂	95	58.1	190	-255	100	C ₆ D ₆
2d	<i>i</i> Pr ₂ BOMe	<i>i</i> Pr ₂ B-NMe-B <i>i</i> Pr ₂	75	59.2	180	-258	240	C ₆ D ₆
2b	9-BBN-OMe	<i>i</i> Pr ₂ B-NH-9-BBN	86	58.5	340	-252	190	C ₆ D ₆
2d	9-BBN-OMe	<i>i</i> Pr ₂ B ^a -NMe-9-BBN	87	62.1 59.8	225 225	-257	235	C ₆ D ₆
2a	Ph ₂ BBr	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b Ph ₂	71	a 62.0 b 48.5	400 133	-250	260	C ₆ D ₆
2a	tmpBF ₂	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b (tmp)F 4	95	a 54.5 b 25.1	155 155	-267	202	C ₆ D ₆
2a		<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b  5	90	a 50.6 b 28.8	155 112	-295	250	C ₆ D ₆
2a	<i>t</i> BuB(OMe) ₂	<i>t</i> Bu ₂ B ^a -NH-B ^b (OMe) <i>t</i> Bu 6	-	a 52.5 b 41.7	270 215	-279	200	C ₆ D ₆
			-	a 53.0 b 42.2	120 110	-	-	Hexan

4 bzw. mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (Di-*tert*-butylboryl)(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)amin (5) nach (5). Ein $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{OMe})t\text{Bu}$ (6) erhält man leicht nach Gleichung (6). Dihalogenborane, wie tmpBCl_2 oder $t\text{BuBBR}_2$, eignen sich weniger zur Diborylamin-Synthese, da entweder die Reaktionen zu langsam oder unvollständig ablaufen oder aber zu viele Nebenprodukte entstehen.

Die Kernresonanzspektren der untersuchten Diborylamine stehen mit der angenommenen Konstitution im Einklang. Sie geben darüber hinaus in einer Reihe von Fällen noch Auskunft zur Konformation. $\delta^{11}\text{B}$ von Bis(diorganylboryl)aminen findet man im Bereich von $60 \pm 4 \text{ ppm}^{17}$. Davon machen die in Tab. 3 vorgestellten symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Diborylamine $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BR}_2$ bzw. $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BR}'_2$ keine Ausnahme. Man beobachtet meist zwei nahe beieinander liegende ^{11}B -NMR-Signale, da die Bor-Atome in den Gruppen R_2BN und $\text{R}'_2\text{BN}$ sehr ähnlich abgeschirmt sind. Lediglich bei $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BPh}_2$ liegen zwei deutlich voneinander getrennte ^{11}B -NMR-Signale vor, denn Phenylgruppen tragen zu einer höheren Abschirmung des Bor-Kerns bei¹⁷. Die ^{14}N -Kernresonanz zeigt Signale im Bereich -248 bis -256 ppm^{17} . Danach liegen sp^2 -hybridisierte B- und N-Atome vor, und die Bor-Atome haben Anteil am p_z -Elektronenpaar des Stickstoffs. Sterische Gegebenheiten verhindern allerdings eine koplanare Einstellung aller Gerüstatome gemäß A, die zur optimalen $\text{BN}-\pi$ -Wechselwirkung führen würde. Wie am Beispiel von $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}^{18}$ oder $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NH}^{19}$ gezeigt, verdrillen die C_2BN -Ebenen gegen die B_2N -Ebene um ≈ 14 bzw. 30° . Die Rotationsbarriere der BN -Bindung ist in diesen Fällen allerdings klein, da ^1H - und ^{13}C -kernresonanzspektroskopisch nur äquivalente Substituenten R bzw. R' bei Raumtemperatur beobachtbar sind.



