

Additions- und Einschleibungsreaktionen von subvalenten Bor-Verbindungen mit Aromaten

Anton Meller*, Uwe Seebold, Walter Maringgele und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 7. November 1989

Key Words: Cyclopentadiene, pentamethyl- / Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl- / *o*-Xylene / Boron compounds, subvalent

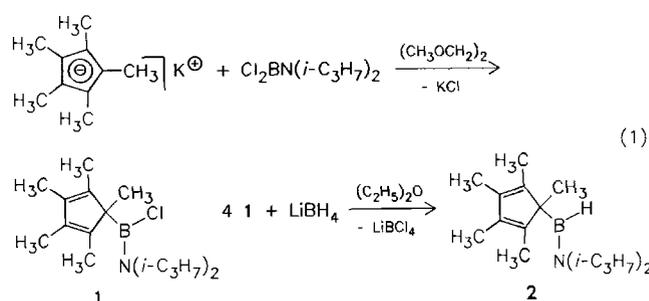
Addition and Insertion Reactions of Subvalent Boron Species with Aromatic Compounds

Dichloro(diisopropylamino)borane reacts with pentamethylcyclopentadienide providing the substitution product **1**. A suspension of a sodium-potassium alloy in 1,2-dimethoxyethane and 1,2,4,5-tetramethylbenzene reacts with difluoro(diisopropylamino)borane to give 1,4-bis[fluoro(diisopropylamino)boryl]-2,3,5,6-tetramethyl-2,5-cyclohexadiene (**3**). If *o*-xylene is used instead of 1,2,4,5-tetramethylbenzene in this reaction, 1,4-

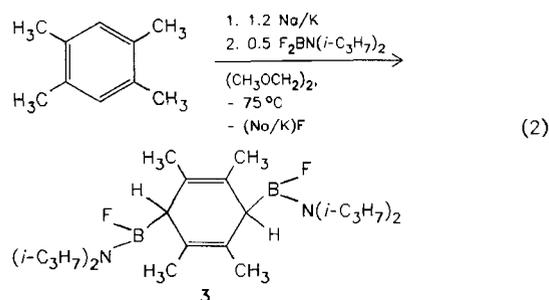
bis[fluoro(diisopropylamino)boryl]-2,3-dimethyl-2,5-cyclohexadiene (**4**) is the main product; however, the bicyclic compound **5** is also formed by formal insertion of two aminoborene units "BNR₂" into the carbon skeleton and by addition of two (FBNR₂) units. The compounds are characterized by elemental analyses and spectroscopically [MS, NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F)]. An X-ray structure analysis of **5** is presented.

Umsetzungen von Carben- oder Carbenoid-analogen Spezies, die durch Enthalogenierung von Dihalogen(diisopropylamino)boranen mit Natrium/Kalium-Legierung in 1,2-Dimethoxyethan erzeugt werden, mit Aromaten¹⁻³ führen im allgemeinen zu Produkten der Zusammensetzung Aromat · *n* (BNR₂), wobei die formellen Boren-Einheiten „BNR₂“ in das Kohlenstoff-Gerüst der Ausgangsverbindung als Ringglieder eingeschoben sind. Die Produkte sind meist bi- oder tricyclische Systeme, die noch eine oder zwei Doppelbindungen enthalten. Tragen die als Ausgangsverbindungen dienenden Aromaten Methyl-Gruppen (Toluol, *m*-Xylol), so sind diese Doppelbindungen stets an einem Methylsubstituierten Ring-Kohlenstoff-Atom fixiert. In einzelnen Fällen findet man auch Verbindungen, in denen CH₂-Gruppen infolge von Wasserstoff-Übertragung gebildet wurden⁴. Immer aber liegen die Kohlenstoff-Atome in sp²- bzw. sp³-Geometrie, die Bor-Atome in sp²-Geometrie vor. Es zeigt sich nun, daß in Fällen, in denen wenigstens zwei Methyl-Gruppen in aromatischen Verbindungen vicinal angeordnet sind, bei der Borylierung mit Enthalogenierungsprodukten von Dihalogen(diisopropylamino)boranen verbleibende Doppelbindungen zwischen den die Methyl-Gruppen tragenden Kohlenstoff-Atomen angeordnet sind und daß — je nach der Ausgangsverbindung — normale Substitution des metallierten Aromaten durch die Halogen(diisopropylamino)-Gruppe stattfindet, oder Addition zweier derartiger Gruppen allein oder unter Einschleibung formeller „Boren“-Einheiten in das Kohlenstoff-Gerüst des Aromaten erfolgen kann.

