

Die Addition von Lithiumalkaniden an Iminoborane

Peter Paetzold^{a*}, Christian Pelzer^a und Roland Boese^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Gesamthochschule^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 9. Juni 1987

Die Iminoborane $\text{XB}\equiv\text{NtBu}$ **1a–c** ($\text{X} = \text{Me, Et, Bu}$) addieren in Gegenwart von tmeda Lithiummethanid LiMe im Verhältnis 2:1 unter Ausbildung der Cyclobuten-homologen Azaborazoniaborata-Ringverbindungen **3a–c**. In Lösungen von **3a–c** fluktuiert die Li(tmeda)-Gruppe zwischen den Ring-N-Atomen. Die röntgenographische Bestimmung der Struktur von **3a** ergibt eine an ein Ring-N-Atom fixierte Li(tmeda)-Gruppe und einen nicht planaren Vierring mit 4 ungleichen BN-Abständen zwischen 142.5 und 163.3 pm; die Beschreibung der Struktur wird durch die Bestimmung von Deformationselektronendichten ergänzt. Die stabileren Iminoborane **1d, e** [$\text{X} = \text{tBu, N(tBu)-SiMe}_3$], z.T. auch **1c**, addieren die Lithiumalkanide LiR ($\text{R} = \text{Me, Bu, tBu}$) regio- und stereospezifisch zu den kristallinen Aminoboranen $\text{R-(X)-B=N(tBu)-Li(tmeda)}$ mit einer elektrophil leicht austauschbaren Li(tmeda)-Gruppe. Die Verbindung $\text{tBu}_2\text{B=N(tBu)-Li(tmeda)}$ (**2g**) kristallisiert monoklin mit einem für eine relativ kurze BN-Doppelbindung typischen Abstand von 138.3 pm.

The Addition of Lithium Alkanides to Iminoboranes

In the presence of tmeda, lithium methanide, LiMe, can be added to the iminoboranes $\text{XB}\equiv\text{NtBu}$ **1a–c** ($\text{X} = \text{Me, Et, Bu}$) in a molar ratio of 2:1; the products are the cyclobutene-type azaborazoniaborata ring compounds **3a–c**. In solutions of **3a–c**, the Li(tmeda) group undergoes a fluctuation from one N-atom to the other. The X-ray analysis shows that the Li(tmeda) group in crystalline **3a** is bonded to one distinct N-atom; the 4 BN bond lengths in the nonplanar ring structure of **3a** are found in a range between 142.5 and 163.3 pm; the structure is illustrated by the determination of the X–X-deformation electron density. The more stable iminoboranes **1d, e** [$\text{X} = \text{tBu, N(tBu)-SiMe}_3$], partly **1c**, too, are alkylolithiated by LiR ($\text{R} = \text{Me, Bu, tBu}$) in a regio- and stereospecific way to give the crystalline aminoboranes $\text{R-(X)B=N(tBu)-Li(tmeda)}$; a facile exchange of the Li(tmeda) group by electrophiles is observed. $\text{tBu}_2\text{B=N(tBu)-Li(tmeda)}$ (**2g**) crystallizes in the monoclinic system with a relatively short BN double bond of 138.3 pm.

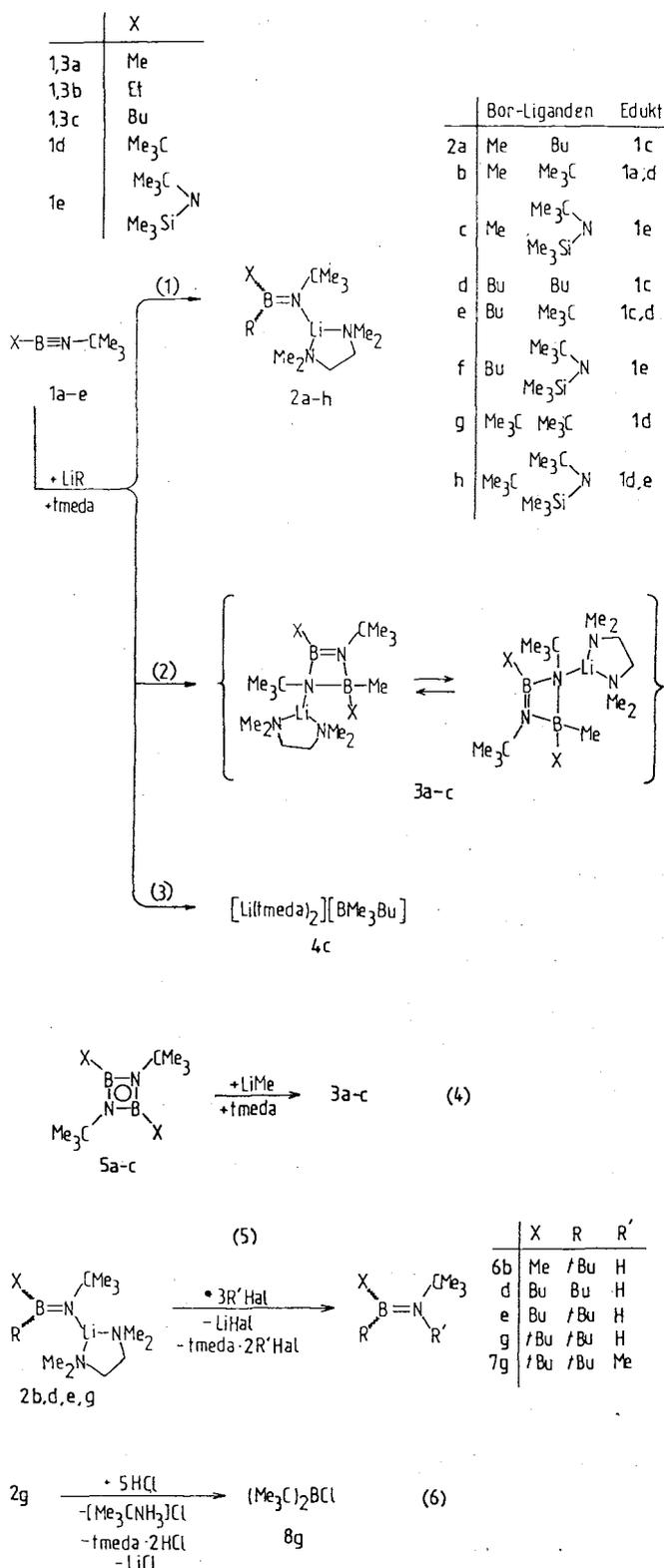
Präparative Befunde

Die bei Raumtemperatur instabilen *tert*-Butyliminoborane¹⁾ $\text{XB}\equiv\text{N-CMe}_3$ (**1a–e**) stabilisieren sich in Abwesenheit anderer Reaktanden durch Cyclotrimerisierung (**1a–c**) oder durch Cyclodimerisierung (**1d, e**). Die Frage war, ob die Iminoborane **1a–e** schneller mit Lithiumalkaniden LiR als mit sich selbst reagieren würden. Es zeigte sich, daß sich die relativ stabilen Iminoborane **1d, e** mit den Lithium-Verbindungen LiR ($\text{R} = \text{Me, Bu, tBu}$) nach Gl. (1) in die entsprechenden *N*-Lithioaminoborane überführen lassen, die in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) kristallisieren und so in Ausbeuten von 71–85% rein isoliert werden können. Dagegen ergeben die relativ instabilen Iminoborane **1a, b** mit der Verbindung LiMe keine isolierbaren *N*-Lithioaminoborane vom Typ 2, vielmehr reagieren die Komponenten im Verhältnis 2:1 ab, auch wenn man sie 1:1 einsetzt, und man isoliert die kristallinen Cyclobuten-Azabora-Homologen **3a** (71%) bzw. **3b** (43%). Wir können nicht entscheiden, ob sich die erwarteten 1:1-Addukte vom Typ 2 zunächst als Zwischenstufen bilden, um mit unumgesetztem Iminoboran **1a, b** zu **3a, b** zu reagieren, oder ob sich die Iminoborane zunächst zu den Cyclobutadien-Azabora-Homologen **5a, b** dimerisieren, die dann die Addition von LiMe zu **3a, b** erfahren. Der letztgenannte Reaktionsweg ist jedenfalls möglich, da sich die auf unabhängigen Wege hergestellten Verbindungen **5a, b**²⁾ nach Gl. (4) mit LiMe und tmeda in die Cyclobuten-Homologen

3a (80%) bzw. **3b** (71%) überführen lassen. Alkyliert man das relativ instabile **1a** anstatt mit LiMe mit *Li*tBu, dann erhält man in einer Ausbeute von 18% das auch aus **1d** mit LiMe erhaltene Produkt **2b**. Ganz entsprechend kann man **1d** mit LiN(tBu)SiMe_3 in 66% Ausbeute in dasselbe Produkt **2h** überführen, das man auch aus **1e** mit *Li*tBu erhält.

