

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

CLXXV *. ÜBER DEN EINFLUSS STERISCHER FAKTOREN AUF DIE KONFORMATION VON DIBORYLAMINEN

DETLEF MÄNNIG, HEINRICH NÖTH*, HELENE PRIGGE, ANNE-ROSE ROTSCHE,
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

SARADA GOPINATHAN und J.W. WILSON
Department of Chemistry, The University of Ulster, Coleraine (Northern Ireland)
 (Eingegangen den 5. Februar 1986)

Summary

The aminoborane $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ possesses a relatively long BN bond (1.433 Å) and a nonplanar C_2BNCSi ($\tau(\text{C}_2\text{B}/\text{NCSi})$ 45°) skeleton as shown by X-ray structure analysis. In addition, the structure of five diborylamines have been determined by X-ray methods. The compounds $(\text{mes}_2\text{B})_2\text{NH}$ and $(\text{mes}_2\text{BNH})_3\text{B}$ belong to diborylamines with a coplanar conformation for the C_2BNHBC_2 (or C_2BNHBN_2) units, while the diborylamines $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NH}$ and $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NMe}$ adopt a twist conformation. Finally, an orthogonal conformation was detected for $t\text{-Bu}_2\text{BNMe-9-borafluorene}$. The $t\text{-Bu}_2\text{B}$ group stands almost perpendicular on the $\text{BNC-9-borafluorene}$ plane. Consequently, two distinctly different BN bond lengths (1.482 and 1.392 Å) are observed. The influence of steric effects on the conformation and bonding parameters is discussed.

Zusammenfassung

Das Aminoboran $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ enthält gemäss Röntgenstrukturanalyse eine relativ lange BN-Bindung und ein C_2BNCSi -Gerüst, dessen C_2B - und CSiN -Ebene um 45° gegeneinander verdrillt sind. Ferner wurden die Strukturen von fünf Diborylaminen mittels Röntgenbeugung ermittelt. Danach nehmen $(\text{mes}_2\text{B})_2\text{NH}$ und $(\text{mes}_2\text{BNH})_3\text{B}$ eine koplanare C_2BNHBC_2 - bzw. $\text{C}_2\text{BNHB}(\text{N})_2$ -Gerüstkonformation ein, während die Bis(diphenylboryl)amine $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NH}$ und $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NMe}$ in einer twist-Konformation vorliegen. In $t\text{-Bu}_2\text{BNMe-9-borafluoren}$ steht die $t\text{-Bu}_2\text{B}$ -Gruppe senkrecht auf der koplanaren $\text{B}(\text{C})\text{N-9-borafluoren-Ebene}$; dies führt

* Mitteilung CLXXIV siehe H. Nöth und H. Pommerening, *Chem. Ber.*, im Druck.

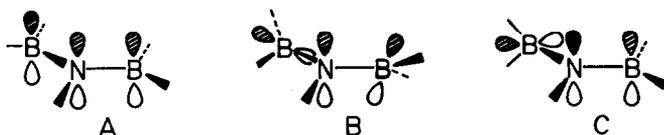
zu zwei sehr unterschiedlich langen BN-Bindungen (1.482 und 1.392 Å). Der Einfluss sterischer Effekte auf die Konformation und Bindungsparameter wird diskutiert.

Einleitung

Die schrittweise Substitution von Wasserstoffatomen des Ammoniaks gegen Boryl-Gruppen führt über Monoborylamine (Aminoborane) R_2BNH_2 zu Diborylaminen $(R_2B)_2NH$ und Triborylaminen $(R_2B)_3N$. Während sich die Chemie von Diborylaminen im Laufe des letzten Jahrzehnts wesentlich erweiterte und auch zahlreiche *B*-funktionelle Derivate zugänglich gemacht wurden [1], sind ihre Molekülstrukturen im Vergleich zu Monoborylaminen und Triborylaminen noch kaum bekannt. Dabei beansprucht insbesondere eine detaillierte Kenntnis ihrer Konformation erhebliches Interesse zum Verständnis ihrer Bindungsverhältnisse.