Pentamethylcyclopentadienylkalium reagiert in 1,2-Dimethoxyethan mit Dichlor(diisopropylamino)boran in glatter Reaktion zu 1-[Chlor(diisopropylamino)boryl]-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien (**1**). **1** kann mit LiBH₄ zu der entsprechenden (BH)-Verbindung **2** reduziert werden [Gl. (1)].



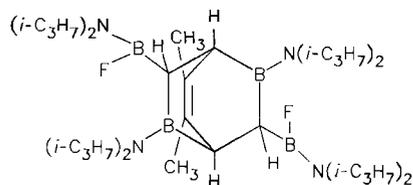
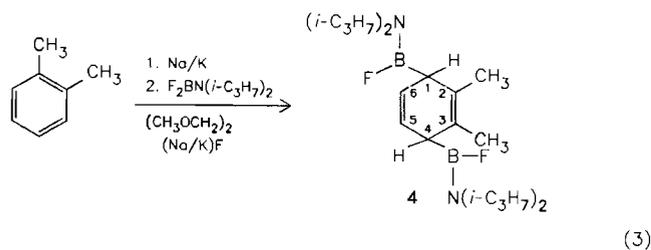
2 entsteht aber auch in geringer Menge neben einer Vielzahl von nicht trennbaren weiteren Produkten, wenn man ein 1:1-Gemisch von Pentamethylcyclopentadien und Dichlor(diisopropylamino)boran in 1,2-Dimethoxyethan mit Natrium/Kalium-Legierung reduziert. Hingegen addiert 1,2,4,5-Tetramethylbenzol bei der Umsetzung mit Kalium/Natrium-Legierung und Difluor(diisopropylamino)boran zwei Fluor(diisopropylamino)boryl-Einheiten unter 1,4-Addition [Gl. (2)].



Während **3** rein isoliert werden konnte, liefern die anderen Tetramethylbenzole Isomerengemische, und zwar das 1,2,3,5-Tetramethylbenzol ein Gemisch der in *o*- und *p*-Positionen mit Fluor(diisopropylamino)boryl-Resten disubstituierten Derivate. Das 1,2,3,4-Tetramethylbenzol wird hin-

gegen nicht am Benzol-Ring substituiert, sondern ergibt isomere (Diisopropylamino)bis(trimethylbenzyl)borane⁵. Die Isomerengemische konnten wir bisher nicht auftrennen.

Ganz anders verläuft die Reaktion mit *o*-Xylol [Gl. (3)].



Hier erfolgt neben der 1,4-Addition von zwei $[B(F)N(i-C_3H_7)_2]$ -Einheiten, die zum Cyclohexadien-Derivat **4** führt, auch die Einschlebung zweier „Borene“, $[BN(i-C_3H_7)_2]$, in das Kohlenstoff-Gerüst, so daß daneben ein entsprechendes 2,5-Diborabicyclo[2.2.2]octen-Derivat **5** entsteht. Die Doppelbindung ist wieder zwischen den beiden C-Atomen fixiert, die die Methyl-Reste tragen. Von **5** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Diskussion und Spektren