Die Iminoboran-Reihe **1a–e** gibt die Reihenfolge steigender relativer Stabilität wieder, so daß die Verbindung **1c** in dieser Hinsicht eine Mittelstellung einnimmt. Dies korrespondiert mit ihrer Reaktivität gegenüber der Verbindung LiMe: Es bildet sich nämlich in etwa gleicher Menge sowohl das *N*-Lithioaminoboran **2a** [Gl. (1)] als auch das Cyclobuten-Homologe **3c** [Gl. (2)]; zwar können die Produkte nicht voneinander getrennt, wohl aber kann **3c** auf unabhängigen Wege aus **5c**³⁾ nach Gl. (4) gewonnen werden, so daß **2a** im Gemisch NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden kann. Als Nebenprodukt läßt sich das Produkt **4c** der erschöpfenden Methylierung von **1c** nach Gl. (3) in 14% Ausbeute isolieren. Die Butylierung von **1c** mit LiBu scheint – den NMR-Signalen der Reaktionslösung zufolge – vorwiegend nach Gl. (1) zu **2d** zu führen, doch läßt sich dieses Produkt nicht kristallisieren, so daß wir die Reaktionslösung mit der stöchiometrischen Menge HCl versetzten, auf diese Weise nach Gl. (5) in 65% Ausbeute zum Aminoboran **6d** gelangten und dadurch die Bildung von **2d** indirekt verifizierten. Schließlich läßt sich **1c** in Analogie zu **1d, e** auch mit *Li*tBu alkyloli-

thieren, wengleich das auch aus **1d** mit LiBu erhaltene Produkt **2e** hier nur in 24proz. Ausbeute anfällt.



noboranen **6b** (75%), **6e** (82%), **6g** (84%) protolysiert; die Überführung des nicht isolierten Aminoborans **2d** in **6d** wurde eben erörtert. Stöchiometrische Mengen an HCl empfehlen sich, da ein Überschuß erwartungsgemäß die zusätzliche Protolyse der BN-Bindung zur Folge hat, wie am Beispiel der Überführung von **2g** in **8g** (69%) gezeigt wurde [Gl. (6)]. Analog zur Protonierung des N-Atoms der *N*-Lithioaminoborane verläuft die Methylierung; so läßt sich das Aminoboran **2g** in das *N*-Methyl-Derivat **7g** (74%) überführen.

Zur Struktur der Organolithierungsprodukte in Lösung

Die ¹¹B-NMR-Signale der 5 isolierten Verbindungen R-(X)B=N(*t*Bu)-Li(*tmeda*) mit Alkylresten X liegen zwischen 41.0 und 44.2 ppm und damit in dem Bereich, der für Aminoborane vom Typ R₂B=NR₂ typisch ist⁴. Ersetzt man Li(*tmeda*) durch H, so ist eine Tieffeldverschiebung erkennbar, nämlich von 42.4 zu 47.0 ppm (**2b**, **6b**) von 44.2 zu 47.1 ppm (**2e**, **6e**) und von 41.0 zu 47.0 ppm (**2g**, **6g**); eine naheliegende Deutung hierfür, nämlich eine stärkere BN-π-Bindung in den *N*-Lithio-Verbindungen, trifft wohl kaum zu, da in einer Reihe von Vergleichspaaren vom Typ R₂B=NR/Li/R₂B=NR/H die Unterschiede in den ¹¹B-NMR-Signalen nur geringfügig und z. T. sogar umgekehrt gerichtet sind⁵. Die Lage der ¹¹B-NMR-Signale dokumentiert jedenfalls, daß eine BN-π-Bindung vorliegt, die σ-Bindungsebenen um das B- und N-Atom also trotz der sperrigen Liganden weithin koplanar angeordnet sind. Im Falle orthogonaler Bindungsebenen hätten wir ein ¹¹B-NMR-Signal jenseits von 70 ppm erhalten müssen, wie es einem elektronenarmen Sextett-Boratom entspricht; als Beispiel sei das B-Atom der *t*Bu₂B-Gruppe im 9-Borafluoren-9-yl(*di-t*-butylboryl)methylamin mit δ = 72.8 ppm angeführt⁶. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Signalsätze aller *N*-Lithioaminoborane **2** liegen einfach vor, so daß entweder nur die *Z*- oder die *E*-Isomeren (bezüglich der BN-Doppelbindung) isoliert wurden; eine bei Raumtemperatur relativ zur NMR-Zeitskala rasche Drehung beider Molekülteile um die BN-Doppelbindung scheidet aus, weil die Signalsätze bis -80°C einfach bleiben. Dieselben Isomeren **2b**, **e**, **h** entstehen unabhängig davon, welcher Bor-Ligand die Rolle von X und welcher die Rolle von R in Gl. (1) spielt; dies zeigt, daß die Bildung nur je eines Isomeren einer offenbar sterisch zu begründenden Produktstabilität zuzuschreiben ist und keine kinetischen Ursachen hat wie etwa eine Stereospezifität der Addition von LiR an die Iminoborane **1**. — Bemerkenswert ist, daß beide *B-tert*-Butylgruppen von **2g** nur einen einfachen Satz an ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen ergeben, und zwar in Toluol ebenso wie in Cyclohexan und bei Raumtemperatur ebenso wie bei -80°C; eine zufällige Entartung oder eine schnelle Rotation um die BN-Bindung erscheinen daher unwahrscheinlich. Eine Äquivalenz der beiden *t*Bu-Gruppen als Folge einer Orthogonalstellung der Bindungsebenen um das B- und N-Atom wird durch das auf BN-π-Bindung hinweisende ¹¹B-NMR-Signal von 41.0 ppm ausgeschlossen. Aus der Struktur von **2g** im Kristall (s. u.) ergibt sich keine

Erwartungsgemäß ist die Li(*tmeda*)-Gruppierung in den *N*-Lithioaminoboranen **2** leicht elektrophil verdrängbar. Wir haben die ausgewählten Verbindungen **2b**, **e**, **g** mit der stöchiometrischen Menge an HCl nach Gl. (5) zu den Ami-

Äquivalenz jener Gruppen. Die Ursachen dieser Äquivalenz in Lösungen von **2g** verstehen wir noch nicht.

Bei den Cyclobuten-homologen Produkten **3a–c** zeigen jeweils zwei ^{11}B -NMR-Signale, daß das eine B-Atom dreifach ($\delta = 36.2$ bis 38.7 ppm) und das andere vierfach koordiniert ist ($\delta = -0.7$ bis 0.1 ppm) und daß das dreifach koordinierte an einer BN- π -Bindung beteiligt ist. Was die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren anbetrifft, sei zunächst das stereochemisch einfachere Produkt **3a** behandelt. Alle drei B-Methylgruppen stellen sich als nicht äquivalent dar, dagegen sind sowohl die beiden *N-tert*-Butylgruppen als auch die beiden Hälften des Liganden tmeda einander äquivalent. Diese Befunde ließen sich mit einer Struktur in Übereinstimmung bringen, in der das Li-Atom die beiden Vierring-N-Atome überbrückt, insgesamt also tetraederähnlich von 4 N-Atomen umgeben wäre (Punktgruppe C_s), spräche dagegen nicht das ^{11}B -NMR-Signal bei 36.2 ppm, das ohne BN- π -Bindungsanteile jenseits von 70 ppm liegen müßte und damit die Koordinierung beider N-Atome an Lithium ausschließt. Wir deuten die Befunde deshalb so, daß ein sich rasch gegenüber der NMR-Zeitskala einstellendes dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei entarteten Tautomeren vorliegt, die durch Springen des Li(tmeda)-Kations vom einen zum anderen N-Atom auseinander hervorgehen [Gl. (2)]. Während dieses dynamischen Prozesses muß Li stets diesseits und die *t*Bu-Gruppen müssen jenseits des Vierlings bleiben, sonst würde auch die Nichtäquivalenz der beiden Methyl-Gruppen am vierfach koordinierten B-Atom aufgehoben; die Enantiomeren in der racemischen Verbindung **3a** werden also durch die Tautomerie in Gl. (2) ineinander übergeführt, die Konfiguration eines jeden Ammonium-N-Atoms bleibt erhalten. Interessanterweise bleibt die Äquivalenz der erwähnten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale bis -80°C in Toluol bestehen; hieraus folgt, daß die entarteten Tautomeren und der Übergangszustand der Tautomerie energetisch nahe beieinander liegt. In der kristallinen Verbindung **3a** sind die Tautomeren eingefroren; eine Äquivalenz zwischen den *t*Bu-Gruppen und den Me_2NCH_2 -Hälften von tmeda besteht im festen Zustand nicht (s. u.)

