

Beiträge zur Chemie des Bors, 182¹⁾

Versuche zur Darstellung von Methylenboranen: Untersuchungen zur Dehydrohalogenierung sterisch anspruchsvoller Amino-organylborthalogenide

Bernhard Glaser und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 28. August 1986

Anstelle einer Dehydrohalogenierung erfolgt bei der Einwirkung von LiCMe_3 auf tmpB(Hal)CHMe_2 eine Substitution zu $\text{tmpB(CMe}_3\text{)CHMe}_2$ ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino}$); in Gegenwart von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ wird auch $\text{tmpB(NMe}_2\text{)CHMe}_2$ erhalten. Litmp in Toluol reagiert mit **3** zum Benzyl- bzw. Tolyboran tmpB(R)CHMe_2 . Die (Diphenylmethyl)borane tmpB(Hal)CHPh_2 setzen sich mit $\text{Na(HBEt}_3\text{)}$ zum Hydridoboran tmpB(H)CHPh_2 um; mit LiCMe_3 erfolgt ebenfalls Substitution. Das 9-Fluorenylborsfluorid $\text{tmpB(FC}_{13}\text{H}_9)$ (**11**) wird von $\text{Na(HBEt}_3\text{)}$ nicht dehydrohalogeniert; man erhält das Hydrid **12**. Mit LiCMe_3 entsteht tiefrotes $\text{tmpB(CMe}_3\text{)C}_{13}\text{H}_8\text{Li}$ (**15**), das in die Derivate $\text{tmpB(CMe}_3\text{)C}_{13}\text{H}_9$ (**13**) bzw. $\text{tmpB(CMe}_3\text{)C}_{13}\text{H}_8\text{Me}$ (**14**) überführbar ist. Die Bildung der Lithium-Verbindung wird über eine Methylenboran-Zwischenstufe **2** erklärt, die durch Dehydrofluorierung von **11** entsteht.

Methylenborane verfügen über eine Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung und zweifach koordinierte Bor-Atome. Aus diesem Grunde erwartet man für sie hohe Reaktionsfähigkeit. Nach Goubeau²⁾ sollte dieser Verbindungstyp instabil sein. Dafür spricht, daß die von Maier und Mitarbeitern bei hoher Temperatur erzeugten und in einer Matrix ausgefrorenen Methylenborane X-B=CH_2 [$\text{X} = \text{Cl, OCH}_3, \text{N(CH}_3\text{)}_2$]³⁾ nur bis maximal 77 K nachgewiesen werden können. Das von Berndt und Klusik⁴⁾ isolierte hochreaktive

Contributions to the Chemistry of Boron, 182¹⁾. — Attempted Preparation of Methyleneboranes: Studies of the Dehydrohalogenation of Sterically Crowded Amino-organylboron Halides

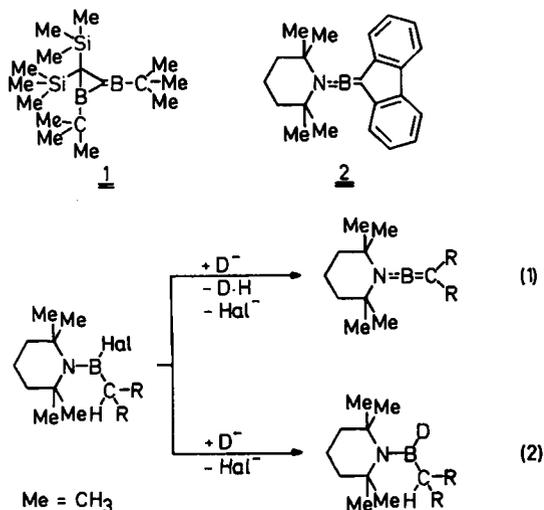
LiCMe_3 reacts with tmpB(Hal)CHMe_2 with substitution to give $\text{tmpB(CMe}_3\text{)CHMe}_2$ ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-tetramethylpiperidino}$) but not by dehydrohalogenation. In the presence of $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ the aminoborane $\text{tmpB(NMe}_2\text{)CHMe}_2$ is also formed. Using Litmp in toluene the benzyl- and tolyboranes tmpB(R)CHMe_2 are obtained. The (diphenylmethyl)boranes tmpB(Hal)CHPh_2 react with $\text{Na(HBEt}_3\text{)}$ to produce tmpB(H)CHPh_2 , and substitution is also achieved with LiCMe_3 . While the 9-fluorenylborsfluorid $\text{tmpB(FC}_{13}\text{H}_9)$ is converted into $\text{tmpB(H)C}_{13}\text{H}_9$ by $\text{Na(HBEt}_3\text{)}$ the deep red $\text{tmpB(CMe}_3\text{)C}_{13}\text{H}_8\text{Li}$ (**15**) is formed in a 1:2 reaction with LiCMe_3 . **15** was characterized by its reaction products **13, 14** formed with HCl and CH_3I , respectively. The formation of **15** is explained by a methyleneborane intermediate **2**, resulting from dehydrofluorination of **11**.