Im Gegensatz zu den Verbindungstypen $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BR}'_2$ liefern die Diborylamine $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NMe}-\text{BR}_2$ stets zwei gut getrennte ^{11}B -NMR-Signale. Dabei ist das bei tiefem Feld liegende Signal der $t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe zuzuordnen. $\delta^{11}\text{B}$ zeigt mit Werten von $71-73 \text{ ppm}$ ein elektronisch wenig gesättigtes Bor-Atom an. Der Bor-Kern der zweiten Borylgruppe $\text{R}'_2\text{B}$ ist hingegen nahezu wie in Monoaminoboranen $\text{R}_2\text{BNMeR}^{17}$ abgeschirmt. Somit bewirkt die Einführung einer Methylgruppe am Stickstoff, daß die Konformation B in die Konformation C übergeht, wobei die $t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe wahrscheinlich orthogonal zur B_2N -Ebene steht.

Die vom statischen Modell C geforderte Nichtäquivalenz der beiden R'-Gruppen beobachtet man bei Raumtemperatur weder im ^{13}C - noch im ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 4). Im Vergleich mit den Diborylaminen $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BR}'_2$ ist in den Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NMe}-\text{BR}'_2$ ($\text{BR}'_2 = \text{BiPr}_2, 9\text{-BBN}, \text{BET}_2$) jedoch das direkt an das Bor-Atom gebundene C-Atom der $t\text{Bu}$ -Gruppen weniger abgeschirmt, in Übereinstimmung mit einer im zeitlichen Mittel geringeren Elektronendichte am Bor als Folge fehlender (bzw. nur schwacher) $\text{BN}-\pi$ -Wechselwirkung.

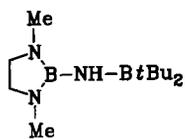
Damit entsprechen diese Verbindungen den von Paetzold et al.¹⁴⁾ durch Organoborierung von Iminoboranen $t\text{BuB}=\text{N}t\text{Bu}$ erzeugten Diborylaminen $t\text{BuR}'\text{B}-\text{N}t\text{Bu}-\text{BR}'_2$, wobei ebenfalls eines der beiden ^{11}B -Signale im Bereich von Monoaminoboranen liegt.

In den funktionellen Diborylaminen $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{tmp})\text{F}$ und $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{OMe})t\text{Bu}$ liegt ein um ≈ 10 ppm besser abgeschirmter Bor-Kern der $t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe vor als in den Verbindungen vom Typ $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BR}'_2$. Dies legt nahe, daß jetzt die $t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe die „Monoaminoboranfunktion“ übernimmt und die andere Borylgruppe gegen die C_2BN -Ebene verdrillt ist, da sich

Tab. 4. ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzdaten der untersuchten Diborylamine, Lösungsmittel C_6D_6 (9-BBN siehe Tab. 3)