In den Verbindungen **3b, c** tritt zur konfigurativen Alternative am Ammonium-N-Atom noch die am Borat-B-Atom hinzu. Dies muß prinzipiell zu einer Aufspaltung aller NMR-Signale führen, die wir aber nur in den ^{13}C -NMR-Spektren teilweise auflösen konnten. Die Intensitäten für die Diastereomeren verhalten sich wie $57:43$ (**3b**) bzw. $60:40$ (**3c**) und spiegeln vermutlich wider, in welchem unterschiedlichen Maße die Gruppen $\text{X} = \text{Et}$ bzw. $\text{X} = \text{Bu}$ im Zuge von Reaktion (2) das Li(tmeda)-Kation in die *cis*- oder *trans*-Position dirigieren.

Molekül- und Kristallstruktur der Organolithierungsprodukte **2g** und **3a**

Die Strukturen der Moleküle **2g** und **3a** sind in Abb. 1 bzw. 2 dargestellt, die Atomparameter in Tab. 1 bzw. 2 und die Bindungslängen und Winkel in Tab. 3 bzw. 4.

Die Struktur von **2g** wird geprägt durch den Raumbedarf der zur BN-Bindung *cis*-ständigen *t*Bu-Gruppen einerseits

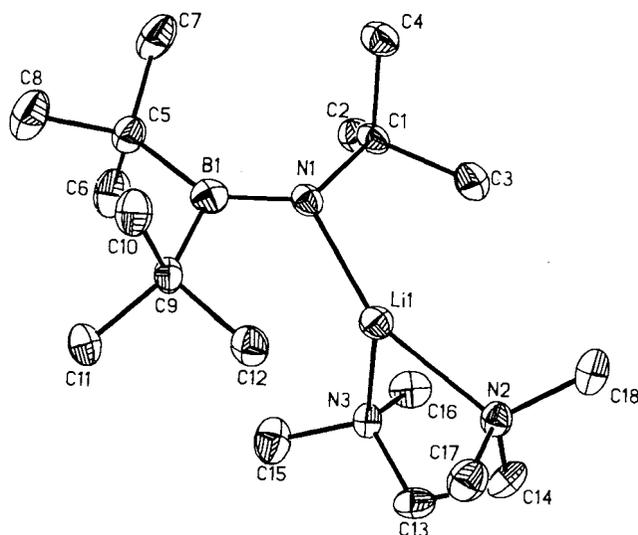


Abb. 1. Molekülstruktur von **2g** (schwere Atome als Schwingungsellipsoide mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

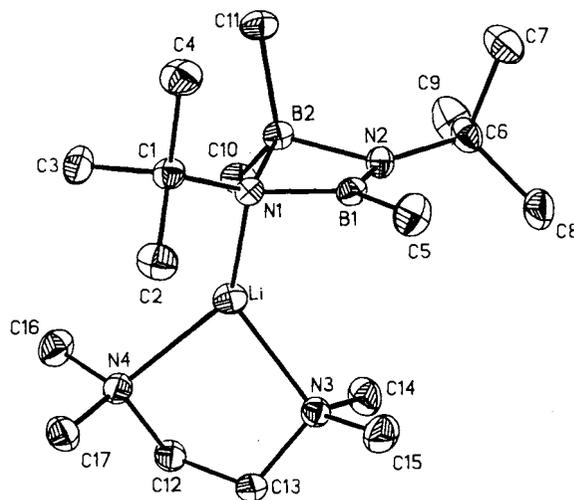


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a** (schwere Atome als Schwingungsellipsoide mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

und den Energiegewinn durch Ausbildung einer BN- π -Bindung andererseits. Ein planar koordiniertes B- und N1-Atom sind als Voraussetzung für diese π -Bindung schon deshalb gegeben, weil diese Koordination auch der sterischen Überladenheit von **2g** insgesamt am besten Genüge tut. Eine Koplanarität zwischen den Bindungsebenen um das B- und N1-Atom allerdings erlauben die *cis-t*Bu-Gruppen nicht; vielmehr bilden diese Ebenen einen Winkel von 30.4° , wodurch die Stärke der π -Bindung erheblich beeinträchtigt werden sollte. Daß der B–N1-Abstand dennoch den einer recht kurzen BN-Doppelbindung kennzeichnenden Wert von 138.3 ppm erreicht, mag auf induktive Einflüsse von Li zurückzuführen sein. Auffallend für die *cis-t*Bu-Gruppen sind die Winkel von 129.6° bzw. 134.0° , mit denen sie an die B–N1-Achse gebunden sind und die gegenüber dem Normalwinkel von 120° deutlich aufgeweitet sind. Ent-

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter (in $\text{pm}^2 \times 0.1$, definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors) von **2g** (zur Numerierung s. Abb. 1)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
N(1)	2188(2)	4162(2)	5289(1)	20(1)*
N(2)	1662(2)	6788(2)	7001(1)	22(1)*
N(3)	3844(2)	5811(2)	6902(1)	23(1)*
B(1)	2320(2)	2791(3)	5358(2)	24(1)*
Li(1)	2286(3)	5279(4)	6235(2)	23(2)*
C(1)	2226(2)	5126(3)	4650(1)	21(1)*
C(2)	3336(2)	5298(3)	4411(2)	29(1)*
C(3)	1931(2)	6498(3)	4952(2)	31(1)*
C(4)	1350(2)	4834(3)	3939(2)	28(1)*
C(5)	2903(2)	1737(3)	4816(2)	27(1)*
C(6)	4114(2)	1846(3)	5139(2)	39(1)*
C(7)	2738(3)	2003(3)	3925(2)	41(1)*
C(8)	2601(3)	238(3)	4836(2)	43(1)*
C(9)	1885(2)	2154(3)	6140(2)	21(1)*
C(10)	848(2)	1350(3)	5847(2)	29(1)*
C(11)	2691(2)	1276(3)	6694(2)	31(1)*
C(12)	1542(2)	3224(3)	6674(2)	27(1)*
C(13)	3572(2)	6457(3)	7605(2)	28(1)*
C(14)	2662(2)	7438(3)	7394(2)	29(1)*
C(15)	4497(2)	4610(3)	7118(2)	39(1)*
C(16)	4467(2)	6727(3)	6494(2)	33(1)*
C(17)	1126(2)	6144(3)	7588(2)	31(1)*
C(18)	935(2)	7813(3)	6596(2)	34(1)*

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter (in $\text{pm}^2 \times 0.1$, definiert als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors) von **3a** (zur Numerierung s. Abb. 2)

Atom	x/a	y/b	x/c	U
Li	2960(2)	2902(2)	7441(2)	23(1)*
N(1)	4683(1)	3466(1)	7558(1)	16(1)*
N(2)	6182(1)	1264(1)	7191(1)	19(1)*
N(3)	1951(1)	1438(1)	8356(1)	21(1)*
N(4)	682(1)	4013(1)	7342(1)	22(1)*
B(1)	5467(1)	2328(1)	8096(1)	18(1)*
B(2)	5787(1)	2438(1)	6401(1)	18(1)*
C(1)	4309(1)	4999(1)	7781(1)	20(1)*
C(2)	3017(1)	5522(1)	8941(1)	26(1)*
C(3)	3733(1)	5761(1)	6896(1)	27(1)*
C(4)	5689(1)	5407(1)	7767(1)	29(1)*
C(5)	5534(2)	2345(1)	9312(1)	29(1)*
C(6)	7320(1)	-153(1)	6983(1)	25(1)*
C(7)	8873(1)	-81(1)	6935(1)	34(1)*
C(8)	6776(2)	-1058(1)	7923(1)	37(1)*
C(9)	7565(2)	-868(1)	5867(1)	41(1)*
C(10)	4851(1)	2151(1)	5643(1)	24(1)*
C(11)	7249(1)	2671(1)	5596(1)	26(1)*
C(12)	24(1)	2851(1)	7597(1)	25(1)*
C(13)	290(1)	2127(1)	8591(1)	24(1)*
C(14)	2531(2)	72(1)	7687(1)	32(1)*
C(15)	2211(2)	1202(2)	9411(1)	33(1)*
C(16)	709(2)	4446(2)	6227(1)	32(1)*
C(17)	-300(1)	5240(1)	8178(1)	29(1)*

sprechend nahe kommen sich die beiden *t*Bu-Gruppen an B mit einem C–B–C-Winkel von 116.9° bzw. die *Nt*Bu- und die Li(*t*meda)-Gruppe mit einem C–N–Li-Winkel von 105.9° . Dadurch kann sich die Li–N2–N3-Ebene nahezu senkrecht zur N1–B–C1-Ebene einstellen, so daß der benachbarten *Bt*Bu-Gruppe trotz des knappen C9–B–N1-Winkels von 113.4 und der *Nt*Bu-Gruppe trotz des noch knapperen C1–N1–Li-Winkels von 105.9° hinreichend Platz zur Entfaltung ihrer Wirkungssphären bleibt. Auffallend lang, 216.7 und 223.5 ppm, fallen die Bindungen aus, mit denen *t*meda an Li gebunden ist; der Durchschnittswert in zahlreichen strukturell charakterisierten Verbindungen mit der Li(*t*meda)-Gruppe beträgt etwa 212 pm^7 .