Methylenboran **1** erfährt eine kinetische Stabilisierung durch die sterische anspruchsvolle Peripherie des Moleküls. Das Methylenboran **2** erfreut sich einer sterischen und elektronischen Stabilisierung⁵⁾. Da **2** durch Pyrolyse geeigneter Vorstufen nicht erhalten werden konnte, seine transiente Existenz jedoch aus Abfangversuchen folgt¹⁾, versuchten wir, Methylenborane durch Dehydrohalogenierung geeigneter Vorläufer-Moleküle⁶⁾ nach Gl. (1) darzustellen. Der Erfolg dieser Reaktion hängt aber entscheidend davon ab, ob eine Reaktion nach Gl. (2), d. h. eine Substitutionsreaktion, unterdrückt werden kann.

Zur Dehydrohalogenierung von Isopropyl(tetramethylpiperidino)borthalogeniden

Um diese Konkurrenz zugunsten der Dehydrohalogenierung zu verschieben, ist sicher nicht nur eine vergleichsweise gute sterische Abschirmung des Bor-Atoms erforderlich, sondern auch eine sterisch anspruchsvolle Base. Aus diesem Grunde schien eine HX -Abspaltung aus einem Methyl(tetramethylpiperidino)borthalogenid nur eine geringe Chance im Vergleich mit dem analogen Isopropylboran **3** zu haben, weshalb Verbindungen MeB(Hal)tmp ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino-Gruppe}$, $\text{Me} = \text{CH}_3$) nicht untersucht wurden.

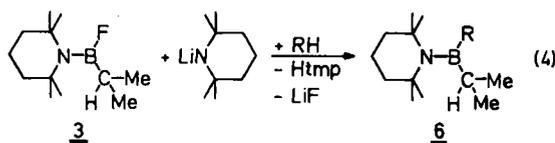
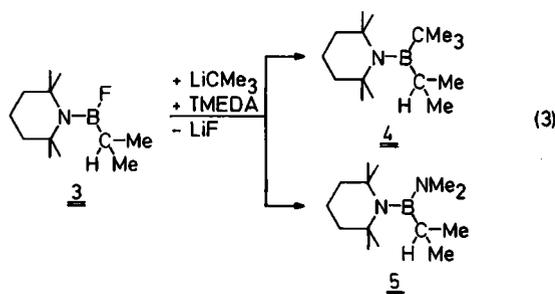
Die Einwirkung von *tert*-Butyllithium auf $\text{Me}_2\text{CHB(F)tmp}$ (**3**) führt bei -78°C und Raumtemperatur zum gleichen Ergebnis: gemäß ¹¹B-NMR-Daten entsteht unter Spal-



tung der BF- und der BN-Bindung ein Triorganylboran. $\delta^{11}\text{B} = 83.1$ weist auf die Bildung von Tri-*tert*-butylboran⁷⁾ hin; jedoch dürfte auch das gemischte Triorganylboran $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{BCHMe}_2$ einen von 83.1 ppm kaum abweichenden δ -Wert aufweisen. Die BR_3 -Menge nimmt bei Zugabe über ein 1:1-Verhältnis deutlich zu; dabei entstehen gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum weitere, nicht identifizierte Produkte.

Gemische fallen auch an, wenn man $\text{Me}_2\text{CHB}(\text{F})\text{tmp}$ mit durch Tetramethylethyldiamin (TMEDA) aktiviertem LiCMe_3 nach Gl. (3) zur Reaktion bringt. Zwei Verbindungen, destillativ isoliert, lassen sich aber nur unvollständig trennen, nämlich $\text{Me}_3\text{CB}(\text{CHMe}_2)\text{tmp}$ (4) und $\text{Me}_2\text{NB}(\text{CHMe}_2)\text{tmp}$ (5). Ersteres ist das einfache Substitutionsprodukt, letzteres resultiert aus dem durch CN-Spaltung von TMEDA durch LiCMe_3 gebildeten LiNMe_2 ⁸⁾. Die Produktverteilung 4:5 wird durch die Temperatur gesteuert: bei -60°C und sehr langsamer Reaktionsführung entsteht nur sehr wenig 5 (<10%), bei Raumtemperatur und rascher Reaktion jedoch erheblich mehr (20–25%). Vorlegen von 3 und TMEDA und anschließendes Zutropfen der Me_3CLi -Lösung bei -25°C liefert 60% 4 und nur 10% 5. Drei weitere Produkte, gekennzeichnet durch $\delta^{11}\text{B}$ 47.9, 50.8 und 53.5 ($\approx 30\%$) entzogen sich der Isolierung und Charakterisierung.

Auch Tetramethylpiperidinolithium ist zur Dehydrofluorierung von 3 ungeeignet. In siedendem Hexan findet innerhalb von 3 h keine nachweisbare Umsetzung statt, im Gegensatz zu siedendem Toluol (10 h). Dabei entsteht als Hauptprodukt nach (4) Benzylisopropyl(tetramethylpiperidino)boran (6a). Dieses enthält ein Isomeres, das NMR-spektroskopisch als Isopropyl(tetramethylpiperidino)tolylboran (6b) erkannt wurde. Da bei der Durchführung der Reaktion in siedendem Benzol Isopropylphenyl(tetramethylpiperidino)boran (6c) anfällt, schien zunächst die Annahme gerechtfertigt, daß Litmp mit den aromatischen Lösungsmitteln gemäß Gl. (5a) schneller unter Transmetallierung reagiert als mit dem Aminoborfluorid 3. Die weniger sperrigen Organolithium-Verbindungen könnten sodann