Wie bei allen Reaktionen mit hochreaktiven Teilchen entsteht bei den vorbeschriebenen Umsetzungen jeweils eine Vielzahl von Produkten, die nur teilweise getrennt bzw. so weit angereichert werden können, daß eine spektroskopische Identifizierung möglich ist. Wegen der mühseligen Trennungsschritte (destillative Fraktionierung viskoser Schmelzen) sind die isolierten Mengen der identifizierten Reaktionsprodukte sicher weit geringer als ihr tatsächlicher Anteil im Reaktionsgemisch. Man kann davon ausgehen, daß die isolierten Substanzen wahrscheinlich die im Reaktionsgemisch am stärksten vertretenen Spezies sind. In kondensierter Phase wäre darüber hinaus eine Aussage, ob bei der Herstellung von **5** freies „Diisopropylaminoboren“ auftritt, spekulativ. Sicher ist, daß das (die) Enthalogenierungsprodukt(e) von Dihalogen(diisopropylamino)boranen^{1–3} Carben-Analogue von Elementen der zweiten und dritten Periode (z. B. Nitrene, Silylene, Phosphinidene) wie auch die Carbene selbst (alles 6-Elektronen-Spezies) in ihrer Reaktivität bei weitem übertreffen. Ein solches Verhalten könnte man für 4-Elektronen-Spezies – wie Borene – erwarten. Dennoch ist eine Sequenz von Radikalreaktionen nicht auszuschließen.

Die Massenspektren enthalten unter EI-Bedingungen (70 eV) die Isotopenmuster der Molekülionen. Unter FI-Bedingungen bilden diese die Basis. Die NMR-Spektren entsprechen den angegebenen Strukturen. Die ¹¹B- und ¹⁹F-Signale bedürfen keiner Interpretation. Die ¹H- und ¹³C-

Signale zeigen, daß bei Raumtemperatur Verbindung **1** statisch, **2** jedoch fluktuierend vorliegt. Der Grund dafür ist die größere Lewis-Acidität des Bor-Atoms in **2**. Sigmatrope Umlagerungen an Pentamethylcyclopentadienylboranen sind seit langem bekannt⁶. Bei **1** tritt im ¹³C-NMR-Spektrum das Bor-ständige C-1 des Ringes bei Raumtemperatur nicht in Erscheinung. In **5** fallen die ¹³C-NMR-Signale für C-1 und -4, C-3 und -6 sowie C-7 und -8 symmetriebedingt ebenso zusammen wie die ¹H-NMR-Signale von 1- und 4-H, 3- und 6-H und jene der Methyl-Gruppen an C-7 und -8; die Signale von 1-, 4-H und 3-, 6-H zeigen entsprechende Kopplungen mit den B-ständigen Fluor-Atomen. Bei den ¹³C-NMR-Signalen wird eine HF-Kopplung für C-7, -8 beobachtet, während sie bei den Bor-ständigen, breiten ¹³C-NMR-Signalen (C-1, -4 und C-3, -6) und den Signalen von sp²-C-7, -8 nicht beobachtet wird. Auch bei den Methyl-Gruppen der Isopropyl-Reste tritt – symmetriebedingt – eine paarweise Aufspaltung für einander gegenüberliegende Isopropyl-Gruppen auf. Von den an die BF-Gruppierungen gebundenen Diisopropylamino-Gruppen zeigen die zu den Fluor-Atomen *trans*-ständigen Isopropyl-Methin-Gruppen eine deutliche ³J_{C,F}-Kopplung. Das gleiche gilt sinngemäß für die Spektren von Verbindung **4**. Von Verbindung **5** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 5

Das Molekül (Abb. 1) besitzt eine zweizählige Symmetrie derart, daß die Achse ($x = 0, z = 0.75$) senkrecht auf der Doppelbindung und zu der durch die Atome B(2)–C(3)–B(2a)–C(3a) gebildeten Ebene des Hauptringes steht. Letzterer besitzt Boot-Konformation, der Bindungswinkel B(2)–C(1)–C(3a) beträg 106°. Wie von uns schon früher beobachtet³, führt eine zunehmende Substitution mit Bor an den C-Atomen zu einer deutlichen Verlängerung der C–C-Bindungsabstände, z. B. C(1)–C(3a) mit 158.4 pm. (vgl. Tab. 1, Tab. 2).