Der Vierring als zentrales Strukturfragment von **3a** besteht aus zwei Ebenen, die sich in der Achse B1–B2 unter

Tab. 3. Bindungslängen und -winkel [pm bzw. $^\circ$] von **2g**

B1 – N1	138.3(4)	C5 – B1 – C9	116.9(2)
B1 – C5	166.3(4)	C5 – B1 – N1	129.6(3)
B1 – C9	166.9(4)	C9 – B1 – N1	113.4(2)
N1 – C1	147.2(3)	B1 – N1 – C1	134.0(2)
N1 – Li1	196.6(5)	B1 – N1 – Li1	120.1(2)
C1 – C2	153.6(4)	B1 – C5 – C6	105.0(2)
C1 – C3	153.7(4)	B1 – C5 – C7	117.2(2)
C1 – C4	153.2(3)	B1 – C5 – C8	117.8(2)
C5 – C6	153.8(3)	B1 – C9 – C10	108.1(2)
C5 – C7	153.8(4)	B1 – C9 – C11	116.4(2)
C5 – C8	154.9(4)	B1 – C9 – C12	112.9(2)
C9 – C10	154.5(3)	N1 – C1 – C2	115.0(2)
C9 – C11	154.5(3)	N1 – C1 – C3	106.8(2)
C9 – C12	152.1(4)	N1 – C1 – C4	111.4(2)
Li1 – N2	216.7(4)	N1 – Li1 – N2	153.7(2)
Li1 – N3	223.5(5)	N1 – Li1 – N3	120.2(2)
N2 – C14	147.7(3)	N2 – Li1 – N3	84.3(2)
N2 – C17	146.1(4)	C1 – N1 – B1 – C5	19.0
N2 – C18	147.0(3)	C1 – N1 – B1 – C9	-165.1
N3 – C15	146.8(3)	Li1 – N1 – B1 – C5	-143.8
N3 – C16	146.4(4)	Li1 – N1 – B1 – C9	32.1
N3 – C13	146.7(3)	B1 – N1 – Li1 – N2	-124.5
C13 – C14	150.6(4)	B1 – N1 – Li1 – N3	79.2
		N2 – C14 – C13 – N3	61.6

Tab. 4. Bindungslängen und -winkel [pm bzw. $^\circ$] von **3a**

B1 – N2	141.1(1)	B1 – N2 – B2	88.6(1)
B1 – N1	146.2(2)	N2 – B2 – N1	85.5(1)
N2 – B2	157.3(2)	B2 – N1 – B1	84.7(1)
N1 – B2	163.3(1)	N1 – B1 – N2	98.5(1)
B1 – C5	158.4(2)	N1 – B1 – C5	129.6(1)
N2 – C6	145.8(1)	N2 – B1 – C5	131.8(1)
B2 – C10	164.2(2)	B1 – N2 – C6	134.1(1)
B2 – C11	162.4(2)	B2 – N2 – C6	133.1(1)
N1 – C1	147.1(1)	N2 – B2 – C10	115.9(1)
N1 – Li	200.4(3)	N2 – B2 – C11	114.6(1)
C1 – C2	154.0(1)	B2 – N1 – C1	129.2(1)
C1 – C3	152.3(2)	B2 – N1 – Li	86.5(1)
C1 – C4	153.3(2)	B1 – N1 – C1	127.6(1)
C6 – C7	153.1(2)	B1 – N1 – Li	104.8(1)
C6 – C8	153.3(2)	N1 – Li – N3	128.4(1)
C6 – C9	152.4(2)	N1 – Li – N4	136.0(1)
Li – N3	212.6(2)	N3 – Li – N4	86.4(1)
Li – N4	220.4(2)	N1 – B1 – N2 – B2	13.4
N3 – C13	147.3(1)	B1 – N2 – B2 – N1	-11.9
N3 – C14	146.8(2)	N1 – B1 – N2 – C6	171.6
N3 – C15	146.3(2)	N1 – B2 – N2 – C6	-170.5
N4 – C15	148.1(2)	B2 – N1 – B1 – C5	164.4
N4 – C16	147.5(2)	N2 – B1 – N1 – C1	-149.9
N4 – C17	147.3(1)	B1 – N2 – B2 – C10	-126.6
C12 – C13	151.0(2)	B1 – N2 – B2 – C11	105.0
		B1 – N1 – Li – N3	19.5
		B1 – N1 – Li – N4	154.4
		N3 – C13 – C12 – N4	-63.4

einem Winkel von 162.9° schneiden. Die Ringwinkelfolge 98.5° (B1), 88.6° (N2), 85.5° (B2), 84.7° (N1) dokumentiert erwartungsgemäß, daß die dreifach koordinierten Atome ge-

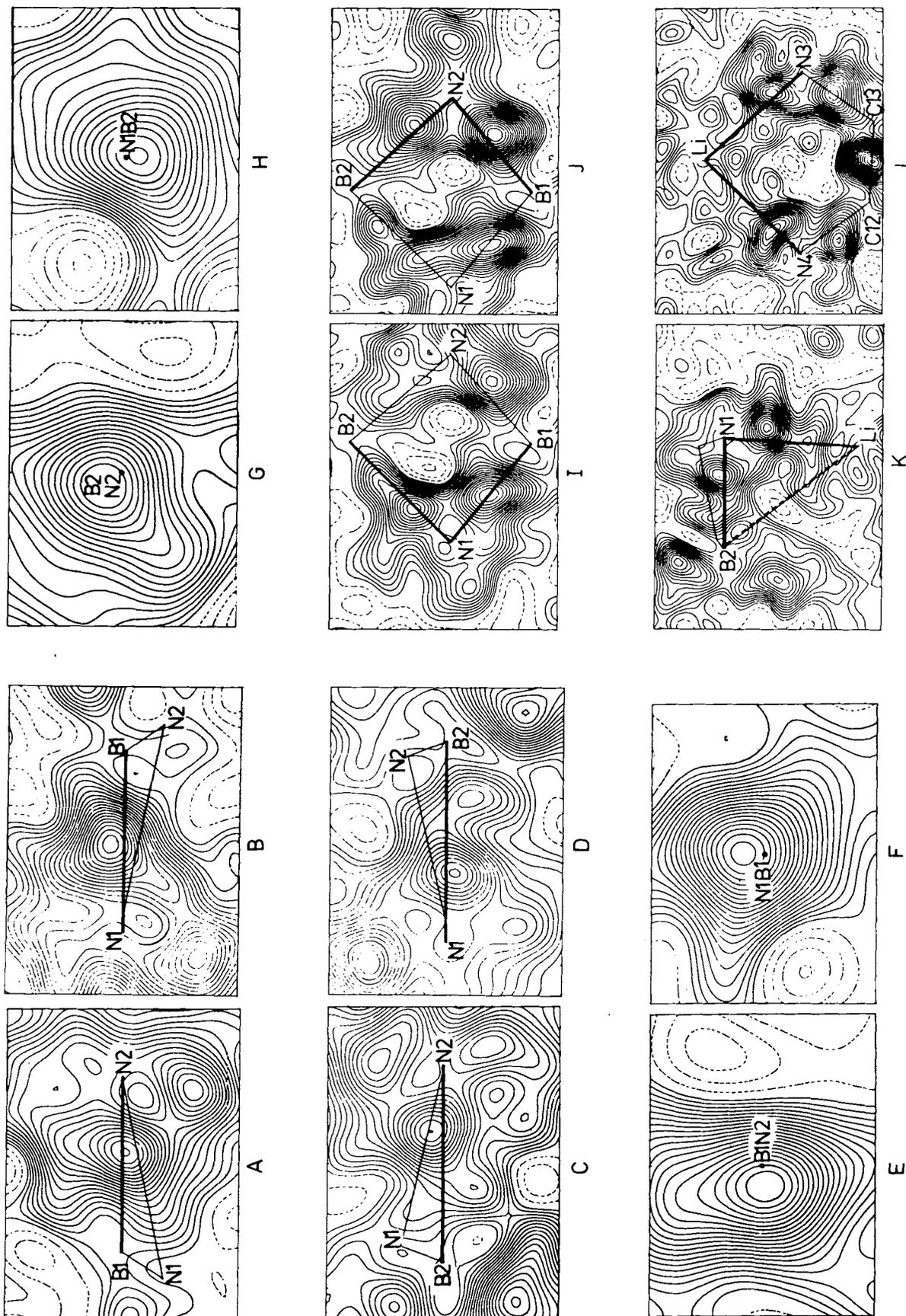


Abb. 3. Zwölf Deformationselektronendichte-Karten für **3a** (A – L; dicke bzw. dünne Strecken für Atom-Verknüpfungen in oder außerhalb der Zeichenebene; ausgezogene bzw. gestrichelte Höhenlinien für positive oder negative relative Elektronendichten in Intervallen von $2.5 \cdot 10^{-8}$ bzw. $5.0 \cdot 10^{-8} \text{ e/pm}^3$)