	6a	6b	6c
R	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		

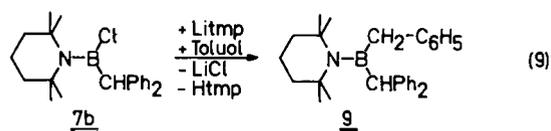
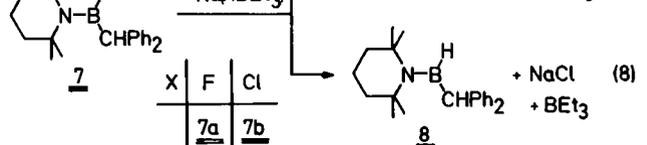
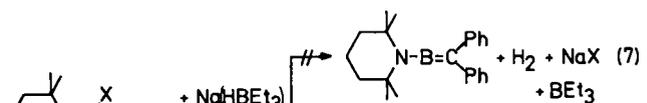
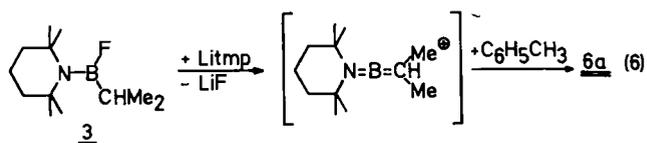
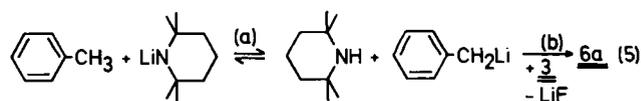
zur beobachteten Substitution des Fluorids gemäß (5b) führen.

Diese Interpretation ist aber nicht überzeugend: in Abwesenheit des Borans findet man keine Hinweise auf eine Transmetallierung nach (5a). Naheliegender ist es daher, eine elektrophile Substitution über ein Amino-organylborinium-Kation im Sinne von Gl. (6) anzunehmen: Litmp führt zur elektrophil assistierten Fluorid-Eliminierung, und das so erzeugte Borinium-Ion⁹⁾ leitet als starkes Elektrophil die Substitution am Toluol bzw. Benzol ein.

Zur Dehydrohalogenierung von (Diphenylmethyl)-halogen-(tetramethylpiperidino)boranen

Die Methylenprotonen in Diphenylmethan sind stärker acid als die des Propanes. Gleiches sollte auch für (Diphenylmethyl)- und Isopropylborane gelten, d. h. erstere sollten leichter deprotonierbar sein. Hinzu kommt, daß die raumbanspruchenden Phenyl-Reste der Ph_2CH -Gruppe den Angriff einer Base am Bor-Zentrum erschweren und auch aus diesem Grunde der Deprotonierung förderlich sind.

Die beiden (Diphenylmethyl)borane 7a,b werden von $\text{Na}(\text{HBEt}_3)$ nicht dehydrohalogeniert: man beobachtet keine H_2 -Entwicklung gemäß (7), denn es dominiert die nucleophile Substitution nach (8), die zum Aminoboran 8 führt. Trotz der in 8 vorhandenen sperrigen Gruppen wird es leicht solvolysiert: mit Methanol erfolgt rasche Wasserstoffentwicklung.



Mit raumfüllenden Metallamiden, wie Litmp, $\text{LiN}(\text{CMe}_3)_2$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, reagiert 7 bei Raumtemperatur in 14 h nicht. Auch in Gegenwart von Kronenethern erfolgt keine Dehydrohalogenierung. In siedendem Toluol greift Litmp 7b jedoch an. Bereits nach 3 h ist die durch Gl. (9) beschriebene Umsetzung gemäß ^{11}B -NMR-Spektren vollständig. In Analogie zur Reaktion (4)

findet dabei aber keine Dehydrohalogenierung, sondern eine Benzylierung statt. Die Bildung des in 63proz. Ausbeute isolierten Aminoborans **9** ist mechanistisch wie die von **6a** zu verstehen.

Zur Dehydrohalogenierung von 9-Fluorenyl-halogen-(tetramethylpiperidino)boran

Nach Paetzold et al.¹⁰ reagiert Diethyl-9*H*-fluorenylboran mit Na(HBEt₃) unter H₂-Freisetzung zu **10**. Demzufolge sollte Fluor-9-fluorenyl(tetramethylpiperidino)boran (**11**) durch dieses Reagens ebenfalls deprotoniert werden, da das Fluor-Atom induktiv die Acidität des 9-Protons verstärken müßte. Tatsächlich beobachtet man aber wie bei **7** lediglich eine Substitution des Fluors durch Hydrid nach (**10**) zu 9-Fluorenyl(tetramethylpiperidino)boran (**12**), das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Da das Bor-Atom in Et₂B-C₁₃H₉ sterisch weniger abgeschirmt ist als in **11**, ist anzunehmen, daß Diethyl-9-fluorenylboran von Na(HBEt₃) zunächst unter Hydrid-Übertragung in das Hydridoborat Na(Et₂B(H)C₁₃H₉) übergeführt wird und aus dieser Stufe heraus die H₂-Abspaltung einsetzt. Im Falle von **11** wird hingegen Fluorid aus der Hydridoborat-Zwischenstufe [tmpB(H)F(C₁₃H₉)][⊖] entlassen.