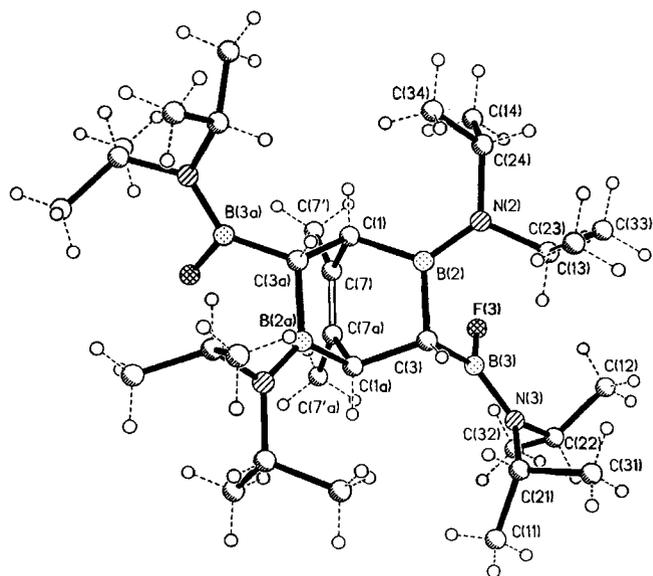


Abb. 1. Molekülstruktur von **5**

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **5**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	687(2)	3476(5)	7575(1)	45(1)
B(2)	413(2)	2491(6)	7021(2)	45(2)
N(2)	812(1)	1635(4)	6661(1)	47(1)
C(3)	-415(2)	2534(5)	6915(1)	44(1)
B(3)	-691(2)	3430(6)	6363(2)	47(2)
F(3)	-295(1)	4695(3)	6207(1)	87(1)
N(3)	-1280(2)	3126(4)	5993(1)	46(1)
C(7)	348(2)	5115(5)	7534(1)	50(1)
C(7')	818(2)	6576(5)	7589(2)	79(2)
C(11)	-2485(2)	2389(6)	6168(2)	78(2)
C(21)	-1753(2)	1813(5)	6096(2)	53(2)
C(31)	-1767(2)	488(5)	5654(2)	78(2)
C(12)	-957(2)	3953(6)	5055(2)	86(2)
C(22)	-1490(2)	4063(5)	5479(2)	58(2)
C(32)	-1654(2)	5802(4)	5602(2)	95(2)
C(13)	531(2)	-1017(2)	6214(2)	87(2)
C(23)	476(2)	793(6)	6161(2)	59(2)
C(33)	722(2)	1364(7)	5613(2)	85(2)
C(14)	1919(2)	3117(6)	6639(2)	80(2)
C(24)	1578(2)	1514(5)	6730(2)	58(2)
C(34)	1865(2)	722(6)	7280(2)	74(2)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **5**

C(1)-B(2)	159.3 (6)	C(1)-C(7)	150.5 (6)
C(1)-C(3a)	158.4 (5)	B(2)-N(2)	140.9 (6)
B(2)-C(3)	159.4 (5)	C(3)-B(3)	155.7 (6)
B(3)-F(3)	137.2 (6)	B(3)-N(3)	138.7 (5)
C(7)-C(7')	151.0 (6)	C(7)-C(7a)	133.9 (7)
B(2)-C(1)-C(7)	107.7(3)	B(2)-C(1)-C(3a)	106.1(3)
C(7)-C(1)-C(3a)	108.3(3)	C(1)-B(2)-N(2)	127.5(3)
C(1)-B(2)-C(3)	111.0(3)	N(2)-B(2)-C(3)	121.5(3)
B(2)-C(3)-B(3)	113.0(3)	B(2)-C(3)-C(1a)	107.5(3)
C(3)-B(3)-F(3)	116.3(3)	C(3)-B(3)-N(3)	129.5(4)
F(3)-B(3)-N(3)	114.2(4)	C(1)-C(7)-C(7')	117.6(3)
C(1)-C(7)-C(7a)	115.6(2)	C(7')-C(7)-C(7a)	126.8(2)

Wir danken der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — NMR [^1H , ^{13}C (TMS int.), ^{11}B ($\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ ext.), ^{19}F (C_6F_6 ext.); Lösungen in CDCl_3]; Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250. — MS (EI, 70 eV; FI): Varian MAT-CH 5. — Alle Reaktionen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. — Ausgangsverbindungen: $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ ⁷, 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien⁸.