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ [$J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, Hz]			$\delta^1\text{H}$ ppm	$\delta^1\text{H}$ Zuordnung
	B-C	BCC	Sonstige Zuordnung		
$t\text{Bu}_2\text{BNHB}t\text{Bu}_2$	25.6	29.9 (124.7) (5.2)		1.04	$t\text{Bu}$
$t\text{Bu}_2\text{BNHB}i\text{Pr}_2$	20.3	19.23 (124.7) (5.2)	$i\text{Pr}$	1.05 0.96 (7 Hz)	$t\text{Bu}$ CMe_2 $J(\text{CH})$
	25.2	29.50 (124.7) (5.2)	$t\text{Bu}$	1.44 (7 Hz) 5.2	CH $J(\text{CH})$ NH
$t\text{Bu}_2\text{BNMeBiPr}_2$	20.5	19.69	$i\text{Pr}$	1.04	$t\text{Bu}$
	27.9	29.16	$t\text{Bu}$ 30.2 NC	1.09 1.36 2.34	CMe_2 CH NMe
$t\text{Bu}_2\text{BNH}-9\text{-BBN}^{\text{a)}$	24.8	33.40	23.57 g 29.40 h	3.42 1.81 1.35 4.3	BCH $t\text{Bu}$ BCCH NH
	$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$		1.40-1.46 1.86-1.89	$\text{CH}/9\text{-BBN}$
$t\text{Bu}_2\text{BNMe}-9\text{-BBN}^{\text{a)}$	22.3	28.7 (125.5) (4.9)	31.7 (135.8) NC 33.5 (113.3) g 23.5 (124.8) h 26.1 i	1.03 2.41 1.40-1.46 1.86-1.89	$t\text{Bu}$ NCH_3 $\text{CH}/9\text{-BBN}$
	$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$			
$t\text{Bu}_2\text{BNHBEt}_2$	25.5	29.4 (125.1)	16.6 BC 9.1 BCC	1.06 1.04	$t\text{Bu}$ BCH_2CH_3 BCH_2CH_3
	$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	(126.1) (6.0) Et	1.00 5.4	NH
$t\text{Bu}_2\text{BNMeBEt}_2$	28.4	28.9 (125.5) (5.5)	31.7 (126.5) NC 12.5 BC Et	1.00 2.41 0.80	$t\text{Bu}$ NCH_3 BCH_2
	$t\text{Bu}$	$t\text{Bu}$	9.4 BCC Et (125.5)	1.15 (8 Hz)	BCH_2CH_3 $J(\text{HH})$
$i\text{Pr}_2\text{BNHB}i\text{Pr}_2$	18.0	19.17 (126.4) (4.3)	$i\text{Pr}$	0.95 1.65 (7 Hz)	CMe_2 CH $J(\text{CH})$
	$i\text{Pr}_2\text{BNMeBiPr}_2$	22.0	18.97	31.23 NCH_3	1.02 1.29 2.53 (7.3 Hz)

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ [$J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, Hz]			ppm	$\delta^1\text{H}$ Zuordnung
	B—C	BCC	Sonstige Zuordnung		
$i\text{Pr}_2\text{BNH}-9\text{-BBN}^{\text{a)}$	18.0	19.18	34.12 g	0.96 (7.1 Hz)	BCMe ₂ d J(CH)
		19.11	34.07		
	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	23.76 h 23.69 28.80 i	1.50–1.62 1.82–1.86 5.7	CH/9-BBN NH
$i\text{Pr}_2\text{BNMe}-9\text{-BBN}^{\text{a)}$	22.2	18.7	34.1 NC	1.03 1.32 (7.3 Hz)	BCMe ₂ d BCH sept J(CH)
		(125.1)	33.8 (125.6) g		
	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	23.6 (126.1) h 27.3 i	1.53 1.82/1.83	9-BBN
$t\text{Bu}_2\text{BNHBP}h_2$	25.9	30.0	142.4 BC(Ph)	0.99 5.8	<i>t</i> Bu NH
		(125.1)	135.7 <i>o</i> -C		
	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	(157.1) 128.1 <i>m</i> -C (158.1) 130.8 <i>p</i> -C (159.1)	7.66–7.11	C ₆ H ₆ m
tmp(F)BNHBTu ₂ ^{b)}	24.3	29.67 (2.5) ⁺	32.24 a	1.14 1.28 1.47 4.7	CMe ₃ (2.6) a (2) b, c (1) NH
			(4.53) ⁺⁺		
			37.01 b		
			15.41 c		
			52.57 d		
	23.6	30.01 (123.8) (6.0)	49.88 e	1.08 2.44 2.92 3.43	<i>t</i> Bu NMe NCH ₂ NH
			(138.0)		
			(5.2)		
			33.13 f		
			(133.3)		

+ ⁵J(¹³C¹⁹F). — ++ ⁴J(¹³C¹⁹F). — ^{a)} g = BCC, h = BCCC, i = BC des 9-BBN-Restes. — ^{b)} ¹J(¹H¹⁹F) = 1.5 Hz aus ¹H-NMR. — tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino: a = 2,2,6,6-CH₃, b = CH₂-3,5, c = CH₂-4, d = NCH₂, e = NCH₃, f = NCH₂.

ihr Bor-Atom durch π -Wechselwirkung mit den Substituenten elektronisch absättigen kann. Dies entspricht der Konformation D.