Im Gegensatz dazu schlägt die Umsetzung von **11** mit LiCMe₃ in Benzol einen völlig anderen Verlauf ein. LiCMe₃, das **11** wie Na(HBEt₃) zum Boran **12** hydrieren könnte, bildet mit **11** eine tiefrote Lösung, aus der ein rotes Festprodukt ausfällt. Zur quantitativen Umsetzung sind 2 mol LiCMe₃ je mol **11** erforderlich. Das feste, äußerst luftempfindliche Produkt ist in Kohlenwasserstoffen unlöslich, reagiert aber relativ heftig mit protonenaktiven Lösungsmitteln, desgleichen, wenn auch langsam, mit Ether oder Tetrahydrofuran.

Die Umsetzung des roten Produkts mit einer etherischen Lösung von Chlorwasserstoff (Molverhältnis 1:1) führt glatt zu *tert*-Butyl-9-fluorenyl(tetramethylpiperidino)boran (**13**), während mit Methyljodid *tert*-Butyl(9-methyl-9-fluorenyl)-(tetramethylpiperidino)boran (**14**) anfällt.

Die Bildung von **13** und **14** erklärt sich zwanglos ebenso wie die 2:1-Umsetzung von LiCMe₃ mit **11** unter der An-

nahme, daß das rote Produkt ein Methylenborat **15** ist, das summarisch nach Gl. (11a) entsteht. HCl protoniert, MeI methyliert das Kohlenstoffatom des Fluorenyliden-Restes in der 9-Position.

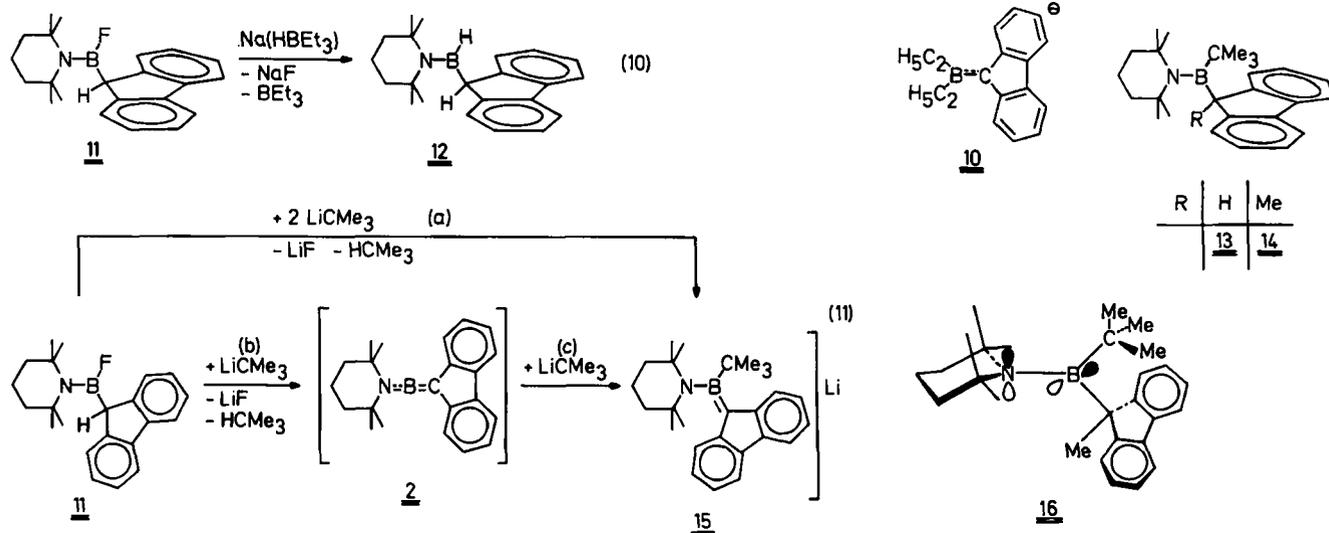
Aus den weiter oben genannten Gründen ist es wenig wahrscheinlich, daß die *tert*-Butyl-Gruppe durch nucleophile Substitution des Fluor-Atoms über eine Borat-Zwischenstufe [tmp(F)B(CMe₃)C₁₃H₉][⊖] in **11** eingeführt wird und entstehendes *tert*-Butyl-9-fluorenyl(tetramethylpiperidino)boran von einem zweiten Molekül LiCMe₃ zu **15** deprotoniert wird. Dagegen spricht auch, daß tmpB(F)CMe₃ mit Fluorenyllithium nicht reagiert, obschon dabei dasselbe Borat entstehen könnte. Wie nehmen daher an, daß zunächst eine vergleichsweise langsame Dehydrofluorierung von **11** nach Gl. (11b) stattfindet. An das intermediär auftretende Amino-methylenboran **2** addiert sich dann rasch LiCMe₃ gemäß (11c)¹¹ zu **15**.

Wenn es gelingt, eine Base zu finden, die sperrig genug ist, um nur den Schritt (11b) zu vollziehen, dann müßte das Methylenboran **2** isolierbar sein. Hierzu eignet sich z. B. LiN(CMe₃)(SiMe₃)⁹; über die dabei erzielten Ergebnisse berichten wir in der nachfolgenden Mitteilung.

NMR-Spektren

Die von den Verbindungen **4–6**, **8**, **9** sowie **12–14** erhaltenen ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten finden sich in Tab. 1. Die ¹H-NMR-Signale entsprechen den angegebenen Konstitutionen; sie sind bei den Einzelverbindungen aufgelistet.

