

Beiträge zur Chemie des Bors, 176¹⁾**Zur Synthese Bor-funktioneller Diborylamine über (Stannylamino)borane**

Heinrich Nöth*, Peter Otto und Wolfgang Storch*

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

Eingegangen am 20. Februar 1986

Ausgehend von $N(\text{SnMe}_3)_3$ und $N(\text{SnEt}_3)_3$ (**1a, b**) wurde über die bereits bei -70°C gebildeten [Bis(triorganylstannyl)amino]borane **2** eine Reihe von Diborylaminen des Typs $\text{R}_3\text{SnN}(\text{BR}'\text{R}'')_2$ (**3**) dargestellt, die für $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cl, Br}$ sehr labil sind. *B*-Bromhaltige Verbindungen **2** und **3** sind wesentlich instabiler als *B*-Chlor-Derivate. Ersetzt man in **2** oder **3** eine R_3Sn -Gruppe gegen die *tert*-Butylgruppe, dann resultieren die thermisch wesentlich beständigeren *B*-halogenhaltigen Aminoborane **7** bzw. Diborylamine **8**. Dabei steht $t\text{BuN}(\text{BClNMe}_2)_2$ (**8b**) im Gleichgewicht mit einem cyclischen Isomeren **8'b**; im Falle von $t\text{BuN}(\text{BBrNMe}_2)_2$ (**8e**) liegt das Gleichgewicht völlig auf der Seite des Heterocyclus **8'e**. Analoges gilt auch für die Diborylamine $t\text{BuN}(\text{BX}_2)\text{BXNMe}_2$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) (**9b, e**).

Contributions to the Chemistry of Boron, 176¹⁾**The Synthesis of Boron Functional Diborylamines via (Stannylamino)boranes**

Diborylamines of type $\text{R}_3\text{SnN}(\text{BR}'\text{R}'')_2$ (**3**) are readily obtained from $N(\text{SnMe}_3)_3$ or $N(\text{SnEt}_3)_3$ (**1a, b**) and boron halides $\text{R}'\text{R}''\text{BHal}$ via [bis(triorganylstannyl)amino]boranes **2**. The intermediates **2** are formed well below -70°C . Compounds **3** are labile if $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cl}$ or Br . The *B*-bromo compounds **2** and **3** are much less stable than the corresponding *B*-chloro derivatives. Replacement of R_3Sn for the *t*Bu group in **2** and **3** provides access to thermally more stable *B*-haloaminoboranes **7** and diborylamines **8**, respectively. $t\text{BuN}(\text{BClNMe}_2)_2$ (**8b**) is observed only in equilibrium with its cyclic isomer **8'b**. For $t\text{BuN}(\text{BBrNMe}_2)_2$ (**8e**) this equilibrium is fully shifted to the side of the heterocycle **8'e**. The same situation is true also for diborylamines $t\text{BuN}(\text{BX}_2)\text{BXNMe}_2$ ($\text{X} = \text{halogen}$), e. g. **9b, e**.

Zur Synthese von Triborylaminen eignet sich vor allem die Stannazanspaltung. Sie führt nicht nur zu Verbindungen mit Bor-gebundenen Organyl^{2,3)} oder Organylthio-Substituenten⁴⁾, sondern eröffnet auch den Zugang zu den perhalogenierten Triborylaminen $\text{N}(\text{BX}_2)_3$ ^{5,6)}, deren Existenz längere Zeit kontrovers diskutiert wurde^{7–10)}.

Während Halogen-substituierte Diborylamine – von wenigen Ausnahmen abgesehen¹¹⁾ – bereits unterhalb von Raumtemperatur durch BX_3 -Abspaltung in Borazine zerfallen^{6,12)}, ist die kinetisch bedingte thermische Stabilität der perhalogenierten Triborylamine unerwartet hoch^{5,6)}. Es stellte sich daher die Frage, ob Diborylamine durch geeignete funktionelle Gruppen X und Y am Bor kinetisch

stabilisiert werden können. Durch ihre Beantwortung würde man nicht nur Einblicke in die Erhöhung ihrer Stabilität durch sterische und elektronische Faktoren gewinnen, sondern auch zu Verbindungen gelangen, die als Synthone für Heterocyclen-Synthesen von Interesse sind. Über die Synthese, thermische Stabilität, spektroskopische und chemische Eigenschaften derartiger Diborylamine, insbesondere von *B*-funktionellen Diborylaminen und ihren Aminoboran-Vorstufen, berichtet die vorliegende Arbeit.

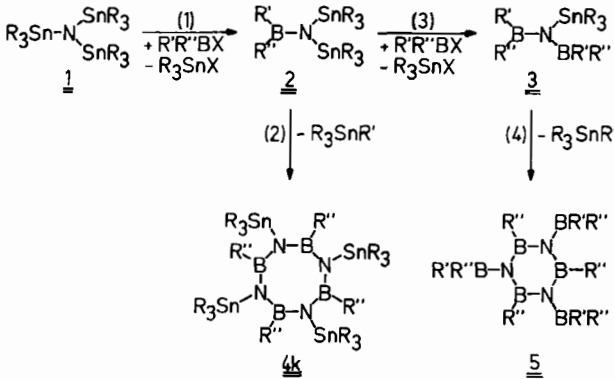
[(Triorganylstannyl)amino]borane

Di- und Triborylamine entstehen bei der Stannazan-Spaltung von Stannylaminen mit Borhalogeniden über die Zwischenstufe von Monoaminoboranen^{3,5}. In guten Ausbeuten erhält man nach dieser Methode gemäß Gl. (1) aus Tris(trialkylstannyl)aminen **1** und Diorganylborhalogeniden die Reihe der [Bis(triorganylstannyl)amino]diorganylborane **2a–g**. Nach ¹¹B-NMR-Untersuchungen erfolgt bereits bei -70°C quantitative Umsetzung. Dabei beeinflussen weder die Substituenten am Zinn ($R = \text{Me}, \text{Et}$)¹³, noch jene am Bor-Atom ($\text{Et}, \text{Bu}, i\text{Pr}, \text{Ph}$) die Reaktionsgeschwindigkeit merklich. Erheblich langsamer reagiert jedoch $\text{Me}_2\text{N}-\text{BCl}_2$. Von den beiden *B*-funktionellen (Distannylamino)boranen **2h** und **2k** ließ sich nur die Chlor-Verbindung **2h** unzersetzt isolieren, während sich $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-\text{B}(\text{Br})-\text{NMe}_2$ (**2k**) bereits in Lösung bei Raumtemperatur quantitativ nach Gl. (2) unter Abspaltung von Me_3SnBr in das Tetrazatetaborocan $(\text{Me}_2\text{NBNSnMe}_3)_4$ (**4k**) zersetzt. Instabil sind auch die bei -70°C darstellbaren Aminodihalogenborane $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-\text{BX}_2$ **2i, l**. In Lösung spalten sie oberhalb von -30°C weiteres Me_3SnX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ab; aus dem anfallenden Produkt ließ sich aber keine definierte Verbindung (z. B. durch Sublimation bis 200°C) abtrennen¹⁴.