genüber den vierfach koordinierten den größeren Winkel beanspruchen und daß die N-Atome in Vierringen spitzere Winkel bilden als die B-Atome. Die einzige Doppelbindung im Ring zwischen B1 und N2 hat mit 142.5 pm eine charakteristische Länge, etwa im Vergleich mit dem BN-Abstand von 142 pm in $\text{Me}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ ⁸). Der Abstand B2–N1 entspricht mit 163.3 pm einer reichlich langen Einfachbindung zwischen vierfach koordinierten Atomen B und N. Bei den beiden BN-Bindungen zwischen je einem drei- und einem vierfach koordinierten Atom liegt der Abstand B2–N2 mit 157.3 pm im oberen Erwartungsbereich, dagegen ist der Abstand B1–N1 mit 147.6 pm auffallend kurz. Das Atom B1 ist erwartungsgemäß planar koordiniert (Winkelsumme 359.9°), während das Atom N2 deutlich von der Planarität abweicht (Winkelsumme 355.8°); die Bindungsachse N2–C6 ist relativ zur Ebene B1–N2–B2 um 15.5° abgelenkt, so daß die beiden *t*Bu-Gruppen eine *syn*-Stellung einnehmen. Der Abstand Li–N1 fällt mit 200.4 pm etwas länger aus als bei **2g**, eine Folge der unterschiedlichen Radien vier- und dreifach koordinierter N-Atome. Von den beiden exocyclischen Bindungen am Atom N1 ist die NLi-Bindung in bezug auf die Ringe Ebene B–N1–B2 deutlich stärker abgelenkt (74.4°) als die NC-Bindung (32.8°).

Vier unterschiedlich lange, von jeweils drei- oder vierfach koordinierten Atomen ausgehende BN-Bindungen in **3a** geben Anlaß, im Anschluß an die Strukturanalyse X–X-Elektronendeformationsberechnungen durchzuführen⁹). Zwölf Karten sind in Abb. 3 vorgestellt (A–L). Dabei sind die Schnitte so gelegt, daß in den Karten I und J die Reste elektronendichten in den Ebenen B1–N1–B2 und B1–N2–B2 dargestellt sind. Jeweils senkrecht zu diesen Ebenen mit je einer BN-Bindung in der Zeichenebene befinden sich die Karten B, D bzw. A, C. Unter diesen Abbildungen sind die Schnitte dargestellt (F, H und E, G), die orthogonal zur BN-Bindungsachse im Reste elektronendichtemaximum liegen, wobei eine Drehung um 90° um eine Achse senkrecht zur Ringe Ebene B1–N1–B2 bzw. B1–N2–B2 erfolgte. Außerdem sind die Reste elektronendichten der drei nicht koplanaren LiN-Bindungen abgebildet (K, L).

Zunächst fällt auf, daß das vierfach koordinierte und deshalb formal negativ geladene Atom B2 der Anhäufung negativer Ladung ausweicht, erkennbar an den Dichtemaxima längs der σ -Bindungen B2–N1 und B2–N2, die weit näher an den N-Atomen liegen (C,D,I,J) als an den B-Atomen. Das formal positiv geladene Ammonium-N1-Atom versorgt sich mit negativer Ladung aus den Bindungen mit B2 und vor allem mit Li (Karte K), so daß es eine Bindung mit B1 eingeht, bei der nun das Dichtemaximum in der Mitte liegt (B,I). Das Immonium-N2-Atom setzt sich ins elektrostatische Gleichgewicht durch die Übernahme von Elektronen aus den σ -Bindungen, vor allem mit B2, weniger ausgeprägt mit B1. Bei der B1–N2- π -Bindung überwiegt der Anteil auf der *anti*-Seite zu *t*Bu den auf der *syn*-Seite deutlich (E), was wegen der erwähnten Abknickung der N2-gebundenen *t*Bu-Gruppe auch zu erwarten ist; dem zur Beschreibung der BN- π -Bindung einzusetzenden p-Orbital von N2 muß ein gewisser s-Charakter beigemischt sein. – Daß das dreifach koordinierte N2-Atom einer größeren Winkelspannung un-

terliegt als das vierfach koordinierte N1-Atom, zeigt sich in den außerhalb der Verbindungslinien liegenden Dichtemaxima in der Ebene B1–N2–B2 (J,E,G), die die Vorstellung „gekrümmter Bindungen“ provozieren, während die von N1 ausgehenden Bindungen in der B1–N1–B2-Ebene „gerade“ verlaufen (I,F,H). Oberhalb und unterhalb der beiden Ringe Ebenen sind auch die von N2 ausgehenden Bindungen „gekrümmt“ (B–D, F–H), nicht aber die B1–N2-Bindung (A,E). – Der auffallend kleine, wohl durch sterische Überladenheit am N1-Atom bedingte Winkel B2–N1–Li von 86.5° hat ebenfalls gekrümmte Bindungen zur Folge (K); verbindet man in Karte K nicht B2 und Li, sondern die Dichtemaxima mit N1, so ergibt sich ein Winkel von 100°.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren (C_6D_6): Bruker WP 80 (¹H), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B), Bruker WH 270 (¹³C). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV).

Butyl{*tert*-butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}methylboran (**2a**): Zu 2.7 g (19.4 mmol) **1c**¹⁰ in 10 ml Hexan von –78°C gibt man eine Suspension, die man sich durch Zugabe von 2.25 g (19.4 mmol) tmeda zu 12 ml einer 1.6 M Lithiummethanid-Lösung in Ether bereitet hat. Nachdem man die Mischung auf Raumtemp. gebracht hat, gewinnt man durch Filtration ein festes Gemenge aus **2a** und **3c**. Die nach Abzug der bekannten NMR-Signale von **3c** verbleibenden NMR-Signale der Mischung ordnen wir dem Produkt **2a** zu, wobei die Intensitäten anzeigen, daß **2a** und **3c** im Verhältnis 2:1 vorliegen. – ¹H-NMR: $\delta = 0.49$ (s, 3H, BMe), 0.88 bis 1.83 (Bu) und 1.42 (s, *t*Bu) (zusammen 18H), 1.96 (s, NCH₂), 2.04 (s, NCH₃). – ¹¹B-NMR: $\delta = 43.6$.

tert-Butyl{*tert*-butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}methylboran (**2b**): Zu einer auf –78°C gekühlten Mischung aus 9.2 ml etherischer 1.6 M Lithiummethanid-Lösung und 10 ml Hexan gibt man eine auf –30°C gekühlte Lösung von 2.05 g (14.7 mmol) **1d**¹¹ und 1.7 g (14.6 mmol) tmeda in 10 ml Hexan. Das Gemisch geht nach 1 h Rühren und Erwärmen auf Raumtemp. in eine klare Lösung über, die i. Vak. auf die Hälfte eingengt wird. Das Produkt kristallisiert bei –30°C, wird bei dieser Temp. filtriert, mit wenig Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2.9 g (71%), Schmp. 63°C. – ¹H-NMR: $\delta = 0.76$ (s, 3H, BMe), 1.10 (s, 9H, *Bt*Bu), 1.46 (s, 9H, *Nt*Bu), 1.75 (s, 4H, NCH₂), 1.84 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: $\delta = 42.4$. – ¹³C-NMR: $\delta = 3.6$ (s, BMe), 25.9 (s, C-1 von *Bt*Bu), 30.9 (q, C-2 von *Bt*Bu), 36.0 (q, C-2 von *Nt*Bu), 46.5 (q, NMe), 52.0 (s, C-1 von *Nt*Bu), 56.9 (t, NCH₂). – MS: m/z (%) = 155 (11) [M + H – Li(tmeda)], 140 (15) [M + H – Li(tmeda) – Me], 123 (56) [Li(tmeda)⁺], 116 (31) [tmeda⁺], 98 (100) [M + H – Li(tmeda) – C₄H₉] u. a.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{BLiN}_3$ (277.3) Ber. C 64.99 H 13.45 N 15.16
Gef. C 65.54 H 13.68 N 14.77

Dasselbe Produkt **2b** erhält man, wenn man zu 13.8 ml einer auf –78°C gekühlten Lösung von Lithium-*tert*-butanid in Pentan/Hexan (1:1) eine auf –40°C gekühlte Lösung von 2.0 g (20.6 mmol) **1a**² und 2.4 g (20.6 mmol) tmeda in 10 ml Hexan gibt. Ein bei dieser Reaktion entstehendes Öl läßt sich bei –78°C verfestigen und filtrieren. Aus dem Filtrat kristallisieren nach längerem Stehenlassen bei –78°C 1.0 g (18%) **2b**.