Das über CN-Spaltung von TMEDA erhaltene Bis(amino)boran **5** enthält einen vergleichsweise wenig abgeschirmten ¹¹B-Kern, wie der Vergleich mit anderen RB(NR₂)₂-Verbindungen (δ¹¹B 30–36 ppm) ergibt¹². Die BN-Rotationsbarriere um die Me₂N–B-Bindung ist niedrig, da die beiden CH₃-Gruppen magnetisch äquivalent sind. Hingegen findet man zwei verschiedene Methylgruppen für den tmp-Rest. Diese Befunde legen nahe, daß die bevorzugte Konformation durch **16** wiedergegeben wird, gemäß der die beiden Amino-Gruppen so um die BN-Achsen verdrillt sind, daß die C₂N-Ebenen (weitgehend) orthogonal zu CBN₂-Ebene angeordnet sind.



Tab. 1. ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten von (Tetramethylpiperidino)boranen in CDCl_3 ; Standards $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, TMS

	$\delta^{11}\text{B}$ ppm	$h(1/2)$ Hz	C4	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	sonstige	
				C7/8	C3/5	C2/6	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)		
tmp-B(NMe ₂)CHMe ₂	<u>5</u>	40.2	120	19.3	28.5 32.7	41.8	51.7	19.5	38.0 NMe ₂
tmp-B(CMe ₃)CHMe ₂	<u>4</u>	67.7	170	18.0	32.6	40.0	53.2	21.8	30.6 CMe ₃
tmp-B(CH ₂ Ph)CHMe ₂	<u>6a</u>	51.3	350	14.9	33.0	36.8	54.4	19.8	29.9 CH ₂ Ph 142.8, 130.0 128.0, 124.2 (Ph)
tmp-B(C ₆ H ₄ Me)CHMe ₂	<u>6b</u>	51.3	(350)	14.8	33.6	36.6	55.3	18.3	21.7 Me
tmp-B(C ₆ H ₅)CHMe ₂	<u>5c</u>	50.1	(200)	14.8	33.7	36.8	55.4	18.2	131.4, 126.3, 125.8 (Ph)
tmp-B(H)CHPh ₂	<u>8</u>	42.3	410	15.9	33.6 35.3	37.6 39.7	55.1 56.2	46.8	145.6, 129.6 128.2, 125.0 ar.
tmp-B(CH ₂ Ph)CHPh ₂	<u>9</u>	50.0	800	14.7	33.3	37.0	55.3	32.0	51.3 B _{CHPh₂} *)
tmp-B(H)C ₁₃ H ₉	<u>12</u>	40.6	400	15.9	34.8 35.2	37.9 39.9	55.1 56.0	44.4 BC	++)
tmp-B(CMe ₃)C ₁₃ H ₉	<u>13</u>	55.2	350	15.1	34.5	38.5	54.9	50.0 CMe ₃	31.5 CMe ₃
tmp-B(CMe ₃)C ₁₃ H ₈ Me	<u>14</u>	73.2	500	18.5	31.1	40.8	53.6	+++)	28.0 MeC ₁₃ 32.8 CMe ₃

*) CH₂Ph₃: 142.0, 130.1, 127.8, 124.0; CHPh₂: 144.7, 130.4, 127.8, 124.8

++) arom.C: 119.9, 124.7, 125.7, 126.3, 141.5, 147.2

+++) BC nicht beobachtet.

Noch stärker ist der Unterschied des $\delta^{11}\text{B}$ -Wertes für **4** relativ zur Gruppe der (Dialkylamino)dialkylborane $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}_2$ ¹². TmpBMe₂⁶⁾, das über denselben Aminosubstituenten verfügt wie **4**, zeigt mit $\delta^{11}\text{B} = 49.6$ eine um 18 ppm bessere Abschirmung. Der Abschirmungsverlust in **4** geht auf die sperrige CMe₃-Gruppe zurück, denn auch tmpB-(CMe₃)Me enthält mit $\delta^{11}\text{B} = 61.9$ ¹³⁾ ein stark entschirmtes Bor-Atom. Die Isopropyl-Gruppe bringt somit einen weiteren Abschirmungsverlust von 5.8 ppm, ein Trend, der generell beim Vergleich von Methyl- mit Isopropylsubstituenten am Bor aufgefunden wurde¹⁴⁾. Im Gegensatz zu tmpB-(CMe₃)Me ist die Rotation der tmp-Gruppe um die BN-Achse in **4** bei Raumtemperatur behindert.

Während sich die beiden Isomeren **6a** und **6b** im $\delta^{11}\text{B}$ -Wert nahezu gleichen, sind ihre $\delta^{13}\text{C}$ -Daten für die tmp-Gruppe hinreichend verschieden, um sie im Gemisch identifizieren zu können. Ferner lassen sich die Signale der Benzylgruppe sicher zuordnen (das Signal bei 19.8 ist breit und zeigt Bor-ständiges C an), nicht jedoch die der Tolygruppe, deren CH₃-Gruppe bei 21.7 ppm eindeutig erkennbar ist. Da für diese CH₃-Gruppe nur ein Signal beobachtbar ist, sollte nur ein einziges Toly-Isomeres vorhanden sein. Zwischen den NMR-Daten der Phenyl- und der Toly-Verbindungen (**6b, c**) bestehen keine signifikanten Unterschiede.