$\text{F}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$: Hierzu wurde die von Kùlps⁹ angegebene Methode wie folgt modifiziert: Zu 142 g (1.00 mol) $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ wurden bei 0°C nacheinander 65 g (0.5 mol) *N*-Ethyl-diisopropylamin und 50.6 g (0.5 mol) Diisopropylamin unter Rühren getropft, nach Erwärmen auf Raumtemp. zuerst der freigesetzte Ether und dann $\text{F}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ abdestilliert, wobei das Heizbad langsam bis auf 200°C erhitzt wurde. Das gesammelte rohe Difluor(diisopropylamino)boran, Sdp. $105^\circ\text{C}/1$ bar, wurde über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne redestilliert; Ausb. 56 g (75%). *N*-Ethyl-diisopropylamin wird aus dem Sumpf der ersten Destillation durch Freisetzen mit KOH rückgewonnen.

1-[Chlor(diisopropylamino)boryl]-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (**1**): Zu 15.6 g (0.40 mol) Kalium, suspendiert in 500 ml 1,2-Dimethoxyethan, werden in 30 min 54.4 g (0.40 mol) Pentamethylcyclopentadien unter Rühren getropft. Nachdem alles Metall gelöst ist, wird auf 0°C gekühlt, wobei viel Cyclopentadienid aus-

fällt. Zu der gerührten Suspension werden 36.4 g (0.20 mol) $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ langsam getropft und 3 h bei 25°C und 20 h bei Rückflußtemp. weitergerührt. Es wird KCl abfiltriert, mit 10 ml 1,2-Dimethoxyethan nachgewaschen und das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert. Aus dem festen Rückstand werden bei $55^\circ\text{C}/0.01$ mbar 25.6 g [45% bezogen auf $\text{Cl}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$] gelbliche Kristalle sublimiert, an denen noch etwa 10% $\text{ClBN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ haften, das mit gekühltem Hexan ausgewaschen werden kann.

1: Farblose Kristalle Schmp. 88°C , Ausb. 22.9 g (41%). — MS (EI): m/z (%) = 281 (10) [M^+], 146 (100) [$\text{ClBN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$]; (FI): m/z (%) = 281 (100). — NMR: $\delta^{11}\text{B}$ = 38.3 ($h_{1/2}$ = 210 Hz); $\delta^1\text{H}$ = 1.05 (s, 3H, 1- CH_3), 0.81 und 1.36 [2 d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, je 6H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.75 (s, 6H, 3-, 4- CH_3), 1.80 (s, 6H, 2-, 5- CH_3), 2.82 und 3.20 [2 sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, je 1H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; $\delta^{13}\text{C}$ = 11.0 (3-, 4- CH_3), 11.8 (2-, 5- CH_3), 24.3 (1- CH_3), 21.0 und 23.5 [2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 46.3 und 48.3 [2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 134.3 (C-3, -4), 143.5 (C-2, -5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BCIN}$ (281.68)