{*tert*-Butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}{*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino}methylboran (**2c**): Zu 10.3 ml einer –78°C gekühlten Lösung von Lithiummethanid in Ether gibt man eine auf

–30°C gekühlte Lösung von 3.7 g (16.4 mmol) **1e**¹²⁾ und 1.9 g (16.4 mmol) tmeda in 15 ml Hexan. Bei Raumtemp. kristallisiert **2c** aus der Reaktionslösung aus, und zwar erhält man nach Filtrieren, Waschen mit Ether/Hexan (1:1) und Trocknen i. Vak. 5.1 g (85%), Schmp. 74°C. – ¹H-NMR: δ = 0.37 (s, 9H, SiMe), 0.80 (s, 3H, BMe), 1.34 (s, 9H, tBu, I), 1.47 (s, 9H, tBu, II), 1.87 (s, 4H, NCH₂), 1.97 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = 34.5. – MS: *m/z* (%) = 242 (13) [M + H – Li(tmeda)], 227 (100) [M + H – Li(tmeda) – Me], 171 (28) [M + H – Li(tmeda) – 2Me – C₄H₈] u.a.

C₁₈H₄₆BLiN₄Si (346.4) Ber. C 59.33 H 12.72 N 15.37
Gef. C 58.75 H 12.65 N 14.97

Butyl(tert-butyl){tert-butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}boran (2e): Wie bei **2c** vereint man 12.6 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan mit 2.8 g (20.1 mmol) **1d**¹¹⁾ und 2.3 g (19.8 mmol) tmeda in 15 ml Hexan. Bei –78°C kristallisieren 5.1 g (79%) reines **2e** aus der Reaktionslösung, Schmp. 65°C. – ¹H-NMR: δ = 0.78–1.86 (Bu) mit 1.15 (s, BrBu) und 1.47 (s, NrBu) (zusammen 27 H), 1.77 (s, 4H, NCH₂), 1.83 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = 44.2. – ¹³C-NMR: δ = 14.7 (q, C-4 von Bu), 20.3 (breit, C-1 von Bu), 25.4 (breit, C-1 von BrBu), 28.2 (t, C-2 von Bu), 31.2 (q, C-2 von BrBu), 31.8 (t, C-3 von Bu), 36.7 (q, C-2 von NrBu), 46.4 (q, NMe), 52.1 (s, C-1 von NrBu), 56.6 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 319 (1) [M⁺], 197 (14) [M + H – Li(tmeda)], 140 (100) [M + H – Li(tmeda) – C₄H₉], 123 (28) [Li(tmeda)⁺], 116 (50) [tmeda]⁺ u.a.

C₁₈H₄₃BLiN₃ (319.3) Ber. C 67.71 H 13.57 N 13.16
Gef. C 67.47 H 13.89 N 12.89

Zur selben Verbindung **2e** gelangt man, wenn man zu 13.4 ml einer auf –78°C gekühlten 1.5 M Lösung von Lithium-*tert*-butanid in Pentan/Hexan (1:1) eine auf –35°C gekühlte Lösung von 2.8 g (20.1 mmol) **1c** und 2.3 g (19.8 mmol) tmeda in 15 ml Hexan gibt. Bei –30°C kristallisieren aus der Reaktionslösung 1.5 g (23%) **2e**.

Butyl{tert-butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}{tert-butyl(trimethylsilyl)amino}boran (2f): Ebenso erhält man aus 10.3 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan und 3.7 g (16.4 mmol) **1e**¹²⁾ und 1.9 g (16.4 mmol) tmeda 5.0 g (75%) farbloses **2f**, Schmp. 55°C. – ¹H-NMR: δ = 0.36 (s, 9H, SiMe₃), 0.55–1.81 (Bu) mit 1.34 (s, tBu, I) und 1.48 (s, tBu, II) (zusammen 27H), 1.97 (2s, 16H, NCH₂ und NCH₃). – ¹¹B-NMR: δ = 34.7. – ¹³C-NMR: δ = 4.5 (q, C-4 von Bu), 6.5 (q, SiMe₃), 25.0 (breit, C-1 von Bu), 28.0 (t, C-2 von Bu), 30.8 (t, C-3 von Bu), 34.5 (q, C-2 von tBu, I) 36.3 (q, C-2 von tBu, II), 46.6 (q, NMe), 51.2 (s, C-1 von tBu, I), 52.3 (s, C-1 von tBu, II), 57.5 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 285 (6) [M + 2H – Li(tmeda)], 270 (100) [M + 2H – Li(tmeda) – Me], 171 (19) [M + 2H – Li(tmeda) – Me – C₃H₇ – C₄H₈] u.a.

C₂₁H₅₂BLiN₄Si (406.5) Ber. C 62.05 H 12.89 N 13.78
Gef. C 62.15 H 13.29 N 13.43

Di-tert-butyl{tert-butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}boran (2g): Zu 10.6 ml einer 2.0 M Lösung von Lithium-*tert*-butanid in Hexan von –78°C gibt man eine Lösung von 2.95 g (21.2 mmol) **1d** und 2.45 g (21.1 mmol) tmeda in 15 ml Hexan von –30°C. Bei –78°C kristallisiert **2g** aus der Reaktionslösung. Nach Umfällen aus Hexan erhält man 5.4 g (80%), Schmp. 75°C. – ¹H-NMR: δ = 1.32 (s, 18H, BrBu), 1.47 (s, 9H, NrBu), 1.73 (s, 4H, NCH₂), 1.85 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = 41.0. – ¹³C-NMR: δ = 26.2 (breit, C-1 von BrBu), 34.2 (q, C-2 von BrBu), 37.9 (q, C-2 von NrBu), 46.4 (q, NMe), 51.6 (s, C-1 von NrBu), 56.7 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 319 (1) [M⁺], 262 (7) [M – C₄H₉], 140 (100) [M + H – Li(tmeda) – C₄H₉] u.a.

C₁₈H₄₃BLiN₃ (319.3) Ber. C 67.71 H 13.57 N 13.16
Gef. C 67.89 H 13.84 N 13.21

tert-Butyl{tert-butyl[(tetramethylethylendiamin)lithio]amino}{tert-butyl(trimethylsilyl)amino}boran (2h): Aus 8.2 ml einer 2.0 M Lösung von Lithium-*tert*-butanid in Hexan und einer Lösung von 3.7 g (16.4 mmol) **1e** und 1.9 g (16.4 mmol) tmeda in 15 ml Hexan erhält man 5.1 g (77%) **2h**, Schmp. 78°C. – ¹H-NMR: δ = 0.62 (s, 9H, SiMe₃), 1.23 (s, 9H, BrBu), 1.52 (s, 9H, NrBu, I), 1.70 (2 s, 13H, NrBu, II, und NCH₂), 1.85 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = 35.1. – ¹³C-NMR: δ = 7.1 (q, SiMe₃), 28.4 (s, C-1 von BrBu), 34.3 (q, C-2 von BrBu), 35.0 (q, C-2 von NrBu, I), 36.5 (q, C-2 von NrBu, II), 46.8 (q, NMe), 51.7 (s, C-1 von NrBu, I), 51.8 (s, C-1 von NrBu, II), 57.2 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 285 (1) [M + 2H – Li(tmeda)], 270 (33) [M + 2H – Li(tmeda) – Me], 288 (80) [M + 2H – Li(tmeda) – Me – C₃H₆], 171 (100) [M + 2H – Li(tmeda) – Me – C₃H₆ – C₄H₉] u.a.

C₂₁H₅₂BLiN₄Si (406.5) Ber. C 62.05 H 12.89 N 13.78
Gef. C 61.97 H 12.90 N 13.59

Dasselbe Produkt **2h** erhält man wie folgt: Zu einer Lösung von 1.5 g (10.3 mmol) *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin¹³⁾ und 1.3 g (10.3 mmol) tmeda in 10 ml Hexan tropft man bei Raumtemp. 6.5 ml einer 1.6 M Lösung von Lithiumbutanid in Hexan. Nach 3 h Rühren wird die Lösung auf –78°C abgekühlt, wobei das entstandene Amid teilweise ausfällt. In diese Suspension gibt man 1.4 g (10.1 mmol) **1d**⁹⁾ in 5 ml Hexan. Man erwärmt auf Raumtemp., filtriert von unlöslichen Anteilen und läßt die Lösung bei –78°C stehen. Es kristallisieren 2.7 g (66%) **2h**.