Die ¹⁴N-Kernresonanzspektren geben keine entscheidende zusätzliche Information zu dem diskutierten Konformationsproblem; die Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ entsprechen aber Diborylaminen¹⁷⁾. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung von $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NMe}-\text{BR}_2$ -Verbindungen ließen sich bisher nicht züchten, um mit dieser Methode zur Absicherung der Interpretation der NMR-Daten beizutragen. Jedoch zeigt ein Vergleich der Röntgenstrukturen von $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NH}$ mit $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NMe}^{19)}$, daß die Einführung der Methylgruppe eine erhebliche Verdrillung der Borylgruppen veranlaßt. Nach Kalottenmodellen kommt es in $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NMe}-\text{BtBu}_2$ selbst bei orthogonaler Einstellung einer $t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe zur B_2NC -Ebene zu einer sehr starken sterischen Wechselwirkung zwischen den *tert*-Butylgruppen; daher ist es verständlich, daß sich dieses Diborylamin der Synthese entzog.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*. Der *Chemetall mbH* sind wir für die Bereitstellung von Organolithium-Verbindung zu Dank verbunden. Für experimentelle Mitarbeit gilt unsere Anerkennung Frau *S. Berner*, Herrn *H. Diebel* sowie Herrn *K. Kuhn*.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter trockenem, O₂-freiem Stickstoff oder in einer Hochvakuumapparatur. – Geräte für Spektren: Bruker WP 200 (⁷Li, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N), Jeol FX 90 (¹H), Varian CH 7, Perkin-Elmer 326 (Nujol-Hostaflon-Mulls). Standards für NMR-Spektren: iTMS (¹H), iCDCl₃ und iC₆D₆ (¹³C), eBF₃ · OEt₂ (¹¹B), gesätt. wäbr. NaNO₃-Lösung (¹⁴N); LiCl/D₂O (⁷Li). – Elementaranalysen der *N*-Lithioaminoborane lieferten durchweg zu geringe C/H/N-Werte, bedingt durch extreme Hydrolyseempfindlichkeit, unvollständige Verbrennung und Li₂CO₃-Bildung. Daher wurden entweder die Gesamtbasis und der N-Gehalt titrimetrisch ermittelt oder Derivate elementaranalytisch bestimmt. Als Reinheitskriterium für *N*-Lithioaminoborane dienten vor allem NMR-Spektren.

Die Darstellung der Aminoborane ist in Lit.²⁰⁾ beschrieben. Lithiumorganyle stellte die Chemetall mbH zur Verfügung.

Di-tert-butyl(lithioamino)boran (2a)

a) Zu 43 ml einer 1.57 M *t*BuLi-Lösung in Hexan wurden bei 70–80°C (Ölbad) 9.52 g *t*Bu₂BNH₂ (**1a**) (67.6 mmol) in 80 ml Hexan unter kräftigem Rühren getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde die auf Raumtemp. abgekühlte Suspension auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Das ausgefallene Amid **2a** wurde abgesaugt, mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.88 g (90%), Schmp. 163–166°C (Zers.). Die Verbindung entzündet sich in Luft.

C₈H₁₉BLiN (146.7) Ber. Li 4.70 N 9.54 Gef. Li 3.98 N 9.73

b) 12.2 ml einer 1.62 M BuLi-Lösung in Hexan (19 mmol) wurden auf 50°C erwärmt. Unter Rühren fügte man 2.68 g **1a**, gelöst in 15 ml Hexan, in 1 h zu. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wurde auf die Hälfte eingeeengt, der Niederschlag abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.44 g **2a** (87%).