Die NMR-Spektren der beiden Aminoborane tmpB(H)R, **8** und **12**, legen nahe, daß die C₂N-Ebene der tmp-Gruppen coplanar zur NB(H)C-Ebene angeordnet ist. Dies belegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Daten, die analogen R₂NB(H)R-Verbindungen ohne sterische Hinderung entsprechen¹²⁾, ferner die Signalaufspaltung für den tmp-Rest.

Wie erheblich sterische Einflüsse zur ^{11}B -Entschirmung beitragen, zeigen besonders deutlich die Fluorenylborane **13** und **14**. $\Delta^{11}\text{B}$ beträgt 18 ppm! Strukturell mit **14** vergleichbar wäre am besten tmpB(CMe₃)₂; Versuche zu seiner Synthese führten jedoch zum Dehydroborierungsprodukt tmpB-(H)CMe₃¹⁴⁾. Vermutlich ist **14** im Gegensatz zu tmpB(CMe₃)₂ deshalb stabil, weil durch den Einbau in das Fluoren-System die Planarität zweier Substituenten an einem α -C-Atom erzwungen wird. Dies reduziert die sterische Überlastung soweit, daß eine Isobuten-Abspaltung unterbleibt.

Die tmp-Gruppe in **14** muß sich nach Modellen praktisch senkrecht zur NBC₂-Ebene einstellen: dies zieht eine merkliche Entschirmung der Atome C4 und C3/5 mit sich, wie der ^{13}C -NMR-Vergleich mit **13**, aber auch mit dem Boran **12** lehrt. C2/6 erfahren in **14** hingegen eine kleine Verschiebung (Δ 1 ppm) zu höherem Feld. Typisch für **13** und **14** sind schließlich auch ihre ^1H -NMR-Spektren: die Protonen der borständigen CMe₃-Gruppen absorbieren gewöhnlich in einem engen Bereich um 1.0 ppm¹⁵⁾. Die Signale erfahren in den beiden Fluorenylboranen jedoch eine merkliche Verschiebung zu höherem Feld, und diese Verschiebung ist in dem 9-Methylfluorenyl-Derivat besonders ausgeprägt [tmpB(CMe₃)Me: $\delta^1\text{H} = 1.07$ (C₆D₆); tmpB(CMe₃)CHMe₂: $\delta^1\text{H} 1.11$ (C₆D₆); **13**: 0.64 (CDCl₃); **14**: 0.45 (CDCl₃)]. Wir erklären dies mit einer konformativ bedingten Nähe der tert-Butylprotonen zum aromatischen Fluorenyl-Ring und der damit induzierten diamagnetischen Verschiebung durch den Anisotropie-Effekt des Aromaten (vgl. **16**).

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH. Besondere An-

erkennung gilt Frau R. Wagner für geschickte und sorgfältige experimentelle Mithilfe sowie Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer für Messung und Diskussion von NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 -Schutzgas sowie unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen finden sich in Lit.⁹. *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium erhielten wir von der Chemetall GmbH, $Na(HBEt_3)$ von Aldrich Chemie, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (tmpH) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) von Merck-Schuchardt. $NaN(SiMe_3)_2$ stellten wir aus $HN(SiMe_3)_2$ (Wacker-Chemie) und $NaNH_2$ in Toluol her. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinolithium wurde stets frisch, durch äquimolare Umsetzung des Amins mit Butyllithium, bereit¹⁶). – Geräte: Jeol FX 90 (1H), Bruker WP 200 (1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N); Standards: 1H , ^{13}C (TMS), ^{11}B ($eBF_3 \cdot OEt_2$), ^{14}N (gesättigte wäßrige $NaNO_3$ -Lösung). – Massenspektren: Varian CH 7, 70 eV. Das $^{10}B/^{11}B$ -Isotopenmuster wurde stets korrekt beobachtet.

tert-Butylisopropyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (4): Eine Lösung von Me_3CLi (20.0 ml 1.56 M in Hexan) wurde auf $-65^\circ C$ gekühlt, und unter Rühren wurden in 30 min 4.7 ml TMEDA (3.6 g, 31.2 mmol), gelöst in 10 ml Pentan, zugegeben. Anschließend setzte man langsam 6.65 g $tmpB(CHMe_2)F$ (3) (31.2 mmol) in 30 ml Pentan zu. Unter weiterem Rühren taute man im Laufe von 4 h auf. Das gebildete Unlösliche wurde abgetrennt (G 3-Fritte, besser ist aber Zentrifugieren) und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Nach ^{11}B -NMR-Analyse lagen drei Produkte vor [$\delta^{11}B = 67.7$ (65%), 50.8 (25%), 40.2 (10%)]. Durch fraktionierende Destillation (Drehbandkolonne) ließen sich die Produkte mit $\delta^{11}B = 67.7$ und 50.8 beim Sdp. $78-82^\circ C/0.01$ Torr abtrennen (2.92 g). Die Redestillation lieferte 4 in $\approx 90\%$ Reinheit (NMR). Die beim Sdp. $86-90^\circ C/0.01$ Torr übergehende Fraktion (1.00 g, 15%) bestand aus Ausgangsverbindung. – δ^1H ($CDCl_3$): 1.23, 1.29 (*C*Metmp), 1.10 (*CHMe_2*), 1.02 (*CMe_3*).