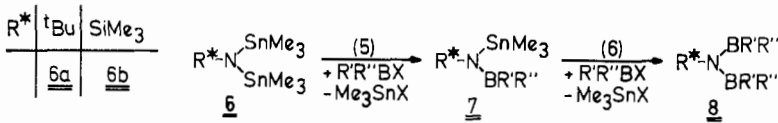
Im Gegensatz dazu erhält man durch Stannazan-Spaltung nach Gl. (5) praktisch quantitativ die [*tert*-Butyl(trimethylstannyl)amino]halogenborane **7a, b** und **7d**. Während sich **7a** unzersetzt destillieren läßt, zerfällt **7d** bei Raumtemperatur langsam in das Borazin (*t*BuNBBr)₃. In seiner thermischen Stabilität übertrifft **7b** das Dichlorboran **7a**; nach NMR-Daten zersetzt sich **7b** erst oberhalb von 150°C . Somit sinkt die Stabilität von [(Trimethylstannyl)amino]-halogenboranen mit steigender Anzahl von R_3Sn -Gruppen und schwächerer Bor-Halogen-Bindung sowie mit steigender Anzahl von Halogenatomen im Molekül. Dies legt nahe, daß der Me_3SnX -Abspaltung ein Adduktionsschritt vorgelagert ist, wie er bereits früher für die Bildung von Borazinen bzw. Azaborocanen bei der Stannazanspaltung formuliert wurde¹⁵.

Diboryl(trimethylstannyl)- und Diboryl-*tert*-butylamine

Die Stannylamine **1** und **6** unterliegen über die Stufe der (Stannylamino)borane **2** und **7** hinweg einer weiteren Stannazanspaltung durch Borhalogenide. Mit Diorganylborhalogeniden erhält man dabei glatt nach Gl. (1) und (3) die Bis(diorganylboryl)(trimethylstannyl)amine **3a** und **3c**. Wie bereits früher gezeigt¹², kondensieren die aus **1a** und 2 mol Alkylbordiorganiden bzw. Bortrihalogeniden unterhalb -20°C erzeugten Diborylamine $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{BR}'\text{R}'')_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{BR}'_2)_2$ ab



R	Me	Et										
	<u>1a</u>	<u>1b</u>										
R	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Et	Me	Me	Me	Me	
R'	Et	iPr	Bu	Ph	Me	Et	iPr	Cl	Cl	Br	Br	
R''	Et	iPr	Bu	Ph	Me	Et	iPr	NMe ₂	Cl	NMe ₂	Br	
	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>	<u>2g</u>	<u>2h</u>	<u>2i</u>	<u>2k</u>	<u>2l</u>	
	<u>3a</u>	-	<u>3c</u>	-	-	-	-	<u>3h</u>	<u>3i</u>	<u>3k</u>	-	
								<u>3h</u>	<u>3i</u>	<u>3k</u>	<u>4k</u>	

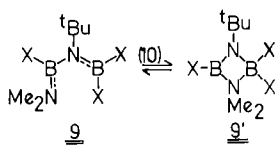
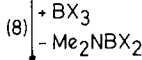
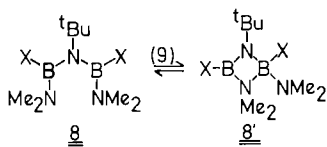
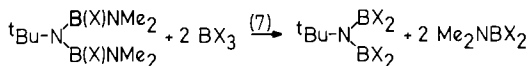


R*	tBu	SiMe ₃								
	<u>6a</u>	<u>6b</u>								
R'	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	SiMe ₃	tBu	SiMe ₃
R''	Cl	Cl	Cl	Br	Br	Br	Br	Cl	Cl	Cl
	Cl	NMe ₂	iPr	Br	NMe ₂	Me	Et	iPr	NEt ₂	NMe ₂
	<u>7a</u>	<u>7b</u>	-	<u>7d</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>8a</u>	<u>8b</u>	<u>8c</u>	<u>8d</u>	<u>8e</u>	<u>8f</u>	<u>8g</u>	<u>8h</u>	<u>8i</u>	<u>8k</u>

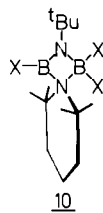
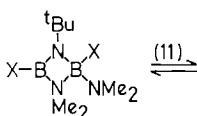
0°C unter Abspaltung von Me₃SnR' nach Gl. (4) zu borylierten Borazinen **5** bzw. polymeren Produkten. Mit den weniger reaktiven (Dimethylamino)bordihalogeniden erhält man im Falle von Me₂N-BCl₂ über das Aminoboran **2h** das Diborylamin **3h**, das sich erst oberhalb von 150°C zersetzt. Im Gegensatz dazu läßt sich Me₃SnN(BBrNMe₂)₂ (**3k**) nicht isolieren. Damit übertreffen auch bei den Bis(halogenboryl)(trimethylstannyl)aminen die Brom-Derivate die analogen Chlor-Verbindungen erheblich an Reaktivität. Die höhere kinetische Stabilität der letzteren geht, wie bei den (Me₃Sn)₂N-BR'R''-Verbindungen (R' = Halogen), auf die größere Bindungsstärke der BCl- im Vergleich zur BBR-Bindung zurück.

Im Gegensatz zu den *B*-Halogendiborylaminen vom Typ **3** eröffnet die zweifache Stannazan-Spaltung an *t*BuN(SnMe₃)₂ (**6a**) einen einfachen Zugang zu vergleichsweise stabilen *B*-funktionellen Diborylaminen vom Typ **8**. Während, wie bereits ausgeführt, die Stannazan-Spaltung nach Gl. (5) bereits bei tiefen Temperaturen erfolgt, benötigt der 2. Schritt gemäß Gl. (6) meist Raumtemperatur. Um **8b** zu erhalten, ist sogar längeres Erhitzen unter Rückfluß in Methylenchlorid erforderlich. Die perhalogenierten Diborylamine **8a** und **8d** sind nach Gl. (5) und (6) leicht zugänglich.

Diese Verbindungen müßten auch durch Me₂N/Halogen-Austausch, d. h. durch Umsetzung von BCl₃ bzw. BBr₃ mit den Bis[(dimethylamino)halogenboryl]aminen **8b** bzw. **8e** gemäß Gl. (7) zugänglich sein. Es wird aber, auch bei BX₃-Überschuß, nur eine der beiden Dimethylaminogruppen nach Gl. (8) substituiert. Grund für dieses unerwartete Verhalten ist die intramolekulare BN-Koordination der offenkettigen Verbindungen **9b** bzw. **9e** zu den Isomeren **9'b** und **9'e**. Das Gleichgewicht der Reaktion (10) liegt für X = Br bei Raumtemperatur vollständig auf der Seite des Heterocyclus **9'e**; dementsprechend steht überschüssigem BBr₃ keine unkoordinierte Aminogruppe für einen Me₂N/Br-Austausch zur Verfügung. Aber auch in der nichtcyclischen Form **9b** entzieht sich die Dimethylaminogruppe dem Me₂N/Cl-Austausch, da sie Teil eines sehr starken BN- π -Bindungs-Systems ist. Sowohl aus elektronischen, zusätzlich aber auch aus sterischen Gründen ist sie



X	Cl	Br
	<u>8b</u>	<u>8e</u>
	<u>8b</u>	<u>8e</u>
	<u>9b</u>	<u>9e</u>
	<u>9b</u>	<u>9e</u>



(X = Cl, Br)

daher gegenüber BCl_3 nicht mehr basisch genug, um den Substituentenaustausch zu ermöglichen¹⁶.

Intramolekulare Cyclisierungsgleichgewichte

Die zur Erklärung des Me_2N /Halogen-Austausches dienenden Gleichgewichte (9) und (10) wurden semiquantitativ ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Gleichgewichtskonstanten sind, wie nicht anders zu erwarten, vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig.

Bei 28°C liegen in CDCl_3 -Lösung 23% **8b** neben 77% **8'b** ($K = 0.32$) vor; bei -60°C verschiebt sich das Gleichgewicht weitgehend ($K < 0.01$) auf die Seite des cyclisch intramolekularen Addukts **8'b**. In C_6D_6 findet man bei 28°C 45% **8b** neben 55% **8'b** ($K = 0.82$), d. h. in einem unpolaren Lösungsmittel ist die Bildung der weniger polaren Verbindung begünstigt. Nach ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen in 3.2 M Lösung in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ liegen sogar 85% **8b** vor.