Di-tert-butyl(lithioamino)boran-Ether (2a · OEt₂): Eine unter Rückfluß stehende Lösung von 4.9 g **1a** (34 mmol) in 30 ml Ether wurde in 30 min mit 21.7 ml einer 1.57 M Lösung von *t*BuLi (34 mmol) in Hexan versetzt. Nach 2 h Kochen wurde die Lösung i. Vak. auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt; dabei bildete sich ein Niederschlag. Diesen brachte man durch Erwärmen in Lösung. Durch Abkühlen auf –20°C bildeten sich farblose Kristalle, von denen die Mutterlauge abpipettiert wurde. Trocknen bei 10^{–2} Torr lieferte 3.1 g **2a** · OEt₂ (40%, 80% für 1:2-Umsetzung); Schmp. 130–145°C. Nach ¹H-NMR enthielt das Produkt ≈ 1.3 Moleküle Et₂O je **2a**.

C₁₂H₂₉BNOLi (221.0) Ber. Li 3.14 N 6.33

Gef. Li 3.00 N 6.03 Molmasse 236 (kryoskop. in Cyclohexan)

Diisopropyl(lithioamino)boran (2b): In eine Lösung von 26.1 mmol *t*BuLi in 16.6 ml Hexan tropfte man bei 60°C in 45 min 2.95 g *i*Pr₂BNH₂ (**1b**) (26.1 mmol), gelöst in 20 ml Hexan. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde die Reaktionslösung geteilt. Von der einen Hälfte entfernte man bei –30°C im Hochvak. alles Flüchtige. Dabei blieb feinkristallines **2b** zurück. Ausb. 2.12 g (72%), Schmp. 232°C.

Zur zweiten Hälfte fügte man bei –50°C 10 mmol Tetramethylethyldiamin. Nach dem Auftauen der gut gerührten Mischung wurde der Niederschlag abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 0.41 g **2b** · TMEDA (13%), Schmp. 190°C.

Di-tert-butyl(N-lithiomethylamino)boran (2c): Wie bei **2b** setzte man 30.6 ml *t*BuLi-Lösung (48 mmol) in Hexan bei 70°C mit 7.44 g *t*Bu₂BNHMe (**1c**) (48 mmol) in 50 ml Hexan um. Ausb. 6.69 g (86%).

Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran (2d): Darstellung analog **2c**. Umgesetzt wurden 17 mmol *t*BuLi in 10.8 ml Pentan mit 2.15 g *i*Pr₂BNHMe (**1d**) (17 mmol) in 10 ml Pentan. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wurde die hellorangefarbene Lösung eingeeengt, bis ein Niederschlag ausfiel. Ausb. 1.14 g (50%). Nach Abkühlen auf -20°C erhielt man aus dem Filtrat weitere 0.57 g **2d** (25%).

Bis(di-tert-butylboryl)amin: Unter Rühren tropfte man zu einer Lösung von 4.63 g *t*Bu₂BOMe²⁰ (29 mmol) in 30 ml Ether eine Lösung von 4.5 g *t*Bu₂BNHLi (**2a**) in 30 ml Ether. Der bei der Umsetzung gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und vom blaßgelben Filtrat i. Hochvak. alles Flüchtige entfernt. Zurück blieben 7.44 g (98%) (*t*Bu₂B)₂NH als blaßgelbe, ölige Flüssigkeit, die sich beim Versuch der Destillation i. Vak. zersetzt.

C₁₆H₃₇B₂N (265.1) Ber. C 72.49 H 14.07 N 5.28 Gef. C 71.55 H 13.77 N 5.48

(Di-tert-butylboryl)(diisopropylboryl)amin: Wie vorstehend setzte man 0.64 g *i*Pr₂BOMe²⁰ (5.0 mmol) in 15 ml Ether mit 0.73 g **2a** (5.0 mmol) in 15 ml Ether um. Nach 12 h wurde Unlösliches abgesaugt (0.15 g) und alles Flüchtige vom Filtrat i. Vak. entfernt. Ausb. 1.05 g *t*Bu₂B-NH-BiPr₂, das ≈ 5% Nebenprodukte (^δ¹¹B 48.6, 37.4) enthält.