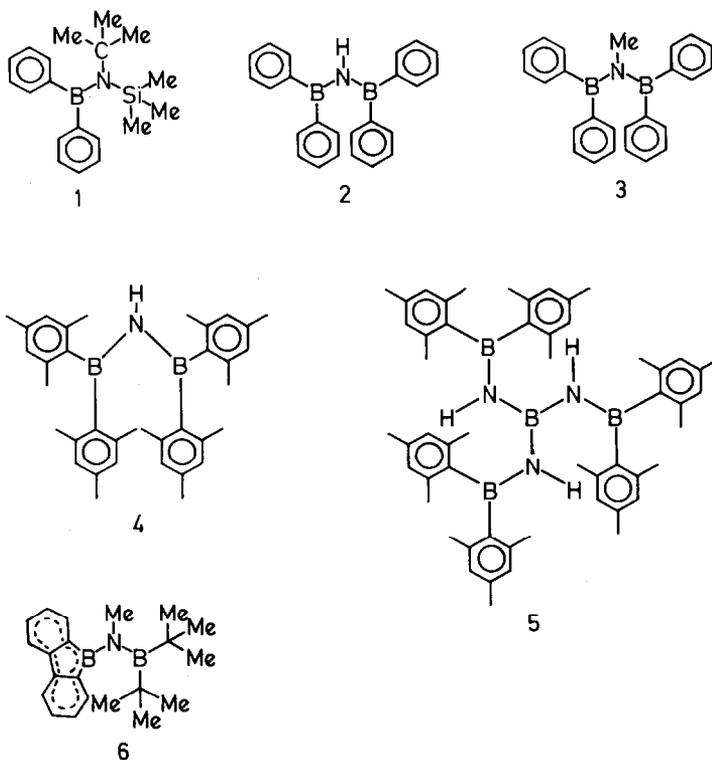
Borylamine X_2BNR_2 besitzen meist ein planares Molekülgerüst [2] und eine relativ kurze BN-Bindung, Folge einer ausgeprägten BN- π -Bindung. Sie sind mit Ethylen-Derivaten $X_2C=CR_2$ isoelektronisch und isoster [3]. Triborylamine $(X_2B)_3N$ könnten ein allplanares Molekülgerüst besitzen, da dann optimale Bedingungen für die Bildung eines stark bindenden Molekülorbitals vom a_1 -Typ bei Vorliegen von D_{3h} -Punktsymmetrie gegeben sind. Nach einfachen Hückel-MO-Rechnungen soll das Molekül $(F_2B)_3N$ D_{3h} -Symmetrie besitzen [4]. Allplanarität wurde röntgenstrukturanalytisch für das Molekülgerüst des Tris(benzo-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)amins [5] gefunden. Diese trifft aber für Triborylamine vom Typ $[(RS)_2B]_3N$ nicht mehr zu [6]: nur zwei der drei Boryl-Gruppen stellen sich fast koplanar zur B_3N -Molekülebene ein, die dritte Boryl-Gruppe steht auf ihr nahezu senkrecht. Diese Konformation wird durch starkes Aufweiten eines BNB-Bindungswinkels möglich. Vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass es offensichtlich energetisch günstiger ist, zwei relativ starke BN-Bindungen auszubilden als drei schwächere durch gleichsinniges Verdrillen der drei $(RS)_2B$ -Borylgruppen [7].