Ber. C 68.22 H 10.38 B 3.84 Cl 12.59 N 4.97

Gef. C 68.14 H 10.36 B 3.87 Cl 12.68 N 4.95

1-[Diisopropylamino)boryl]-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (**2**): Zur trüben Lösung (Suspension) von 0.90 g (414 mmol) LiBH_4 in 100 ml Ether tropft man unter Rühren 9.0 g (32 mmol) **1**, gelöst in 50 ml Ether. Nach 8stdg. Rühren bei 25°C und 8stdg. Erhitzen zum Rückfluß wird vom LiCl abfiltriert und der Ether abdestilliert. Destillation über eine Mikrodestillationsapparatur liefert 4.45 g (56%) **2**, Sdp. $43^\circ\text{C}/0.01$ mbar. — MS (EI): m/z (%) = 247 (13) [M^+], 112 (100) [$\text{BHNC}_6\text{H}_4^+$]; (FI): m/z (%) = 247 (100). — NMR: $\delta^{11}\text{B}$ = 41.4 (d, J_{BH} = 100 Hz); $\delta^1\text{H}$ (CD_2Cl_2 , -75°C) = 0.74 und 1.04 [2 d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, je 6H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.03 (s, 3H, 1- CH_3), 1.7 (12H, 2-, 3-, 4-, 5- CH_3), 2.86 und 3.03 [2 sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, je 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.3 (br., 1H, BH); $\delta^{13}\text{C}$ (CD_2Cl_2 , -53°C) = 10.9 und 11.6 (2-, 3-, 4-, 5- CH_3), 20.9 und 26.8 [2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 22.8 (1- CH_3), 43.6 und 46.5 [2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 52.9 (br., C-1), 132.7 und 142.7 (C-2, -3, -4, -5). — Bei Raumtemp. geben alle Ring- CH_3 -Gruppen gemeinsam ein breites Signal bei $\delta^1\text{H}$ = 1.64, für die Ring-C-Atome tritt ein breit verschmieretes, kaum wahrnehmbares Signal bei $\delta^{13}\text{C}$ \approx 130 auf, die 1-, 2-, 3-, 4-, 5- CH_3 -Gruppen fallen zu einem breiten Signal bei $\delta^{13}\text{C}$ = 13.6 zusammen. — IR: $\nu(\text{BH})$ = 2490 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{BN}$ (247.23) Ber. C 77.73 H 12.23 N 5.67

Gef. C 76.58 H 12.52 N 5.27

1,4-Bis[fluor(diisopropylamino)boryl]-2,3,5,6-tetramethyl-2,5-cyclohexadien (**3**): Zu 1.2 mol Natrium/Kalium-Legierung (6.9 g Na, 35.2 g K), suspendiert in 900 ml 1,2-Dimethoxyethan, werden unter Rühren 134 g (1.00 mol) 1,2,4,5-Tetramethylbenzol gegeben, und die Mischung wird abgekühlt. Bevor das Gemisch den Schmelzpunkt der Legierung (ca. -15°C) erreicht, ist das Rühren zu stoppen, um ein Zusammenklumpen der Suspension zu vermeiden. Erst nachdem sich das Metall verfestigt hat, darf weitergerührt werden. Beim weiteren Kühlen färbt sich die Lösung tiefblau. Bei -75°C werden 74.5 g (0.50 mol) $\text{F}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ so zugetropft, daß die blaue Farbe der Lösung gerade bestehen bleibt (ca. 20 h). Nach Erwärmen auf 25°C werden Salze und überschüssige Legierung mit einer Druckfritte abfiltriert, mit 100 ml 1,2-Dimethoxyethan nachgewaschen und aus dem Filtrat Lösungsmittel und überschüssige Ausgangsverbindung unter vermindertem Druck abdestilliert bzw. absublimiert. Aus dem Rohprodukt sublimieren bei $100^\circ\text{C}/0.01$ mbar (Badtemp.) 21.4 g [22%, bezogen auf $\text{F}_2\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$] farblose Kristalle von **3**, Schmp. 120°C . — MS (EI): m/z (%) = 394 (22) [M^+], 130 (100) [$\text{FBNC}_6\text{H}_4^+$]. — NMR: $\delta^{11}\text{B}$ = 31.8 ($h_{1/2}$ = 420 Hz); $\delta^1\text{H}$ = 0.96 [d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 12H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.20 [dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $^5J_{\text{HF}}$ = 1.4 Hz, 12H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.03 [sept, $^3J_{\text{HH}}$ =

6.8 Hz, 2H, 2 CH(CH₃)₂], 3.87 [dsept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J_{HF} = 1.4 Hz, 2H, 2 CH(CH₃)₂], 1.65 (s, 12H, 2-, 3-, 5-, 6-CH₃), 2.30 (d, ³J_{HF} = 18 Hz, 2H, 1-, 4-H); δ¹³C = 16.2 (2-, 3-, 5-, 6-CH₃), 21.1 [2 CH(CH₃)₂], 24.0 (d, ⁴J_{CF} = 3.5 Hz, 2 CH(CH₃)₂), 41.8 (br., C-1, -4), 43.5 [2 CH(CH₃)₂], 46.2 (d, ³J_{CF} = 4.7 Hz, 2 CH(CH₃)₂), 122.7 (C-2, -3, -5, -6); δ¹⁹F = 68.5 (br.).