Das Gleichgewicht (10) liegt für **9b** bei 28°C in CDCl_3 mit $K = 0.67$ überraschenderweise stärker auf der Seite des nichtcyclischen Isomeren **9b** (60%) als bei **8b**, überraschend deshalb, weil die Cl_2B -Gruppierung von **9b** eine stärkere Akzeptorfunktion ausüben sollte als die $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}$ -Gruppe von **8b**. Bei -60°C dominiert **9'b** mit 70%; K beträgt nun 0.43. Die Gleichgewichtskonstanten belegen, daß die intramolekulare Cyclisierung nur sehr schwach exotherm sein kann. Im Gegensatz zu den chlorhaltigen Verbindungen **8b** und **9b** liegen die bromierten Diborylamine **8e** und **9e** bereits bei Raumtemperatur nur in den cyclischen Formen **8'e** und **9'e** vor, und selbst bei 80°C beobachtet man ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch noch kein Aufbrechen der BN-Bindung zwischen den tetrakoordinierten Atomen. Dies ist eine Folge der im Vergleich zur BCl - stärker aciden BBr -Gruppe. Das größere Br-Atom erzwingt eine stärkere Verdrillung um die BN-Bindungsachse in **8e** und **9e**. Dies führt zugleich zu einer schwächeren BN- π -Wechselwirkung. Dem begegnet das Bor-Atom bevorzugt durch intramolekulare Adduktbildung zu **8'e** bzw. **9'e**. Damit schließen sich die Diborylamine **8b,e** und **9b,e** den (Tetramethylpiperidino)diborylaminen **10** an, die bisher nur als cyclische Isomere beobachtet wurden¹⁷.

Belegt wird der sterische Einfluß der Substituenten an Bor- und Stickstoff-Atomen auf die Struktur der Diborylamine durch die Verbindungen **8b** und **8k**. In **8k** ist die *tert*-Butylgruppe am zentralen Stickstoff durch die Me_3Si -Gruppe ersetzt. Man findet im Gegensatz zu **8b** in Lösung nur die offenkettige Verbindung, eine Folge des geringeren sterischen Effekts der Me_3Si -Gruppe. Sind an den Bor-Atomen statt Me_2N - Diethylamino-Gruppen gebunden, wird nur das Isomere **8i** gebildet. Hier stört der Raumanpruch der Ethylgruppen die intramolekulare Koordination.

Die Bildung intramolekular koordinierter Diborylamine vom Typ **9** bzw. **10** steht mit der stark Lewis-aciden BHal_2 -Gruppierung in Einklang. Im Falle von **10** ($X = \text{Cl}$) liegt bei Raumtemperatur ein cyclisches Diborylamin vor; dies führen wir auf den speziellen Effekt der Tetramethylpiperidino-Gruppe zurück, da sich aus sterischen Gründen die NC_2 -Ebene dieses Amino-Substituenten einer orthogonalen Einstellung zur XBN_2 -Ebene nähert und ihr N-Atom nicht mehr zur BN-

π -Bindung mit dem Bor-Atom herangezogen werden kann. Ein Verdrillen der X_2BNtBu -Gruppe um $\approx 90^\circ$ gegen die $tmp(X)B$ -Gruppe verbieten andererseits die sterischen Gegebenheiten. Die günstigsten räumlichen Verhältnisse liegen im cyclischen Isomeren **10** vor. Wenn an die Stelle der tmp - eine Me_2N -Gruppe tritt, dann spielen sterische Faktoren eine geringere Rolle; daher wird energetisch das nichtcyclische Isomere **9b** mit zwei nicht konjugierten BN - π -Bindungen im Vergleich mit dem cyclischen Isomeren konkurrenzfähig.

Kernresonanzspektren

In Tab. 1 und 2 finden sich die NMR-spektroskopischen Daten der Amino-borane **2** und **7** sowie der Diborylamine **4**, **8** und **9**. Sie stehen in Einklang mit den aufgeführten Konstitutionen. Die N -stannylierten Aminoborane **2a–g** entsprechen mit ihren 1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{14}N -chemischen Verschiebungen der bekannten Verbindung $(Me_3Sn)_2N-BMe_2$ ^{3,18}. Der Ersatz der Me_3Sn - gegen eine Et_3Sn -Gruppe wirkt sich auf die Abschirmung des Bors nicht aus, führt jedoch zu einer 14–17 ppm betragenden Verschiebung zu höherem Feld in den ^{119}Sn -Spektren, die wir auf den +I-Effekt der Me -Gruppe zurückführen. Die bessere Abschirmung des Bor-Kerns in der B -Phenyl-Verbindung **2d** geht auf den mesomeren Effekt dieser Gruppe zurück; $\delta^{14}N$ bleibt dabei nahezu unbeeinflusst.

Erwartungsgemäß bringt die Einführung von Me_2N -Gruppen (**2h, k**) eine beträchtliche Verschiebung der ^{11}B -Kernresonanz zu höherem Feld im Vergleich mit den (Dialkylboryl)stannylaminen mit sich. Die δ -Werte entsprechen Bis(amino)borhalogeniden¹⁹. Dementsprechend ist auch der Stickstoff-Kern besser abgeschirmt. Allerdings wird nur ein einziges Signal für **2h** beobachtet, obwohl zwei magnetisch verschiedene N -Atome vorliegen. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen auf ungehinderte Rotation um die BN -Bindungen bei Raumtemperatur hin, da keine Aufspaltung der Signale für die Methylgruppen des Me_2N -Substituenten registriert wird. Der Ersatz von Cl gegen Br beim Übergang von **7a** zu **7d** ($Me_3Sn(tBu)N-BX_2$ -Verbindungen) bringt die erwartete, durch den paramagnetischen Effekt des Broms bewirkte Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals zu höherem Feld, während die Substitution eines Chlor-Atoms in **7a** gegen die Me_2N -Gruppe (**7b**) $\delta^{11}B$ nicht beeinflusst. An der beachtlichen Hochfeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals (nur eines statt zwei Signale bei **7b**) erkennt man aber den Übergang vom Monoaminoboran zum Bis(amino)boran-System²⁰. Die ^{119}Sn -Resonanz sowie die ^{13}C -Resonanz des C -Atoms der CMe_3 -Gruppe werden durch die Halogensubstitution nicht gleichsinnig verändert. Relativ zu den Bis(triorganylstannyl)aminen vom Typ **2** sind die ^{119}Sn -Kerne in **7** aber deutlich weniger abgeschirmt, in Übereinstimmung mit dem erheblichen Abschirmungsverlust am N -Kern.

Für die geminale Sn/Sn -Kopplung $^2J(^{119}Sn^{117}Sn)$ der (Distannylamino)borane **2a–c, g** und **h** findet man Werte zwischen 20 und 60 Hz, die denen der bereits früher diskutierten Verbindungen entsprechen¹⁸. Substitution der Me - gegen die Et -Gruppen an den Zinnatomen in **2g** führt zu einem kleineren Wert für die Kopplungskonstante. Wir werten dies als weiteren Hinweis auf die Abhängigkeit der geminalen Sn/Sn -Kopplung vom $SnNSn$ -Winkel. Die Einführung der Ethyl-Gruppen erzwingt aus sterischen Gründen eine Aufweitung dieses Bindungswin-

kels und führt damit zu der bekannten Verkleinerung des Wertes von $2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})^{18}$.