C₁₄H₃₃B₂N (237.1) Ber. C 70.94 H 14.03 N 5.91 Gef. C 68.37 H 12.80 N 5.83

(Di-tert-butylboryl)(diisopropylboryl)methylamin: Wie vorstehend wurden 0.19 g **2c** (1.2 mmol) mit 0.29 g *i*Pr₂BOMe (2.26 mmol) in insgesamt 20 ml Ether umgesetzt. Das Diborylamin ist ein hellgelbes Öl, das sich beim Versuch der Destillation (≈ 40°C/10⁻¹ Torr) zersetzte. Ausb. 0.21 g (70%). Das Diborylamin wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(di-tert-butylboryl)amin: Analog zur Verbindung (*t*Bu₂B)₂NH aus 1.81 g 9-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (11.9 mmol) in 20 ml Ether bei 0°C und 1.29 g **2a** in 10 ml Ether, 6 h Kochen unter Rückfluß. Einengen des Filtrats auf ein Drittel des Volumens und Kristallisieren bei -20°C lieferte 0.70 g (30%, 1. Fraktion). - MS (¹¹B/¹⁰B-Muster): (M - 57)⁺: MZ (% ber., % gef.) = 204 (45.8, 45.2); 205 (100, 100); 206 (13.8, 16.9).

C₁₆H₃₃B₂N (261.1)²² Ber. C 73.62 H 12.74 Gef. C 58.28 H 11.11

(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(di-tert-butylboryl)methylamin: Eine Suspension von 0.87 g **2c** (5.4 mmol) in 10 ml Pentan wurde bei 0°C mit 0.82 g 9-Methoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan versetzt. Nach 24 h Rühren wurde Unlösliches abgetrennt und alles Flüchtige vom Filtrat i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand erwies sich als das reine Diborylamin. Ausb. 1.43 g (96%).

C₁₃H₃₅B₂N (275.1) Ber. C 74.22 H 12.82 N 5.09 Gef. C 73.64 H 11.66 N 4.92

(Di-tert-butylboryl)(diethylboryl)amin: Eine Lösung von 0.42 g Et₂BCl (4.1 mmol) in 15 ml Pentan tropfte man unter Rühren zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von **2a** (0.61 g, 4.1 mmol) in 10 ml Pentan. Bei Raumtemp. wurde 24 h gerührt, danach das Unlösliche abgetrennt und bei 80 Torr alles Flüchtige vom Filtrat entfernt. Zurück blieben 0.75 g *t*Bu₂B-NH-BEt₂ (88%) als blaßgelbes Öl.

C₁₂H₂₉B₂N (209.0) Ber. C 68.96 H 13.99 N 6.70 Gef. C 68.90 H 13.66 N 6.33

(Di-tert-butylboryl)(diethylboryl)methylamin: Wie vorstehend aus 0.52 g Et₂BCl und 0.80 g **2c** in 25 ml Pentan. Ausb. 0.93 g (83%), ölige Flüssigkeit.

C₁₃H₃₁B₂N (223.0) Ber. C 70.01 H 14.01 N 6.28 Gef. C 71.12 H 13.56 N 5.68

Bis(diisopropylboryl)amin: Wie vorstehend aus 0.52 g iPr_2OMe (4.1 mmol) in 10 ml Ether und 0.54 g **2b** (4.5 mmol) in 10 ml Ether. Aufarbeitung nach 2 h Rühren. Hellgelbes Öl, Schmp. 16–17°C; Ausb. 0.81 g (95%).

$C_{12}H_{29}B_2N$ (209.0) Ber. C 68.96 H 13.99 N 6.70 Gef. C 67.94 H 12.99 N 6.36

Bis(diisopropylboryl)methylamin: Wie vorstehend brachte man 1.00 g **2d** (7.5 mmol) mit 0.96 g iPr_2BOMe (7.5 mmol) in insgesamt 40 ml Pentan zur Reaktion. Ausb. 1.25 g (75%), farblose Flüssigkeit.