C₂₂H₄₂B₂F₂N₂ (394.21)

Ber. C 67.03 H 10.74 B 5.48 F 9.64 N 7.11

Gef. C 66.91 H 10.82 B 5.70 F 9.28 N 7.29

1,4-Bis[(diisopropylamino)fluorboroyl]-2,3-dimethyl-2,5-cyclohexadien (4) und 3,6-Bis[(diisopropylamino)fluorboroyl]-2,5-diisopropylamino-7,8-dimethyl-2,5-diborabicyclo[2.2.2]oct-7-en (5): Zu der gerührten Suspension von 1.07 mol Natrium/Kalium-Legierung (8.00 g Na + 28.0 g K) in einer Mischung von je 300 ml *o*-Xylol und 1,2-Dimethoxyethan werden 74.5 g (0.50 mol) F₂BN(*i*-C₃H₇)₂ langsam getropft; es wird 2 d bei 25°C und 2 d bei Rückflußtemp. gerührt. Nach Filtration durch eine Drucknutsche werden unter vermindertem Druck 1,2-Dimethoxyethan und verbliebenes *o*-Xylol aus dem gelblichen Filtrat abdestilliert. Die verbleibenden 78.2 g braunes Öl werden in einer Kleindestillationsapparatur fraktioniert, wobei zwischen 97 und 112°C/0.01 mbar recht reines 4 anfällt, das alsbald kristallisiert; Sdp. von 4 100–103°C/0.01 mbar, Schmp. 67–68°C, Ausb. nach Redestillation 16.74 g (4.6%). 5 kann aus den Kurzwegdestillaten des Rückstandes durch Behandlung mit Aceton gewonnen werden, wobei die Ausb. an farblosen Kristallen von 5, Schmp. 172°C, schließlich ca. 1.5 g (0.5%) beträgt (bezogen auf F₂BNR₂).

4: MS (FI): *m/z* (%) = 366 (100) [M⁺]. – NMR: δ¹¹B = 30.8 (*h*_{1/2} = 380 Hz); δ¹⁹F = 60.6 (br.); Ringatome und ringständige CH₃-Gruppen: δ¹H = 1.61 (s, 6H, 2-, 3-CH₃), 2.56 (br. d, ³J_{HF} = 15 Hz, 2H, 1-, 4-H), 5.51 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, 5-, 6-H); δ¹³C = 19.0 (s, 2-, 3-CH₃), 34.8 (br., C-1, -4), 123.0 (d, ³J_{CF} = 2.3 Hz, C-2, -3), 123.8 (s, C-5, -6); die Signale der Isopropyl-Gruppen sind jeweils paarweise (entsprechend der Symmetrie) aufgespalten, die zu den Fluor-Atomen *trans*-ständigen Gruppen zeigen entsprechende Kopplungen: δ¹H = 1.09 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H), 1.20 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁵J_{HF} = 1.0 Hz, 6H), 1.22 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁵J_{HF} = 1 Hz, 6H), 3.13 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H), 3.86 (dsept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J_{HF} = 0.9 Hz, 2H); ¹³C = 23.9 (d, ⁴J_{CF} = 3.4 Hz), 24.1 (d, ⁴J_{CF} = 3.3 Hz), 43.77 (s), 46.68 (d, ³J_{CF} = 4.8 Hz).