Die Einführung einer zweiten Borylgruppe in Aminoboranen führt zu Diborylaminen des Typs **3** und **8**. Dies bewirkt, wie bereits früher gezeigt¹⁵⁾, Abschir-

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Aminoborane und Diborylamine (CH_2Cl_2 -Lösungen (50:50), Standards: $\delta^1\text{H}$: iTMS, $\delta^{11}\text{B}$: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\delta^{14}\text{N}$: gesättigte wäßrige NaNO_3 -Lösung)

Verbindung	Nr.	B-R	$\delta^1\text{H}$ (ppm) NMe ₂	NMe ₃	SnR ₃	$2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{H})$ (Hz)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)
Et ₂ B-N(SnMe ₃) ₂	<u>2a</u>	0.9 ^{a)}	-	-	0.21	54	54.7	230	-279	200
iPr ₂ B-N(SnMe ₃) ₂	<u>2b</u>	1.1 ^{a)}	-	-	0.32	55	55.0	320	-285	270
nBu ₂ B-N(SnMe ₃) ₂	<u>2c</u>	0.9-1.4 ^{a)}	-	-	0.24	55	55.0	430	-284	400
Ph ₂ B-N(SnMe ₃) ₂	<u>2d</u>	7.24 ^{b)}	-	-	0.15	55	50.7	580	-281	550
Me ₂ B-N(SnEt ₃) ₂	<u>2e</u>	0.40	-	-	1.0 ^{a)}	-	54.2	230	-291	300
Et ₂ B-N(SnEt ₃) ₂	<u>2f</u>	0.90	-	-	1.0 ^{a)}	-	55.0	400	-296	420
iPr ₂ B-N(SnEt ₃) ₂	<u>2g</u>	0.90	-	-	1.0 ^{a)}	-	54.7	440	-299	500
Me ₂ N(Cl)B-N(SnMe ₃) ₂	<u>2h</u>	-	2.63	-	0.24	56	30.4	170	-335	700
Me ₂ N(Br)B-N(SnMe ₃) ₂	<u>2k</u> e)	-	2.73	-	0.31	54	28.3	230	-	-
[Me ₂ NB=NSnMe ₃] ₄	<u>4k</u>	-	2.67	-	0.31 0.30	54 54	27.2	620	-	-
(Et ₂ B) ₂ NSnMe ₃	<u>3a</u>	0.90 ^{a)}	-	-	0.19	56	59.8	270	-233	350
(Bu ₂ B) ₂ NSnMe ₃ (b) (A) (F)	<u>3c</u>	0.94-1.38 ^{a)}	-	-	0.24	54	60.0	710	-227	380
[Me ₂ N(Cl)B]NSnMe ₃	<u>3h</u>	-	2.58	-	0.36	57	28.9	160	-297(A) -330(B)	300 700
(Cl ₂ B) ₂ NSnMe ₃	<u>3i</u> e)	-	-	-	0.43	60	37.6	220	-	-
Cl ₂ BN(^t Bu)SnMe ₃	<u>7a</u>	-	-	1.26	0.37	56	30.1	150	-236	400
Me ₂ N(Cl)BN(^t Bu)SnMe ₃	<u>7b</u>	-	2.76	1.26	0.26	53	30.2	150	-306	650
iPr(Cl)BN(^t Bu)SnMe ₃	<u>7c</u> e)	0.89-0.92	-	1.35	0.46	56	43.9	175	-	-
Br ₂ BN(^t Bu)SnMe ₃	<u>7d</u> e)	-	-	1.46	0.63	56	22.2	180	-	-
iPr(Cl)BN(SiMe ₃) ₂ SnMe ₃	<u>7h</u> e)	1.01-1.08	-	0.15(SiMe)	0.38	56	45.7	195	-	-
(Cl ₂ B) ₂ N ^t Bu (b) (A)	<u>8a</u>	-	-	1.54	-	-	38.4	100	-225	340
[Me ₂ N(Cl)B] ₂ N ^t Bu (b) (A)	<u>8b</u>	-	2.73	1.36	-	-	29.5	150	-290(A) -320(B)	- d)
(A) (B) (C) (D) Cl-B-N ^t Bu (E)Me ₂ (D)	<u>B'b</u>	-	2.68 2.59 2.38 2.32	1.24 1.39 ^{f)}	-	-	23.9A 7.61B	140 50	-262(C) -310(D) -350(E)	- d)
[iPr(Cl)B] ₂ N ^t Bu	<u>8c</u>	1.10 1.03	-	1.43	-	-	49.3	280	-230	320
(Br ₂ B) ₂ N ^t Bu	<u>8d</u>	-	-	1.53	-	-	37.6	230	-221	410
(C) (B) (A) (D) (E) Br-B-N ^t Bu (A) (D) (E)Me ₂	<u>8'e</u>	-	2.79	1.37	-	-	23.7(A) 1.3(B)	190 100	-253(C) -350(D)	280 650
[Me(Br)B] ₂ N ^t Bu	<u>8f</u>	1.18	-	1.43	-	-	47.1	250	-212	400
[Et(Br)B] ₂ N ^t Bu	<u>8g</u>	1.06 ^{a)}	-	1.20	-	-	47.4	230	-220	440
[iPr(Cl)B] ₂ NSiMe ₃	<u>8h</u>	1.03/0.97	-	-	0.18 (SiMe)	-	52.2	260	-239	290
[Et ₂ N(Cl)B] ₂ N ^t Bu	<u>8i</u>	-	3.25Q(NEt) 1.06	1.42	-	-	29.4	155	-261	350
[Me ₂ N(Cl)B] ₂ NSiMe ₃	<u>8k</u>	-	2.67	0.30(SiMe)	-	-	29.5	180	-294	430
Me ₂ N(Cl)BN(^t Bu)BCl ₂	<u>9b</u>	-	2.88 2.77	1.46	-	-	30.9	170	-292	550

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Nr.	B-R	$\delta^1\text{H}$ (ppm) NMe ₂	NMe ₃	SnR ₃	$J_{\text{N}}^{11\text{B}}$ (Hz)	$\delta^{11\text{B}}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\delta^{14\text{N}}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)
	9 ^b	-	2.62 ^{c)}	1.36	-	-	27.5 (A) 7.5 (B)	150 50	-350(C) -217(D)	750 290
	9 ^e	-	2.71	1.40	-	-	26.4 (A) 0.7 (B)	120 30	-350(C) -209(D)	720 350
(tBuN ⁺ Bu) ₃	-	-	-	1.52	-	-	22.5	240	-236	550
Me ₂ BN(SnMe ₃) ₂	0.30	-	-	-	0.26	55	53.4	230	-272	230
(Me ₂ B) ₂ NSnMe ₃	0.46	-	-	-	0.33	54	58.4	180	-222	250
Cl ₂ BNMe ₂	-	-	2.93	-	-	-	30.3	-	-297	-
ClB(NMe ₂) ₂	-	-	2.75	-	-	-	27.6	170	-337	600
(Cl ₂ B) ₂ NSiMe ₃	-	-	-	-	0.26	-	39.2	240	-242	280

a) Breit. — b) B-Ph. — c) Verbrückende NMe₂-Gruppe. — d) Signale nicht getrennt. — e) Zersetzung. — f) Lösungsmittel [D₈]Toluol.

mungsverluste der ¹¹B- und ¹⁴N-Kerne. Grund dafür ist, daß das freie Elektronenpaar am zentralen N-Atom nun für π -Bindungen zu zwei Bor-Atomen beansprucht wird. Zusätzliche Dimethylamino-Gruppen (**3h**, **k**, **8b**, **e**) verschieben das ¹¹B-NMR-Signal in den Bereich der Aminobordihalogenide. Die Trimethylstannyl-Gruppe hat etwa denselben Einfluß auf $\delta^{11\text{B}}$ wie die *tert*-Butylgruppe (vergleiche **3i** mit **8a** oder **3h** mit **8b**). Beobachtbar werden nun aber zwei ¹⁴N-NMR-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1, wobei das des zentralen N-Kerns (Signal A) um ≈ 30 ppm bei tieferem Feld liegt als das der Me₂N-Gruppe. Die Abschirmung der ¹⁴N-Kerne der Me₂N-Gruppe entspricht in **8a** jener von Cl₂B-NMe₂, in **8e** jener von Br₂B-NMe₂²⁰. Dies kann man als Hinweis darauf werten, daß die *t*BuN-Gruppe zwar einen sp²-hybridisierten Stickstoff enthält, daß aber die elektronische Absättigung des Bors in diesen Verbindungen bevorzugt durch die Me₂N-Gruppe erfolgt. Jedoch führt dies noch nicht zu einem Einfrieren der Rotation um diese BN-Bindung, wie die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten belegen.