$C_{13}H_{31}B_2N$ (223.0) Ber. C 70.01 H 14.01 N 6.28 Gef. C 69.43 H 13.68 N 6.47

(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(diisopropylboryl)amin: Dargestellt wie $(iPr_2B)_2NH$ aus 1.19 g **2b** (10 mmol) und 9-Methoxy-9-BBN (1.25 g, 10 mmol) in 35 ml Pentan. Aus dem Filtrat wurden 2.0 g (86%) flüssiges $iPr_2B-NH-9-BBN$ isoliert, aus dem sich bei längerem Stehenlassen langsam $(9-BBN)_2NH^{(6)}$ ausschied.

$C_{14}H_{29}B_2N$ (233.0) Ber. C 72.17 H 12.54 N 6.01 Gef. C 70.89 H 12.05 N 5.85

(9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(diisopropylboryl)methylamin: Darstellung wie vorstehend aus 0.48 g **2d** (3.6 mmol) und 0.55 g 9-Methoxy-9-BBN in 50 ml Pentan. Ausb. 0.77 g (87%), ölige Flüssigkeit.

$C_{15}H_{31}B_2N$ (247.0) Ber. C 72.93 H 12.65 N 5.67 Gef. C 72.18 H 12.14 N 5.63

(Di-tert-butylboryl)(diphenylboryl)amin: In Analogie zur Darstellung von $tBu_2B-NH-BEt_2$ wurden 1.32 g Ph_2BBr (5.4 mmol) in 15 ml Pentan mit 0.80 g **2a** (5.4 mmol) in 20 ml Pentan bei -78°C umgesetzt. Ausb. 1.17 g (71%), wachsartige Konsistenz.

$C_{20}H_{29}B_2N$ (305.1) Ber. C 78.74 H 9.58 N 4.59 Gef. C 74.18 H 8.82 N 4.58

(Di-tert-butylboryl)[fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amin (4): Beim Zutropfen einer Lösung von 2.75 g (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordifluorid⁽²¹⁾ (14.6 mmol) in 15 ml Hexan zu einer gerührten Suspension von 2.13 g **2a** (14.5 mmol) in 15 ml Hexan entstand zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit wieder ein unlösliches Produkt abschied. Nach 1 h bei 60°C wurden 0.70 g Produkte ($\approx 180\%$ „LiF“) abgetrennt. Nach Abdampfen alles Flüchtligen i. Vak. blieben 4.26 g **4** (95%) zurück, die aus kaltem Pentan umgelöst wurden, Schmp. 14–17°C. — MS ($^{11}B/^{10}B$ -Muster): $(M - 15)^+$: MZ (% ber., % gef.) = 293 (5.0, 7.0); 294 (47.0, 45.0); 295 (100, 100); 296 (21.0, 19.0); 297 (2.0, 2.0).

$C_{17}H_{37}B_2FN_2$ (310.1) Ber. C 65.84 H 12.03 N 9.03 Gef. C 66.10 H 12.02 N 8.84

(Di-tert-butylboryl)(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)amin (5): Zu einer Lösung von 0.31 g **2a** (2.1 mmol) in 10 ml Ether tropfte man bei -78°C 0.26 g 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (2.0 mmol), gelöst in 10 ml Pentan. Beim Auftauen entstand bei etwa -20°C ein Niederschlag. Nach 2 h wurde dieser abgetrennt (80 mg LiCl, 94%). Entfernen alles Flüchtligen vom Filtrat lieferte 0.43 g **5** (90%) als blaßgelbes Öl. Dieses zeigte 1H -NMR-spektroskopisch keine Verunreinigungen.

$C_{12}H_{29}B_2N_3$ (237.0) Ber. C 60.81 H 12.33 Gef. C 64.12 H 10.30

(tert-Butylmethoxyboryl)(di-tert-butylboryl)amin: Zu 0.57 g $tBuB(OMe)_2$ ⁽²⁰⁾ (4.4 mmol) in 5 ml Hexan wurden unter Rühren 0.54 g **2a** (3.7 mmol), suspendiert in 5 ml Hexan, getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß filtrierte man das Unlösliche (0.10 g) ab. Vom Filtrat wurde alles Flüchtige bei 10^{-2} Torr entfernt. Das zurückbleibende ölige $tBu_2B-NH-B(OMe)tBu$ wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. — $C_{13}H_{31}B_2NO$ (239.0). — MS $(M - 56)^+$: MZ (% gef., % ber.) = 184 (10.6, 10.8); 183 (100, 100); 182 (46.9, 37.8); 181 (5.7, 20.0).