C₂₀H₃₈B₂F₂N₂ (366.15)

Ber. C 65.61 H 10.46 B 5.90 F 10.38 N 7.65

Gef. C 65.90 H 10.75 B 5.99 F 9.72 N 7.64

5: MS (EI): *m/z* (%) = 588 (5) [M⁺], 44 (100); (FI): *m/z* (%) = 588 (100). – NMR: δ¹¹B = 45.5 und 33.6; δ¹⁹F = 63.5 (br.); Ringatome und ringständige CH₃-Gruppen: δ¹H = 0.52 (d, ³J_{HF} = 25 Hz, 3-, 6-H), 1.75 (s, 6H, 7-, 8-CH₃), 2.22 (d, ⁴J_{HF} = 1.1 Hz, 1-, 4-H); δ¹³C = 18.5 (d, ⁵J_{CF} = 1.6 Hz, 7-, 8-CH₃), 20.3 (br., C-3, -6), 40.0 (br., C-1, -4), 128.7 (s, C-7, -8); die Signale der Isopropyl-Gruppen sind jeweils paarweise für die an B-2, -5 [-2, 5-NiPr₂(a) und -(b)] gebundenen N(*i*-C₃H₇)₂-Gruppen und die an die exocyclischen

3-, 6-BF-Gruppen gebundenen N(*i*-C₃H₇)₂-Gruppen [3-, 6-BFN-*i*Pr₂(a) und -(b)] aufgespalten: [-2-, 5-NiPr₂(a)]: δ¹H = 1.27 und 1.30 (2 d, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 3.05 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz); δ¹³C = 25.2 und 26.0, 43.2; [-2-, 5-NiPr₂(b)]: δ¹H = 1.01 und 1.05 (2 d, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 3.54 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz); δ¹³C = 21.6 und 22.2, 51.8; [3-, 6-BFNiPr₂(a)]: δ¹H = 1.18 und 1.23 (2 d, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.24 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz); δ¹³C = 24.2 und 24.3, 44.1 [3-, 6-BFNiPr₂(b)]: δ¹H = 1.03 und 1.12 (2 d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3.86 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz); δ¹³C = 21.6 und 22.4, 47.5 (d, ³J_{CF} = 5 Hz).

C₃₂H₆₆B₄F₂N₄ (588.14)

Ber. C 65.35 H 11.31 B 7.35 F 6.46 N 9.53

Gef. C 65.52 H 11.42 B 7.32 F 6.50 N 9.53

Kristalldaten für C₃₂H₆₆B₄F₂N₄ (5)¹⁰⁾: 5 (*M* = 588.14) kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* mit den Zellkonstanten *a* = 1934.5 (9), *b* = 827.6 (6), *c* = 2387.8 (9) pm, β = 96.25 (5)°, *V* = 3.8001 nm³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.03 Mg m⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.06 mm⁻¹. Ein Kristall der Größe 0.2 × 0.4 × 0.6 mm wurde auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit profilloptimierter 2θ, ω-Abtastung bis 2θ ≤ 45° mit Mo-K_α-Strahlung bei Raumtemp. vermessen. Von 2710 Reflexen sind 2468 symmetrieunabhängig und es verbleiben davon 1431 mit *F* > 3σ(*F*) für alle Berechnungen mit den Programmen SHELXS-86¹¹⁾ und SHELX-76¹²⁾. 187 Parameter wurden verfeinert, und mit dem Wichtungsschema *w*⁻¹ = [σ²(*F*) + 0.0004 · *F*²] konvergierte *R* zu 0.066 und *R*_g zu 0.064. Die Restelektronendichte ist ±0.2 e/Å³.

CAS-Registry-Nummern

1: 125454-54-8 / 2: 125454-55-9 / 3: 125454-56-0 / 4: 125454-57-1 / 5: 125454-58-2 / Cl₂BN(*i*-C₃H₇)₂: 44873-49-6 / F₂BN(*i*-C₃H₇)₂: 38751-90-5 / 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien: 4045-44-7 / 1,2,4,5-Tetramethylbenzol: 95-93-2 / *o*-Xylol: 95-47-6

- 1) A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1437.
- 2) A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler, G. Elter, J. *Organomet. Chem.* **347** (1988) 11.
- 3) A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8299.
- 4) A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- 5) U. Seebold, A. Meller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2481.
- 7) K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **96** (1963) 2653.
- 8) F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 119.
- 9) H. Külps, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen 1973.
- 10) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514-Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54325, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen 1986.
- 12) G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Cambridge 1976.

[367/89]