Wie bereits erwähnt, stehen die Diborylamine **8b**, **e** mit ihren cyclischen Isomeren im Gleichgewicht. Dementsprechend weist das ¹¹B-NMR-Spektrum drei Signale, eines davon im Bereich des tetrakoordinierten Bors auf, während im ¹⁴N-NMR-Spektrum drei Signalgruppen erkennbar sind. Dem mittleren Signal mit großer Halbhöhenbreite ordnen wir die nichtkoordinierten Me₂N-Stickstoffe von **8b** und **8'b** zu. Vergleichende ¹³C-NMR-Messungen bei 150 bzw. -78 °C erlauben eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen MeN-Gruppierungen (vgl. Tab. 2). Für **8'b** sind zwei ¹¹B- und drei ¹⁴N-NMR-Signale zu erwarten. Die Zuordnung (siehe Tab. 1) basiert darauf, daß eine Me₂N-Gruppe an ein tetrakoordiniertes Bor-Atom gebunden ist und daher nicht zur π -Rückbindung beansprucht wird. Das Signal $\delta^{14\text{N}} = -310$ ordnen wir dieser Gruppe zu, die daher wahrscheinlich ein sp³-hybridisiertes N-Atom enthält. Tetrakoordinierter Stickstoff ist durch eine

hohe Abschirmung gekennzeichnet¹⁹⁾; somit kommt diesem das Signal $\delta^{14}\text{N} = -350$ zu. Das verbleibende Signal $\delta^{14}\text{N} = -262$ ist der ringgebundenen *t*Bu-Gruppe zuzuordnen. Relativ zum nichtcyclischen Isomeren **8b** erfährt der ¹⁴N-Kern dieser Gruppe einen beachtlichen Abschirmungsverlust ($\Delta^{14}\text{N}$ 32 ppm), der mit einer starken BN- π -Wechselwirkung zum dreifach koordinierten Ringbor-Atom erklärbar ist.

Während ¹¹B- und ¹⁴N-Kernresonanzdaten sowohl für **8b/8'b** als auch für **9b**, **9'b** die Gleichgewichte (9) und (10) belegen, findet man in den ¹H- und ¹³C-NMR-

Tab. 2. ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten der Aminoborane und Diborylamine (C₆D₆- bzw. CDCl₃-Lösungen (50:50), Standards: ¹³C: eTMS, ¹¹⁹Sn: eTMS)

Verb.- Nr.	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)			NMe ₃	NC(CH ₃) ₂	Sn-C	SnC-CH ₃	¹ J(¹¹⁹ Sn, ¹³ C) (Hz)	² J(¹¹⁹ Sn, ¹³ C) (Hz)	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)	h _{1/2} (Hz)	² J(¹¹⁹ Sn, ¹¹⁷ Sn) (Hz)
	B-C	B-C-CH ₃	N(CH ₃) ₂									
<u>2a</u>	18.2	10.6	-	-	-	-1.82	-	358	-	44.5	25	42
<u>2b</u>	28.5	20.2	-	-	-	-2.04	-	376	-	41.4	30	43
<u>2c</u>	26.3	29.57 26.73 14.55	-	-	-	1.73	-	374	-	43.9	25	43
<u>2d</u>	-	127.25 128.18 133.42	-	-	-	-1.87	-	380	-	60.9	55	-
<u>2e</u>	12.4	-	-	-	-	7.08	10.51	364	22	39.0	25	-
<u>2f</u>	18.6	10.8	-	-	-	7.21	10.50	364	21	35.9	30	-
<u>2g</u>	28.9	20.59	-	-	-	7.31	10.64	364	21	33.7	20	24
<u>2h</u>	-	-	39.77	-	-	-2.94	-	386	-	59.8	35	53
<u>2k</u> b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61.2	55	-
<u>3a</u>	18.4	9.64	-	-	-	-3.64	-	369	-	13.1	35	-
<u>3c</u>	26.7	28.54	-	-	-	-3.07	-	368	-	14.5	45	-
<u>3h</u>	-	-	39.22	-	-	-2.2	-	396	-	62.5	60	-
<u>3i</u> b)	-	-	-	-	-	-1.03	-	387	-	-	-	-
<u>7a</u>	-	-	-	56.84	33.90	2.45	-	408	-	66.0	45	-
<u>7b</u>	-	-	39.34	56.87	33.85	-2.80	-	386	-	41.9	50	-
<u>7c</u> b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.8	40	-
<u>7d</u> b)	-	-	-	58.23	33.10	3.60	-	394	-	65.3	63	-
<u>8a</u>	-	-	-	50.33	30.20	-	-	-	-	-	-	-
<u>8b</u>	-	-	39.92	54.13	32.40	-	-	-	-	-	-	-
<u>8'b</u>	-	-	39.25 43.07 a)	49.00	31.91	-	-	-	-	-	-	-
<u>8c</u>	23.5	19.07	-	54.93	31.66	-	-	-	-	-	-	-
<u>8d</u>	-	-	-	59.10	31.40	-	-	-	-	-	-	-
<u>8'e</u>	-	-	45.1 39.5	50.35	32.53	-	-	-	-	-	-	-
<u>8f</u>	11.3	-	-	56.73	30.95	-	-	-	-	-	-	-
<u>8g</u>	21.8	-	10.07	56.84	31.50	-	-	-	-	-	-	-
<u>8h</u>	24.2	18.87	-	1.78(SiC)	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>8i</u>	-	-	42.73 14.67(N-C-C)	54.34	33.04	-	-	-	-	-	-	-
<u>8k</u>	-	-	39.34	2.97(SiC)	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>9b</u>	-	-	38.63 38.43	56.14	30.55	-	-	-	-	-	-	-
<u>9'b</u>	-	-	40.97 a)	51.93	30.39	-	-	-	-	-	-	-
<u>9'e</u>	-	-	43.24 a)	52.86	30.54	-	-	-	-	-	-	-
c)	12.7	-	-	-	-	-2.34	-	375	-	47.5	30	35

a) Verbrückende NMe₂. — b) Zersetzung bei Raumtemperatur. — c) Me₂BN(SnMe₃)₂.

Spektren weniger Signale für **8'b** als unter dieser Voraussetzung zu erwarten wären; hinzu kommt, daß das tetrakoordinierte Bor-Atom chiral ist. Für die Dimethylamino-Gruppen in **8'b** sind insgesamt drei ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen zu erwarten, wobei freie Rotation der exocyclischen Dimethylamino-Gruppe vorausgesetzt ist. Tatsächlich beobachtet man aber nur zwei in CH_2Cl_2 - bzw. CDCl_3 -Lösung. Dies und die Signalbreite der brückenständigen Me_2N -Gruppen legen fluktuierendes Verhalten von **8'b** im Sinne von Gl. (11) nahe. Im Gegensatz dazu ist die Konstitution von **9b** und **9'b** eindeutig. In **9b** liegt gehinderte Rotation um die BN-Bindung der Me_2N -Gruppe vor, da jeweils zwei intensitätsgleiche Signale für magnetisch verschiedene Methylgruppen auftreten. Die entsprechenden Signale für **9'b** sind im Gegensatz zu **8'b** scharf, d. h. im Bereich der NMR-Zeitskala fluktuiert **9'b** nicht.