1,3-Di-tert-butyl-2,4,4-trimethyl-3-[(tetramethylethylendiamin)lithio]-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (3a): Zu 6.4 ml einer 1.6 M Lösung von Lithiummethanid in Diethylether gibt man zunächst 1.2 g (10.3 mmol) tmeda, kühlt dann auf –196°C ab und kondensiert 2.0 g (20.6 mmol) **1a**²⁾ dazu. Nach 1 h Rühren bei –78°C bringt man die Reaktionsmischung auf –20°C, wobei 2.4 g (71%) **3a** auskristallisieren. – ¹H-NMR: δ = –0.12 und 0.48 (breit, 6H, BMe₂), 0.56 (s, 3H, Me an B-2), 1.34 (s, 18H, tBu), 1.85 (s, 4H, NCH₂), 1.97 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = –0.7 und 36.2 (2 s, 1:1). – ¹³C-NMR (–30°C): δ = 2.9 (q, Me an B-2), 12.4 und 14.4 (breit, BMe₂), 33.6 (q, C-2 von tBu), 46.2 (q, NMe), 50.4 (s, C-1 von tBu), 56.3 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 195 (86) [M + H – Li(tmeda) – Me], 179 (3) [M – Li(tmeda) – 2Me], 139 (100) [M + H – Li(tmeda) – Me – C₄H₈], 123 (15) [M + H – Li(tmeda) – 2Me – C₄H₈], 116 (41) [tmeda]⁺ u.a.

C₁₇H₄₃B₂LiN₄ (332.1) Ber. C 61.48 H 13.05 N 16.87
Gef. C 61.39 H 13.14 N 16.81

Dasselbe Produkt **3a** erhält man, wenn man eine Lösung von 3.9 g (20.1 mmol) **5a**²⁾ und 2.3 g (19.8 mmol) tmeda in 20 ml Hexan mit 12.5 ml einer 1.6 M Lösung von Lithiummethanid in Diethylether vereint, 2 h zum Sieden erhitzt und dann auf –25°C kühlt, wobei 5.3 g (81%) **3a** auskristallisieren.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-4-methyl-3-[(tetramethylethylendiamin)lithio]-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (3b): Zu einer auf –40°C gekühlten Lösung von 1.7 g (15.3 mmol) **1b**¹⁰⁾ und 0.9 g (7.7 mmol) tmeda in 10 ml Hexan gibt man 4.8 ml einer 1.6 M Lösung von Lithiummethanid in Diethylether. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der verbliebene Feststoff in Hexan aufgenommen, von Unlöslichem filtriert und dann auf –25°C abgekühlt. Dabei kristallisieren 1.2 g (43%) **3b**, Schmp. 75°C. – ¹H-NMR: δ = –0.12 und 0.46 [2 s, breit, 3H, BMe, I und II; die Isomeren I und II beziehen sich auf eine syn- bzw. *anti*-Position der Gruppen Me und Li(tmeda) hinsichtlich der Vierringebene], 0.96–1.62 (BEt) mit 1.52 (s, tBu) (zusammen 28H), 1.90 (s, 4H, NCH₂), 2.05 (s, 12H, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = 0.1 und 37.0 (2 s, 1:1). – ¹³C-NMR: δ = 9.7 (breit, BMe), 10.5 und 11.3 (2

q, C-2 von Et, I bzw. II, an B-2, die Intensitäten zu I und II sind wegen einer Überlagerung mit dem breiten BMe-Signal nicht auflösbar, 12,9 und 13,5 (2q im Verh. 43:57, C-2, von Et, I bzw. II, an B-4) 20,6 (breit, C-1 aller 4 Et-Gruppen), 34,0 und 34,4 (2q im Verh. 57:43, C-2 von tBu, I bzw. II), 46,5 (q, NMe), 50,6 und 50,7 (2s im Verh. 57:43, C-1 von tBu, I bzw. II), 56,7 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 223 (31) [M + H – Li(tmeda) – Me], 208 (100) [M + H – Li(tmeda) – 2Me], 167 (69) [M + H – Li(tmeda) – Me – C₄H₈], 152 (100) [M + H – Li(tmeda) – 2Me – C₄H₈], 136 (31) [M + H – Li(tmeda) – C₄H₈ – NH₂], 116 (20) [tmeda⁺] u.a.

C₁₉H₄₇B₂LiN₄ (360.2) Ber. C 63.36 H 13.15 N 15.56
Gef. C 63.73 H 13.45 N 15.41

Zu 10,6 ml einer 1,6 M Suspension von Lithiummethanid in Ether/Hexan (1:1) gibt man 1,95 g (16,8 mmol) tmeda, kühlt die Lösung auf –78°C, gibt dann eine Lösung von 3,75 g (16,9 mmol) **5b**²⁾ in 10 ml Hexan hinzu und rührt 1 h bei Raumtemp. Bei –25°C kristallisieren aus der Lösung 4,3 g (71%) **3b**.

2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-4-methyl-3-[(tetramethylethylen-diamin)lithio]-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (3c): Zu 3,6 ml einer 1,6 M Suspension von Lithiummethanid in Ether/Hexan (1:1) gibt man bei Raumtemp. erst 0,7 g (6,0 mmol) tmeda, dann eine Lösung von 1,6 g (5,8 mmol) **5c**³⁾ in 10 ml Hexan. Beim Abkühlen auf –25°C erhält man 1,8 g (75%) kristallines **3c**, Schmp. 74°C. – ¹H-NMR: δ = 0,03–1,90 (BMe, BBu), 1,48 (s, tBu), 1,78 (NCH₂), 1,93 (s, NMe). – ¹¹B-NMR: δ = –0,5 und 38,7 (2s, 1:1). – ¹³C-NMR: δ = 10,3 (breit, BMe), 14,2 (q, C-4 von Bu an B-2), 14,8 und 14,9 (2q im Verh. 40:60, C-4, von Bu, I und II, an B-4), 18,9 (breit, C-1 von Bu), 27,6 (t, C-2 von Bu an B-2), 28,4 und 29,0 (2t im Verh. 60:40, C-2 von Bu, I bzw. II, an B-4), 29,3 (t, C-3 von Bu an B-2), 31,4 und 31,6 (2t im Verh. 40:60, C-3 von Bu an B-4), 34,1 und 34,3 (2q im Verh. 60:40, C-2 von tBu, I bzw. II), 46,4 (q, NMe), 50,5 und 50,7 (2s im Verh. 60:40, C-1 von tBu, I bzw. II), 57,1 (t, NCH₂). – MS: *m/z* (%) = 294 (1) [M + H – Li(tmeda)], 279 (14) [M + H – Li(tmeda) – Me], 237 (100) [M + H – Li(tmeda) – C₄H₉], 223 (28) [M + H – Li(tmeda) – Me – C₄H₈], 181 (38) [M + H – Li(tmeda) – C₄H₉ – C₄H₈], 116 (50) [tmeda⁺] u.a.

C₂₃H₅₅B₂LiN₄ (416.3) Ber. C 66.36 H 13.32 N 13.46
Gef. C 66.09 H 13.73 N 13.77

Das Produkt **3c** entsteht auch aus **1c** und LiMe/tmeda im Gemenge mit **2a** wie oben beschrieben.

Bis(tetramethylethylen-diamin)lithium-butyltrimethylborat (4c): Zu 15,3 ml einer 1,6 M Lithiummethanid-Lösung in Diethylether gibt man 15 ml Hexan und kühlt auf –78°C. In die so entstandene Suspension tropft man eine Lösung von 3,4 g (24,4 mmol) **1c** und 2,85 g (24,5 mmol) tmeda in 20 ml Hexan. Man erwärmt auf Raumtemp. und filtriert vom unlöslichen **4c**, von dem 0,4 g (14%, bezogen auf den Unterschub an LiMe) isoliert werden. Aus dem Filtrat kann man noch **3c** gewinnen. – ¹H-NMR ([D₁₈]HMPT): δ = –0,05 [q, J(BH) = 3,5 Hz, 9H, BMe], 0,18–1,85 (9H, Bu), 2,05 (s, 24H NMe), 2,23 (s, 8H, NCH₂). – ¹¹B-NMR ([D₁₈]HMPT): δ = –19,5. – ¹³C-NMR ([D₁₈]HMPT): δ = 15,0 (q, C-4), 16,9 [q, J(BC) = 40,8 Hz, BMe], 28,8 (t, C-2), 31,9 (t, C-3), 45,8 (q, NMe), 58,2 (t, NCH₂).

C₁₉H₅₀BLiN₄ (352.4) Ber. C 64.76 H 14.30 N 15.90
Gef. C 62.91 H 14.31 N 15.54

tert-Butyl(tert-butylamino)methylboran (6b): In eine auf –78°C gekühlte Lösung von 5,5 g (19,8 mmol) **2b** leitet man 2,2 g (60,3 mmol) trockenes HCl-Gas. Bei Raumtemp. wird filtriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Bei Sdp. 30°C/10 Torr erhält man 2,3 g (75%) **6b**. – ¹H-NMR: δ = 0,67 (s, 3H, Me), 1,08 (s, 9H, tBu), 1,27 (s, 9H, tBu), 4,35 (breit, NH). – ¹¹B-NMR: δ =

46,5. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1,5 (breit, Me), 27,7 (q, C-2 von tBu), 32,4 (q, C-2 von tBu), 49,3 (s, C-1 von tBu).