$C_{16}H_{34}BN$ (251.3) Molmasse Gef. $m/z = 194$ ($M - 57$, ^{11}B)

(Dimethylamino)isopropyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5): In eine Lösung von 3.68 g $tmpB(CHMe_2)F$ (3) (17.3 mmol) und 10 ml Pentan, gekühlt auf $-30^\circ C$, wurde unter Rühren eine bei Raumtemp. hergestellte Mischung von 2.6 ml TMEDA (17 mmol) und 17.3 mmol $LiCMe_3$ in 20 ml Pentan getropft. Man ließ langsam auftauen und trennte anschließend das Unlösliche ab. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte danach Signale bei 67.7 (10%), 40.2 (25%) sowie drei nichtaufgelöste Signale um 50 ppm (65%). Durch fraktionierende Destillation ließen sich beim Sdp. $64-66^\circ C/0.01$ Torr 540 mg (13% $\approx 90\%$ 5) abtrennen. Eine bei 70 bis $100^\circ C/0.01$ Torr abgenommene Fraktion enthielt laut ^{11}B -NMR-Spektrum drei Produkte, von denen nur 4 ($\delta^{11}B$ 67.7) sicher identifizierbar war. – δ^1H ($CDCl_3$): 0.99 (*Metmp*), 2.71 (*NMe_2*); weitere „breite“ Signale im Bereich 0.6–1.5.

$C_{14}H_{31}BN_2$ (238.2) Molmasse Gef. $m/z = 238$ (M^+ , ^{11}B)

Versuch zur Dehydrofluorierung von Fluorisopropyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3) mit Litmp: Eine Lösung von 2.21 g 3 (10.4 mmol) in 50 ml Toluol versetzte man mit 1.68 g Litmp (11.4 mmol). Nach 18 h Kochen unter Rückfluß wurde i. Vak. eingeengt. Aus dem Rückstand destillierten beim Sdp. $104^\circ C/0.1$ Torr 1.98 g (6.9 mmol, 67%) eines 70:30-Gemisches aus Benzylisopropyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (6a) und Isopropyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)tolyboran (6b); $\delta^{11}B$ ($CDCl_3$) = 51.3. – δ^1H ($CDCl_3$), 6a: 1.40 (*Metmp*), 1.74 br. (CH_2), 0.74 (*CHMe_2*), 2.69

(CH_2Ph), 7.20–7.40 (CH_2Ph). 6b: 1.30 (*Metmp*), 1.74 br. (CH_2), 0.75 (*CHMe_2*), 2.31 (*MePh*), 7.20–7.40 (*MePh*).

$C_{19}H_{32}BN$ (285.3) Ber. C 79.99 H 11.31

Gef. C 80.86 H 11.31

Molmasse Gef. $m/z = 285$ (^{11}B)

Isopropylphenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (6c): Wie vorstehend wurde ein äquimolares Gemisch von 1.20 g 3 (5.6 mmol) und 0.8 g Litmp in 30 ml Benzol 10 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels lag eine von einem Feststoff durchsetzte, gelblich gefärbte Flüssigkeit vor. Aus diesem Gemisch destillierten beim Sdp. $84^\circ C/0.1$ Torr 0.50 g zähflüssiges 6c (33%). – δ^1H ($CDCl_3$): 1.31 (*Metmp*), 1.70 br. (CH_2), 0.76 (*CHMe_2*), 7.10–7.30 (Ph).

$C_{18}H_{30}BN$ (271.3) Ber. C 79.70 H 11.15

Gef. C 78.73 H 11.22

Molmasse Gef. $m/z = 271$ (^{11}B)

(Diphenylmethyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (8): Zu einer Lösung von 2.39 g Chlor(diphenylmethyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (7b) (6.8 mmol) in 10 ml Toluol tropfte man unter Rühren 6.8 ml einer 1 M $Na(HBEt_3)$ -Lösung in Toluol. Nach 18 h trennte man das entstandene NaCl ab und versetzte den nach Abkondensieren des Toluols zurückbleibenden festen Rückstand mit 10 ml Pentan. Beim Abkühlen der erhaltenen Lösung auf $-25^\circ C$ schieden sich 1.13 g feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von 8 (52%) ab, Schmp. $82-85^\circ C$. – δ^1H ($CDCl_3$): 1.61, 1.45 (*Metmp*), 1.30 br. (CH_2), 4.28 (*CHPh*), 7.17 (Ph) (6:6:6:1:10); $\delta^{14}N = -255$.

$C_{22}H_{30}BN$ (319.3) Ber. C 82.76 H 9.47 N 4.39

Gef. C 80.84 H 9.46 N 4.25

Molmasse Gef. $m/z = 319$ (^{11}B)

Benzyl(diphenylmethyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (9): 4.09 g 7b (11.6 mmol), gelöst in 20 ml Toluol, wurden mit einer Suspension von 1.78 g Litmp (12.1 mmol) in 20 ml Toluol versetzt. Nach 3 h Kochen unter Rückfluß wurde von gebildetem LiCl (450 mg, 92%) abgetrennt und in dem i. Hochvak. abkondensierten Toluol 1H -NMR-spektroskopisch 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin nachgewiesen [$\delta^1H(CH_3)$ 1.06]. Die Destillation des öligen Rückstands lieferte 2.98 g Rohprodukt (63%, Sdp. bis $190^\circ C/0.1$ Torr). Umlösen aus Ether ergab reines 9. – δ^1H ($CDCl_3$): 1.42 (*Metmp*), 1.72 br. (CH_2), 2.81 (CH_2Ph), 4.75 (*CHPh*), 7.00–7.15 (Ph); 12:6:2:1:15.