Wie bereits erwähnt, liegt das Gleichgewicht (9) für **8e/8'e** völlig auf der Seite des cyclischen Isomeren. Für letzteres beobachtet man zwar zwei ^{13}C -NMR-Signale (statt 3), aber nur ein einziges ^1H -NMR-Signal, das relativ breit ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, und der *BASF Aktiengesellschaft* für Förderung unserer Arbeiten. Frau G. Hanatschek, Frau D. Ewald, Frau G. Eichin, Frau U. Stara, Frau C. Moser und Herrn K. Schönauer sind wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren und die Elementaranalysen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit entweder in einer Hochvakuumapparatur oder unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet. Die Bortrihalogenide standen als Handelsprodukte zur Verfügung. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: MeBBBr_2^{21} , $\text{Me}_2\text{BBBr}_2^{22}$, $\text{Et}_2\text{BCl}^{23}$, $\text{Et}_2\text{BBR}^{23}$, $i\text{Pr}_2\text{BCl}_2^{24}$, $i\text{Pr}_2\text{BCl}^{24}$, $\text{Bu}_2\text{BCl}^{25}$, $\text{Ph}_2\text{BBR}^{26}$, $\text{Me}_2\text{NBCl}_2^{27}$, $\text{Me}_2\text{NBBR}_2^{27}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SnMe}_3)_2^{29}$, $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (**1a**) und $\text{N}(\text{SnEt}_3)_3$ (**1b**) erhielt man aus Me_3SnCl bzw. Et_3SnCl und NaNH_2 nach einem modifizierten Verfahren²⁸. $t\text{BuN}(\text{SnMe}_3)_2$ (**6a**) wurde aus Me_3SnCl und $t\text{BuNHLi}$ dargestellt¹⁵. Reaktionsabläufe sowie insbesondere die Schritte bei der Aufarbeitung wurden ^{11}B -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Für spektroskopische Untersuchungen standen zur Verfügung: Varian EM 360, Jeol FX 90 für ^1H -NMR-Spektren, für alle anderen Kerne Varian FT 80, Jeol FX 90 sowie Bruker WP 200. — Massenspektren: Varian CH 7. — Elementaranalysen: Mikrochemisches Laboratorium des Instituts.

(*Diethylboryl*)bis(*trimethylstannyl*)amin (**2a**): 5.0 ml $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (**1a**), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , versetzte man unter Rühren bei -50°C tropfenweise mit 2.0 ml Et_2BCl (16.7 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Danach wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und alles Flüchtige zwischen 100 und 0.1 Torr in eine auf -78°C gekühlte Vorlage kondensiert. Aus dem Rückstand destillierten über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen bei $83^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr 4.6 g **2a** (68%) als klare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Analog zu dieser Vorschrift wurden die in Tab. 3 aufgeführten Aminoborane und Diborylamine erhalten. In Tab. 4 sind die analytischen Daten zusammengefaßt.

tert-Butyl[chlor(dimethylamino)boryl](dichlorboryl)amin (**9b**): 2.11 g $t\text{BuN}(\text{BCINMe}_2)_2$ (8.30 mmol), gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 , wurden unter Rühren innerhalb 1 h bei -78°C mit 3.7 ml einer 2.24 M Lösung von BCl_3 (8.30 mmol) in CH_2Cl_2 versetzt. Danach wurde in 0.5 h

Tab. 3. Daten zur Darstellung der Aminoborane vom Typ 2, 3 und 7 sowie der Diborylamine vom Typ 4 und 8

Verbindung	Stannyl- amin g (mmol)	Borhalo- genid g (mmol)	Solvens ml t (h) T (°C)	a Sdp. (°C/Torr) b Schmp. (°C)	Ausb. g (%)
(Diisopropylboryl)bis(trimethylstannyl)amin (2b)	1a 8.1 (16.0)	<i>i</i> Pr ₂ BCl 2.1 (16.0)	10 + 5 0.5 -40	a 83/10 ⁻¹	4.6 (68)
(Dibutylboryl)bis(trimethylstannyl)amin (2c)	1a 10.5 (20.9)	Bu ₂ BCl 2.8 (20.9)	10 + 10 1.5 -40	a 82/10 ⁻¹	9.3 (98)
(Diphenylboryl)bis(trimethylstannyl)amin (2d)	1a 9.5 (18.8)	Ph ₂ BBr 4.6 (18.8)	10 + 10 1.0 -78	b 115	9.4 (97)
(Dimethylboryl)bis(triethylstannyl)amin (2e)	1b 7.0 (11.1)	Me ₂ BBr 1.4 (11.1)	10 + 10 1.0 -78	a 110/10 ⁻¹	4.7 (92)
(Diethylboryl)bis(triethylstannyl)amin (2f)	1b 7.0 (11.1)	Et ₂ BCl 1.2 (11.1)	10 + 10 1.0 -78	a 120/10 ⁻¹	5.3 (97)
(Diisopropylboryl)bis(triethylstannyl)amin (2g)	1b 7.0 (11.1)	<i>i</i> Pr ₂ BCl 1.5 (11.1)	10 + 10 1.0 -78	a 124/10 ⁻¹	5.2 (89)
[Chlor(dimethylamino)boryl]bis(trimethylstannyl)amin (2h)	1a 5.8 (11.5)	Me ₂ NBCl ₂ 1.44 (11.5)	10 + 20 0.5 -40	a 71/10 ⁻¹	4.7 (95)
[Brom(dimethylamino)boryl]bis(trimethylstannyl)amin (2k)	1a 9.2 (18.1)	Me ₂ NBBr ₂ 3.9 (18.1)	10 + 10 1.0 -50	In Lösung stabil bei 0°C	
Bis(diethylboryl)(trimethylstannyl)amin (3a)	2a 3.7 (9.1)	Et ₂ BCl 0.95 (9.1)	10 + 5 0.5 -20	a 71/10 ⁻¹	2.2 (80)
Bis(dibutylboryl)(trimethylstannyl)amin (3c)	2c 8.8 (19.0)	Bu ₂ BCl 3.0 (19.0)	10 + 10 0.5 +30	a 100/10 ⁻¹	7.8 (96)
Bis[chlor(dimethylamino)boryl](trimethylstannyl)amin (3h)	1a 4.4 (8.9)	Me ₂ NBCl ₂ 2.2 (17.5)	10 + 10 0.3 -10	a 77/10 ⁻¹	2.8 (84)
<i>tert</i> -Butyl(dichlorboryl)(trimethylstannyl)amin (7a)	6a 8.2 (20.5)	BCl ₃ 2.4 (20.5)	20 + 40 1.0 -78	a 46/10 ⁻¹	5.9 (91)
<i>tert</i> -Butyl[chlor(dimethylamino)boryl](trimethylstannyl)amin (7b)	6a 4.2 (10.6)	Me ₂ NBCl ₂ 1.3 (10.6)	5 + 10 1.0 -30	a 48/10 ⁻¹	3.2 (93)
<i>tert</i> -Butyl(chlorisopropylboryl)(trimethylstannyl)amin (7c)	6a 3.4 (8.6)	<i>i</i> PrBCl ₂ 1.1 (8.6)	20 + 20 1.0 -78	a 34/10 ⁻² langsame Zersetzung (Lit. ¹⁶)	2.1 (76)
(Chlorisopropylboryl)(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)amin (7h)	6b 3.5 (8.6)	<i>i</i> PrBCl ₂ 1.1 (8.6)	20 + 20 1.0 -78	Zersetzung bei Destilla- tion	
<i>tert</i> -Butylbis(dichlorboryl)amin (8a)	7a 3.6 (11.3)	BCl ₃ 1.3 (11.3)	10 + 10 1.0 -30	a 48/10	1.3 (48)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Stannyl- amin g (mmol)	Borhalo- genid g (mmol)	Solvens ml t (h) T (°C)	a Sdp. (°C/Torr) b Schmp. (°C)	Ausb. g (%)
<i>tert</i> -Butylbis[chlor(dimethyl- amino)boryl]amin (8b)	6a 7.0 (17.5)	Me ₂ NBCl ₂ 4.4 (35.1)	5 – 5 0.5 –80	a 63/10 ⁻¹ b 75	3.6 (83)
<i>tert</i> -Butylbis(chlorisopropyl- boryl)amin (8c)	6a 5.8 (14.5)	<i>i</i> PrBCl ₂ 3.6 (29.1)	20 + 10 1.5 –78	a 48/10 ⁻¹	3.15 (87)
Bis[brom(dimethylamino)- boryl]- <i>tert</i> -butylamin (8e)	6a 11.0 (27.6)	Me ₂ NBBR ₂ 11.9 (55.2)	20 + 20 0.5 –78	a 110/10 ⁻¹ b 93	8.7 (93)
Bis(brommethylboryl)- <i>tert</i> - butylamin (8f)	6a 13.5 (33.8)	MeBBR ₂ 12.5 (67.5)	20 + 20 1.0 –78	a 75/12	6.3 (66)
Bis(bromethylboryl)- <i>tert</i> -butyl- amin (8g)	6a 8.1 (20.3)	EtBBR ₂ 8.1 (40.7)	20 + 20 1.0 –78	a 48/10 ⁻¹	4.5 (75)
Bis(chlorisopropylboryl)(tri- methylsilyl)amin (8h)	6b 6.8 (16.7)	<i>i</i> PrBCl ₂ 4.2 (33.5)	30 + 30 2.0 –78	a 69/10 ⁻¹	4.0 (90)
<i>tert</i> -Butylbis[chlor(diethyl- amino)boryl]amin (8i)*	6a 7.1 (17.8)	Et ₂ NBCl ₂ 5.4 (35.0)	12 0–60	a 98/10 ⁻²	4.6 (84)
Bis[chlor(dimethylamino)- boryl](trimethylsilyl)amin (8k)	6b 2.2 (5.2)	Me ₂ NBCl ₂ 1.3 (10.4)	30 + 20 12 0–60	a 51/10 ⁻³	1.2 (85)