C₉H₂₂BN (155.1) Ber. C 69.70 H 14.30 N 9.03
Gef. C 68.45 H 14.40 N 9.64

Dibutyl(tert-butylamino)boran (6d): Zu 16,2 ml einer 1,6 M Lösung von Lithiumbutanid von –78°C gibt man eine Lösung von 3,6 g (25,9 mmol) **1c**¹⁰⁾ und 3,0 g (25,8 mmol) tmeda in 15 ml Hexan von –40°C. Ohne das dabei wohl vorwiegend entstehende **2d** aufzuarbeiten, leitet man bei –78°C 2,8 g (76,8 mmol) HCl-Gas in die Reaktionslösung, filtriert von ausgeschiedenen Salzen und erhält dann bei Sdp. 50°C/1 Torr 3,3 g (65%) **6d**. – ¹H-NMR: δ = 0,48–2,08 (Bu) mit 1,67 (s, tBu), 3,98 (breit, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 47,3.

C₁₂H₂₈BN (197.2) Ber. C 73.10 H 14.31 N 7.10
Gef. C 73.21 H 14.61 N 6.98

Butyl(tert-butyl)(tert-butylamino)boran (6e): Analog zu **6b** setzt man 6,2 g (19,4 mmol) **2e** mit 2,2 g (60,3 mmol) HCl-Gas um und destilliert bei 40°C/1 Torr 3,15 g (82%) **6e**. – ¹H-NMR: δ = 0,76–1,63 (Bu), 0,94 (s, tBu), 1,15 (s, tBu), 4,27 (breit, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 47,1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13,9 (q, C-4 von Bu), 17,3 (breit, C-1 von Bu), 22,5 (breit, C-1 von tBu), 26,9 (t, C-2 von Bu), 28,4 (q, C-2 von tBu), 28,5 (t, C-3 von Bu), 32,9 (q, C-2 von tBu), 49,7 (s, C-1 von tBu).

C₁₂H₂₈BN (197.2) Ber. C 73.10 H 14.31 N 7.10
Gef. C 73.06 H 14.45 N 7.34

Di-tert-butyl(tert-butylamino)boran (6g): Ebenso erhält man aus 9,3 g (29,1 mmol) **2g** und 3,2 g (87,8 mmol) HCl-Gas bei Sdp. 58°C/10 Torr 4,8 g (84%) **6g**, dessen NMR-Spektren mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmen¹⁴⁾.

Di-tert-butyl(tert-butylmethylamino)boran (7g): Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 3,3 g (10,3 mmol) **2g** in 15 ml Hexan gibt man 6,0 g (42,3 mmol) Iodmethan, rührt 12 h bei Raumtemp., filtriert und erhält dann bei Sdp. 60°C/1 Torr 1,6 g (74%) **7g**. – ¹H-NMR: δ = 1,14 (s, 18H, tBu), 1,16 (s, 9H, tBu), 2,43 (s, 3H, Me). – ¹¹B-NMR: δ = 61,4. – MS: *m/z* (%) = 211 (1) [M⁺], 154 (84) [M – C₄H₉], 98 (100) [M – C₄H₉ – C₄H₈] u.a.

C₁₃H₃₀BN (211.2) Ber. C 73.93 H 14.32 N 6.63
Gef. C 73.31 H 14.44 N 7.32

Di-tert-butylchlorboran (8g) aus **2g**: Bei –78°C leitet man in eine Lösung von 2,6 g (8,1 mmol) **2g** in 15 ml Hexan 1,5 g (41,1 mmol) HCl-Gas und erhält bei der destillativen Aufarbeitung 0,9 g (69%) **8g**, das NMR-spektrometrisch identifiziert wird¹⁴⁾.

Röntgenstrukturanalyse von 2g und 3a: Hierzu wurde ein Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator sowie Tieftemperatureinrichtung (Stabilität ± 0,4°C) eingesetzt. Die Kristalle waren unter Inertgas in Glaskapillaren eingeschlossen; die Zelldimensionen wurden durch automatische Indizierung zentrierter Reflexe, und die Laue-Symmetrie wurde durch Schwenkaufnahmen direkt auf dem Diffraktometer bestimmt. Beide Datensammlungen erfolgten mit der ω-Scan-Technik. Zur Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit Block-Kaskadenmethoden diente das SHELXTL-Programm¹⁵⁾. Bei **3a** wurde zunächst das Modell bis 2θ_{max} = 60° vollständig verfeinert (H isotrop, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop), während die Messung im Bereich 60° ≤ 2θ ≤ 70° lief. Mit diesen Atomparametern wurden die Intensitäten für den Bereich 70° ≤ 2θ ≤ 80° und 80° ≤ 2θ ≤ 90° berechnet und anschließend nur jene in beiden Bereichen vermessen, die größer waren als ein Zehntel der in beiden Bereichen jeweils höchsten berechneten Intensitäten. (Wir haben diese Methode mit Hochwinkelverfeinerungen der

Strukturanalyse des Oxalsäure-Dihydrats getestet und gefunden, daß so nur wenige Reflexe aus der Liste der beobachteten Strukturfaktoren [$F_o \geq 3.5\sigma(F)$] herausfallen, was keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Hochwinkelverfeinerung hat; die eingesparte Meßzeit betrug ca. 30%¹⁶⁾. Weitere Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tab. 5 zusammengefaßt¹⁷⁾.

Tab. 5. Kristall- und Strukturdaten von **2g** und **3a**

	2g	3a
Summenformel	C ₁₈ H ₄₃ BLiN ₃	C ₁₇ H ₄₃ B ₂ LiN ₄
MG	319.3	332.1
Kristalldimensionen [mm]	0,28 × 0,25 × 0,21	0,63 × 0,58 × 0,29
Zelldimensionen a [pm]	1261.8(4)	983.2(5)
b [pm]	999.8(5)	1002.2(6)
c [pm]	1726.6(8)	1282.1(8)
α [°]	90	88.29(5)
β [°]	99.87(3)	69.15(4)
γ [°]	90	71.20(4)
V [pm ³ · 10 ³]	2.149(1)	1.1125(11)
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P1
Z	4	2
d _{ber} [g/cm ³]	0.98	0.97
μ [cm ⁻¹]	0.52	0.53
Meßtemperatur [°C]	-145	-160
2Θ (max) [°]	40	60, 90*
Anzahl unabhängiger Reflexe	2009	6477, 11033*
Anzahl beobachteter Reflexe	1600	5204, 9899*
Beobachtungsgrenze (σF _o)	3.5	3.5
Parameterzahl	260	389, 217*
R	0.044	0.051, 0.066*
R _w	0.041	0.054, 0.066*
[w ⁻¹ - σ ² (F _o)]F _o ²	34 · 10 ⁻⁴	7.1 · 10 ⁻⁴
Max. Restelektronendichte (e/pm ³ · 10 ⁶)	0.16	0.42, 0.50*

* Hochwinkelverfeinerung nach $W \cdot [1 - \exp(-5 \cdot \sin\Theta/\lambda)^2]$ mit den fixierten Wasserstoffparametern aus der Verfeinerung bis $2\Theta_{\max} = 60^\circ$.

CAS-Registry-Nummern

1a: 96609-48-2 / **1b**: 83183-09-9 / **1c**: 83183-11-3 / **1d**: 89786-99-2 / **1e**: 93109-75-2 / **2a**: 110095-99-3 / **2b**: 110096-00-9 / **2c**: 110096-01-0 / **2d**: 110096-02-1 / **2e**: 110116-29-5 / **2f**: 110096-03-2 / **2g**: 110096-04-3 / **2h**: 110096-05-4 / **3a**: 110096-06-5 / **3b**: 110096-07-6 / **3c**: 110096-08-7 / **4c**: 110116-31-9 / **5a**: 62948-82-7 / **5b**: 96609-50-6 / **5c**: 86066-96-8 / **6b**: 110078-49-4 / **6d**: 110078-50-7 / **6e**: 110078-51-8 / **6g**: 105427-07-4 / **7g**: 110078-52-9 / **8g**: 81175-90-8 / Me₃CNHSiMe₃: 5577-67-3

- ¹⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- ²⁾ K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.
- ³⁾ K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2994.
- ⁴⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR, Grundlagen und Fortschritte*, Bd. 14, Springer, Berlin, Heidelberg 1978.
- ⁵⁾ H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1361.
- ⁶⁾ D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 1.
- ⁷⁾ W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 354.
- ⁸⁾ G. J. Bullen, N. H. Clark, *J. Chem. Soc.* **1970**, 992.
- ⁹⁾ J.-M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1298.
- ¹⁰⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819.
- ¹¹⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.
- ¹²⁾ P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205.
- ¹³⁾ R. M. Pike, *J. Org. Chem.* **26** (1981) 232.
- ¹⁴⁾ H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **119** (1986) 338.
- ¹⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4.1) (1983).
- ¹⁶⁾ N. Augart, *Diplomarbeit*, Univ.-Gesamthochschule Essen, 1985.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52483, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[178/87]