$C_{29}H_{36}BN$ (409.4) Ber. C 85.08 H 8.86 N 3.42

Gef. C 83.12 H 8.75 N 3.25

Umsetzung von Chlor-9-fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit Natrium-triethylhydridoborat: Unter Rühren tropfte man zu einer Lösung von 1.65 g $tmpB(Cl)C_{13}H_9$ in 10 ml Toluol 15 ml einer 0.314 M Lösung von $Na(HBEt_3)$ in Toluol. Ohne Gasentwicklung entstand dabei ein NaCl-Niederschlag. Dieser wurde nach 24 h Rühren abgetrennt, das Filtrat i. Vak. zur Trockene gebracht und mit 10 ml Pentan digeriert. Nach Abfiltrieren von Ungelöstem wurde die Lösung auf $-20^\circ C$ gekühlt. Das erhaltene, feste Produkt erwies sich nach NMR-Analyse als ein 70:30-Gemisch aus 9-Fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (12) mit Ausgangsmaterial. – ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten: siehe Tab. 1.

Lithium-*tert*-butyl-9-fluorenylid(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borat (15): 3.14 g Fluor-9-fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (11) (9.4 mmol) wurden in 20 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 20.6 mmol $LiCMe_3$ (13.2 ml einer 1.56 M Lösung in Pentan) tropfenweise versetzt. Dabei färbte sich die Lösung rot. Beim Erhitzen unter Rückfluß (1 h) fiel nach etwa 5 min ein ziegelroter Niederschlag aus, der von der erhaltenen Suspension abgetrennt und zweimal mit 5 ml Benzol gewaschen wurde. Ausb.

3.02 g (80%) eines 1:1-Gemisches aus **15** und LiF. Zur Charakterisierung dienten die beiden nachstehend beschriebenen Reaktionen.

tert-Butyl-9-fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**13**): 1.57 g **15** (4.1 mmol) wurden in Ether gelöst und mit 20 ml einer etherischen HCl-Lösung (4.1 mmol HCl) unter Rühren in 20 min versetzt. Dabei ging die rote Farbe der Lösung unter Bildung eines farblosen Niederschlags (LiCl) in gelb über. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen i. Vak. wurde der feste Rückstand in 50 ml Pentan suspendiert. Kühlen des Filtrats auf -25°C lieferte **13** als Rohprodukt. Reines **13** wurde durch zweimaliges Umlösen aus Pentan (15 ml) erhalten. Ausb. 0.65 g (42%), Schmp. $122-128^{\circ}\text{C}$. — $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 1.61 (12H; Metmp), 1.76 br. (6H, CH_2), 0.64 (9H, CMe_3), 4.82 (1H, 9-H), 7.2–7.9 (8H, arom.)]; 12:6:9:1:8.

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BN}$ (373.4) Molmasse Gef. $m/z = 373$ (^{11}B)

tert-Butyl(9-methyl-9-fluorenyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**14**): Eine Lösung von 1.50 g **15** (4.0 mmol) in 20 ml Diethylether versetzte man in 30 min unter Rühren mit 0.56 g CH_3I (4.0 mmol) und 15 ml Ether. Nach 20 h Rühren lag eine schwach rot gefärbte Lösung vor, von der alles Flüchtige abkondensiert wurde. Der trockene Rückstand wurde anschließend mit 20 ml Pentan digeriert und die geklärte Lösung auf -25°C gekühlt. Dabei fielen im Laufe von 3 d 0.72 g **14** (47%) in großen, quadratischen, leicht gelblich gefärbten Kristallen an, Schmp. $116-117^{\circ}\text{C}$. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge erhöhte sich die Ausbeute auf 56%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.43/1.49$ (je 6H, tmp), 1.5 (6H, breit), 0.44 (9H, CMe_3), 1.78 (3H, 9-Me), 7.2–7.9 (8H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{BN}$ (387.4) Ber. C 83.71 H 9.89 Gef. C 82.88 H 9.44

Molmasse Gef. 387 (kryoskop. in Benzol),

$m/z = 330$ (M – 57, ^{11}B)

- ¹¹) 181. Mitteilung, B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3856.
- ¹²) J. Goubeau, *Angew. Chem.* **78** (1966) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 567.
- ¹³) G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1065.
- ¹⁴) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- ¹⁵) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 416.
- ¹⁶) B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3253.
- ¹⁷) H. Nöth, T. Taeger, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 281.
- ¹⁸) G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2928.
- ¹⁹) H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706.
- ²⁰) P. Paetzold, B. Boeke, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1011. — Weitere Boryl-substituierte Carbanionen siehe J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) 297; M. Garad, J. W. Wilson, *J. Chem. Res.* **1972**, 132; A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 623.
- ²¹) **2** reagiert mit LiCMe_3 genau in diesem Sinne; B. Glaser, *Dissertation*, Univ. München 1986.
- ²²) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR, Basic Principles and Progress*; Herausgeber P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- ²³) P. Otto, *Bericht zum anorg.-chem. Fortgeschrittenen-Praktikum*, Univ. München 1981.
- ²⁴) H. Prigge, *Dissertation*, Univ. München 1983.
- ²⁵) U. Höbel, H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **119** (1986) 325.
- ²⁶) R. A. Olofson, C. M. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 582.

[204/86]