*¹⁾ Lösungsmittel Toluol.

auf Raumtemp. erwärmt, alles Flüchtige bei 100–0.1 Torr verjagt und aus dem verbleibenden Rückstand 1.83 g **9b** als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 33°C/0.01 Torr erhalten. Analytische Daten siehe Tab. 4.

[Brom(dimethylamino)boryl]-*tert*-butyl(dibromboryl)amin (**9e**): Zu 1.93 g *t*BuN(BBR-NMe₂)₂ (5.63 mmol), gelöst in 15 ml CH₂Cl₂, tropfte man unter Rühren bei –78°C 0.54 ml BBR₃ (5.65 mmol), gelöst in 5 ml CH₂Cl₂. Nach Auftauen auf Raumtemp. und Abkondensieren alles Flüchtigen bei ≈25°C/10⁻² Torr sublimierten aus dem Rückstand bei 110°C Ölbadtemp./10⁻² Torr 1.75 g **9e** (83%) als farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 45°C. Analytische Daten siehe Tab. 4.

Umsetzung von **6a** mit BBR₃ im Verhältnis 1:1: 5.53 g *t*BuN(SnMe₃)₂ (13.8 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ wurden tropfenweise unter Rühren bei –78°C mit 1.32 ml BBR₃ (13.8 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Anschließend wurde 2 h bei –78°C gerührt und eine Probe für die NMR-spektroskopische Untersuchung (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹¹⁹Sn) entnommen. Die Daten entsprechen der Verbindung Br₂B–N*t*Bu–SnMe₃ (**7d**) (siehe Tab. 1). Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. zeigten die NMR-Spektren die quantitative Zersetzung von **7d** zu (*t*BuNBBR₃)₃ (**11**) an. Aus der Lösung erhielt man gemäß Lit.¹⁵⁾ 2.0 g (*t*BuNBBR₃)₃ (90%) vom Sdp. 146°C/10⁻³ Torr. Zur weiteren Aufarbeitung siehe Lit.¹⁵⁾.

Tab. 4. Elementaranalytische Daten zu den Verbindungsreihen 2, 3, 4, 7 und 8

	Summenformel		C	H	Hal	N	Molmasse (MS)
2a	C ₁₀ H ₂₈ BNSn ₂	Ber.	29.26	6.87			410.5
		Gef.	30.38	6.93			(413, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2b	C ₁₂ H ₃₂ BNSn ₂	Ber.	32.86	7.35		3.19	438.5
		Gef.	33.54	7.80		3.40	(441, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2c	C ₁₄ H ₃₆ BNSn ₂	Ber.	36.04	7.76		3.00	466.8
		Gef.	35.59	7.11		3.20	(469, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2d	C ₁₈ H ₂₈ BNSn ₂	Ber.	42.67	5.57		2.76	506.6
		Gef.	43.27	5.66		2.55	(509, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2e	C ₁₄ H ₃₆ BNSn ₂	Ber.	36.04	7.78		3.00	466.6
		Gef.	36.20	7.90		2.87	(469, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2f	C ₁₆ H ₄₀ BNSn ₂	Ber.	38.85	8.15		2.83	494.7
		Gef.	38.61	8.25		2.94	(497, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2g	C ₁₈ H ₄₄ BNSn ₂	Ber.	41.36	8.48		2.68	522.7
		Gef.	39.33	8.26		2.60	(525, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
2h	C ₈ H ₂₄ BClN ₂ Sn ₂	Ber.	22.95	5.60		6.49	431.9
		Gef.	23.19	5.81		6.65	(434, ¹¹ B, ³⁵ Cl, ¹²⁰ Sn)
3a	C ₁₁ H ₂₉ B ₂ NSn	Ber.	41.85	8.25			315.7
		Gef.	39.96	8.81			(317, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
3c	C ₁₉ H ₄₅ B ₂ NSn	Ber.	53.33	10.60		3.27	427.8
		Gef.	52.97	10.82		3.56	(429, ¹¹ B, ¹²⁰ Sn)
3h	C ₇ H ₂₁ B ₂ Cl ₂ N ₃ Sn	Ber.	23.45	5.90	19.76	11.72	358.5
		Gef.	23.80	5.92	19.63	14.74	(359, ¹¹ B, ³⁵ Cl, ¹²⁰ Sn)
4	C ₂₀ H ₆₀ B ₄ N ₈ Sn ₄	Ber.	25.81	6.50		12.04	930.7
		Gef.	24.78	6.44		11.82	*)
7a	C ₇ H ₁₈ BCl ₂ NSn	Ber.	26.55	5.73	22.39	4.42	316
		Gef.	26.57	5.87	22.23	4.23	(317, ¹¹ B, ³⁵ Cl, ¹²⁰ Sn)
7b	C ₉ H ₂₄ BClN ₂ Sn	Ber.	33.24	7.44	10.90	8.61	325.3
		Gef.	33.57	7.59	9.99	8.59	(326, ¹¹ B, ³⁵ Cl, ¹²⁰ Sn)
8a	C ₄ H ₉ B ₂ Cl ₄ N	Ber.	20.48	3.87	60.46	5.97	234.5
		Gef.	20.04	4.17	60.84	5.64	(233, ¹¹ B, ³⁵ Cl)
8b	C ₈ H ₂₁ B ₂ Cl ₂ N ₃	Ber.	38.16	8.41	28.16	16.69	251.8
		Gef.	36.91	8.67	28.43	16.26	(251, ¹¹ B, ³⁵ Cl)
8c	C ₁₀ H ₂₃ B ₂ Cl ₂ N	Ber.	48.08	9.28	28.38	5.61	249.8
		Gef.	47.55	8.52	27.96	5.43	(249, ¹¹ B, ³⁵ Cl)
8e	C ₈ H ₂₁ B ₂ Br ₂ N ₃	Ber.	28.20	6.21	46.90	12.33	340.7
		Gef.	27.73	6.66	46.64	12.07	(339, ¹¹ B, ⁷⁹ Br)
8f	C ₆ H ₁₅ B ₂ Br ₂ N	Ber.	25.50	5.35		4.96	282.6
		Gef.	24.44	5.23		4.70	(281, ¹¹ B, ⁷⁹ Br)
8g	C ₈ H ₁₉ B ₂ Br ₂ N	Ber.	30.93	6.16		4.51	310.7
		Gef.	31.76	6.64		4.37	(309, ¹¹ B, ⁷⁹ Br)
8h	C ₉ H ₂₃ B ₂ Cl ₂ NSi	Ber.	40.65	8.72	—	5.27	265.9
		Gef.	40.86	8.69	—	5.47	(248, ¹¹ B, ³⁵ Cl)
8i	C ₁₂ H ₂₉ B ₂ Cl ₂ N ₃	Ber.	46.81	9.49	—	13.65	307.9
		Gef.	47.84	9.97	—	13.74	(307, ¹¹ B, ³⁵ Cl)
8k	C ₇ H ₂₁ B ₂ Cl ₂ N ₃ Si	Ber.	31.39	7.90	—	15.69	267.8
		Gef.	31.84	8.01	—	15.69	(268, ¹¹ B, ³⁵ Cl, ²⁹ Si)
9b	C ₆ H ₁₅ B ₂ Cl ₃ N ₂	Ber.	29.64	6.22	43.74	11.52	243.2
		Gef.	30.23	7.05	43.10	11.49	(242, ¹¹ B, ³⁵ Cl)
9e	C ₆ H ₁₅ B ₂ Br ₃ N ₂	Ber.	19.14	4.02	63.66	7.44	376.5
		Gef.	18.66	4.20	62.94	7.12	(374, ¹¹ B, ⁷⁹ Br)
11	C ₁₂ H ₂₇ B ₃ Br ₃ N ₃	Ber.	29.69	5.61	49.37	8.65	485.5
		Gef.	29.75	5.66	49.34	8.53	453*)