- ¹⁾ 168. Mitteil.: *F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay und W. Wagner*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **41**, 32 (1986).
- ²⁾ Teil der Dissertation *H. Prigge*, Univ. München 1983.
- ³⁾ ^{3a)} *M. J. S. Dewar und P. M. Maitlis*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 187 (1961). — ^{3b)} *R. J. Wagner und J. L. Bradford*, *Inorg. Chem.* **1**, 99 (1962). — ^{3c)} *S. Lukas*, Dissertation, Univ. München 1962. — ^{3d)} *I. Geisler und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **106**, 1943 (1973). — ^{3e)} *I. Geisler und H. Nöth*, *Chem. Commun. (London)* **1969**, 775. — ^{3f)} *H. Nöth und W. Regnet*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **352**, 1 (1967). — ^{3g)} *H. Nöth und G. Abeler*, *Angew. Chem.* **77**, 506 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 522 (1965). — ^{3h)} *H. Nöth und G. Abeler*, *Chem. Ber.* **101**, 969 (1968). — ³ⁱ⁾ *P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson*, *Inorg. Chem.* **4**, 886 (1965). — ^{3k)} *H. Nöth und H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **16**, 357 (1969).
- ⁴⁾ *H. Fußstetter, R. Kroll und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **110**, 3829 (1977).
- ⁵⁾ Folgende Abkürzungen werden verwendet: 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe.
- ⁶⁾ *R. Köster und G. Seidel*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1837.
- ⁷⁾ *D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher*, *Angew. Chem.* **81**, 398 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 378 (1969).
- ⁸⁾ *M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Single, J. L. Atwood, R. D. Rogers und R. Shakir*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 302 (1983).
- ⁹⁾ *R. R. Fraser, A. Baignée, M. Bresse und K. Hata*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4195 (1982).
- ¹⁰⁾ *J. Goubeau*, *Angew. Chem.* **78**, 565 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 567 (1966).
- ¹¹⁾ Ausführlichere Angaben siehe Lit.²⁾
- ¹²⁾ *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **16**, 618 (1961); *H. Nöth und H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **16**, 357 (1969); *H. Nöth und W. Storch*, *Chem. Ber.* **109**, 884 (1976).
- ¹³⁾ *W. Storch und H. Nöth*, *Angew. Chem.* **88**, 231 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 235 (1976); *W. Storch und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **110**, 1643 (1977).
- ¹⁴⁾ *P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougéard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer*, *Chem. Ber.* **117**, 1089 (1984).
- ¹⁵⁾ *H. Fußstetter, G. Kopietz und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **113**, 728 (1980).
- ¹⁶⁾ *E. C. Ashbey*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4791 (1959); *R. Köster*, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 31 (1958); *H. Nöth und T. Taeger*, *J. Organomet. Chem.* **142**, 281 (1977).
- ¹⁷⁾ *H. Nöth und B. Wrackmeyer*, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- ¹⁸⁾ *G. Gundersen*, Privatmitteilung, 1980.
- ¹⁹⁾ *H. Nöth*, unveröffentlichte Röntgenstrukturuntersuchung, 1983.
- ²⁰⁾ *U. Höbel, H. Nöth und H. Prigge*, *Chem. Ber.* **119**, 325 (1986).
- ²¹⁾ *S. Weber*, Dissertation, Univ. München 1984.
- ²²⁾ Die Verbindung zerfließt beim Einwiegen; daher ist die Einwaage mit erheblichen Fehlern belastet.

[202/85]