*) Kryoskop. in Benzol.

CAS-Registry-Nummern

1a: 1068-70-8 / 1b: 71985-33-6 / 2a: 101519-00-0 / 2b: 101518-77-8 / 2c: 101518-78-9 / 2d: 101518-79-0 / 2e: 101518-80-3 / 2f: 101518-81-4 / 2g: 101518-82-5 / 2h: 101518-83-6 / 2k: 101518-84-7 / 3a: 101518-85-8 / 3c: 101518-86-9 / 3h: 101518-87-0 / 3i: 101519-06-6 / 4k: 101519-05-5 / 6a: 78977-34-1 / 6b: 54123-88-5 / 7a: 101518-88-1 / 7b: 101518-89-2 / 7c: 101518-90-5 / 7d: 101519-03-3 / 7h: 101518-91-6 / 8a: 101518-92-7 / 8b: 101518-93-8 / 8c: 101518-94-9 / 8d: 101519-07-7 / 8e: 101518-95-0 / 8f: 101518-96-1 / 8g: 101518-97-2 / 8h: 101519-08-8 / 8i: 101518-98-3 / 8k: 101518-99-4 / 8'b: 101541-78-0 / 8'e: 101519-09-9 / 9b: 101519-01-1 / 9e: 101519-02-2 / 9'b: 101519-10-2 / 9'e: 101519-11-3 / 11: 13352-89-1 / $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SnMe}_3)_2$: 63262-05-5 / $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NSnMe}_3$: 101519-04-4 / $\text{CIB}(\text{NMe}_2)_2$: 6562-41-0 / $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{NSiMe}_3$: 69815-21-0 / Et_2BCl : 5314-83-0 / $i\text{Pr}_2\text{BCl}$: 14089-96-4 / Bu_2BCl : 1730-69-4 / Ph_2BBr : 5123-17-1 / Me_2BBr : 5158-50-9 / Me_2NBCl_2 : 1113-31-1 / Me_2NBBR_2 : 7360-64-7 / $i\text{PrBCl}_2$: 7680-99-1 / MeBBR_2 : 17933-16-3 / EtBBR_2 : 17933-10-7 / Et_2NBCl_2 : 868-30-4

- ¹⁾ 175. Mitteilung: D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch und J. W. Wilson, J. Organomet. Chem., im Druck.
- ²⁾ W. Storch und H. Nöth, Angew. Chem. **88**, 231 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 235 (1976).
- ³⁾ W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- ⁴⁾ H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, Chem. Ber. **114**, 3024 (1981).
- ⁵⁾ Th. Gasparis, H. Nöth und W. Storch, Angew. Chem. **91**, 357 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 326 (1979).
- ⁶⁾ R. Lang, H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 86 (1986).
- ⁷⁾ M. F. Lappert und G. Srivastava, Proc. Chem. Soc. London **1964**, 20.
- ⁸⁾ R. Storr, A. N. Wright und C. A. Winkler, Can. J. Chem. **40**, 1296 (1962).
- ⁹⁾ R. A. Geanangel, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 3697 (1970).
- ¹⁰⁾ A. O. Buckingham, Proc. Chem. Soc. London **1962**, 351.
- ¹¹⁾ K. Barlos, H. Christl und H. Nöth, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2272.
- ¹²⁾ H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 3020 (1985).
- ¹³⁾ Folgende Abkürzungen werden verwendet: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , $i\text{Pr}$ = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{Bu}$ = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Ph = C_6H_5 .
- ¹⁴⁾ P. Otto, Dissertation, in Vorbereitung, Universität München 1986.
- ¹⁵⁾ Th. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch und G. Winter, Chem. Ber. **119**, 900 (1986).
- ¹⁶⁾ Modellbetrachtungen zeigen, daß die N_2BX -Ebene von 9 auf der NBX_2 -Ebene aus sterischen Gründen praktisch senkrecht stehen muß. Als Folge davon liegen zwei voneinander unabhängige BN-Bindungen vor, wobei jeder die Bindungsordnung ≈ 2 zukommen muß.
- ¹⁷⁾ H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1983).
- ¹⁸⁾ W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 49 (1981).
- ¹⁹⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 der Serie „Principles and Progress of NMR Spectroscopy“, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York 1978.
- ²⁰⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).
- ²¹⁾ P. Paetzold und W. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- ²²⁾ H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 304 (1963).
- ²³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- ²⁴⁾ Nach R. Köster und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968), aus $i\text{Pr}_3\text{B}$ und BCl_3 mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ als Katalystor.
- ²⁵⁾ Bu_2BCl , dargestellt aus BCl_3 und BBu_3 nach Lit.²⁴⁾
- ²⁶⁾ W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Rees, J. Chem. Soc. London **1962**, 2150 (1970).
- ²⁷⁾ A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J. Chem. Soc. **1964**, 995.
- ²⁸⁾ K. Sisido und S. Kozima, J. Org. Chem. **29**, 907 (1964).
- ²⁹⁾ H. W. Roesky und H. Wietzer, Chem. Ber. **107**, 3186 (1974).

[42/86]