^{11}B -NMR-Untersuchungen an Tetraorganyltriborylaminen weisen auf ein ähnliches Konformationsphänomen hin. Die Mehrzahl von Diborylaminen $(R_2B)_2NH$, $(R_2B)_2NR'$ und $R_2BNR'BR''_2$ enthält bindungsmässig vergleichbare, d.h. magnetisch und chemisch äquivalente Borylgruppen (für R/R'' gilt dies naturgemäss nicht, aber die δ (^{11}B)-Werte lassen auf Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse schliessen) [8]. Mit zunehmendem Raumanspruch des *N*-Substituenten, aber auch der *B*-Substituenten weicht das Diborylamin in eine andere Konformation aus, die man als ein borylsubstituiertes Monoaminoboran bezeichnen kann, da nun zwei gut voneinander getrennte ^{11}B -NMR-Signale beobachtbar sind [9], die einem Monoaminoboran R_2BNR_2 bzw. einer Borylgruppe in einer Verbindung R_2BX , in der X nicht zur π -Rückbindung fähig ist, entsprechen. Drei Konformationen, die durch die Formeln A–C repräsentiert werden, sind für Diborylamine von Bedeutung. A zeigt den all-planaren Fall mit optimaler Voraussetzung für hohe BN- π -Bindungsordnung. B zeigt eine "Kompromiss"-Situation: die beiden Boryl-Gruppen sind gleichsinnig gegen die B_2NR -Ebene verdrillt, d.h. die BN- π -Bindung ist für beide Boryl-Gruppen gleichermaßen abgeschwächt. Die Situation eines borylierten Aminoborans wird durch C beschrieben.



Um den Einfluss sterischer Faktoren auf die Konformation von Diborylaminen zu untersuchen, haben wir die Molekülstruktur von fünf Vertretern, 2–6, dieser Stoffklasse mittels Röntgenbeugung bestimmt. Miteinbezogen wurde auch das Monoaminoboran 1, in dem an die Stelle einer Boryl-Gruppe eine Trimethylsilyl-Gruppe getreten ist.

Die bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen 1, 4, 5 und 6 erhält man aus $\text{Me}_3\text{Si-t-BuNLi}$ und Ph_2BBr , mes_2BNHLi und mes_2BF bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sowie aus $\text{t-Bu}_2\text{BNMeLi}$ [10] und 9-Chlor-9-borafluoren [11].



Kristall- und Molekülstrukturen

t-Butyl-(diphenylboryl)-trimethylsilyl-amin (1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Ausser intermolekularen Van der Waals $\text{H} \cdots \text{H}$ -Kontakten weist das Kristallgitter keine anderen intermolekularen Wechselwirkungen auf.

Die Molekülstruktur der Verbindung 1 enthält die Fig. 1. Wesentlich besser

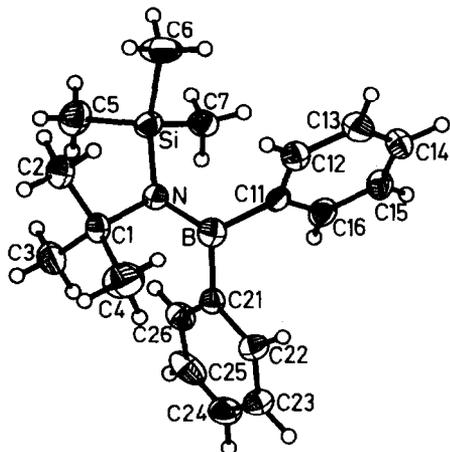


Fig. 1. ORTEP-Plot eines *t*-Butyl-(diphenylboryl)-trimethylsilyl-amin-Moleküls (**1**). Thermische Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit.

erkennt man die Konformation dieses Aminoborans in Fig. 2. In Tab. 1 finden sich ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Mit 1.433 Å liegt in **1** eine für ein Monoaminoboran vergleichsweise lange BN-Bindung vor. Die BC-Bindungen entsprechen mit durchschnittlich 1.583 Å Abständen, die auch in anderen Phenylboranen gefunden wurden [12]. Während die SiN-Bindung ebenfalls in einen Bereich fällt, der für Aminosilane typisch ist (1.74–1.76 Å) [2], übertrifft die C(1)–N-Bindung zur *t*-Butyl-Gruppe den CN-Abstand, der in einer Reihe von *t*-Butylaminoboranen bestimmt wurde, um 0.04 Å. Diese Aufweitung des CN-Abstands könnte mit der erheblichen sterischen Belastung im Molekül **1** im Zusammenhang stehen. Ihr begegnet das Molekül dadurch, dass die SiC(1)N-Ebene zur BC(11)C(21)-Ebene in einem Winkel von 45° steht.

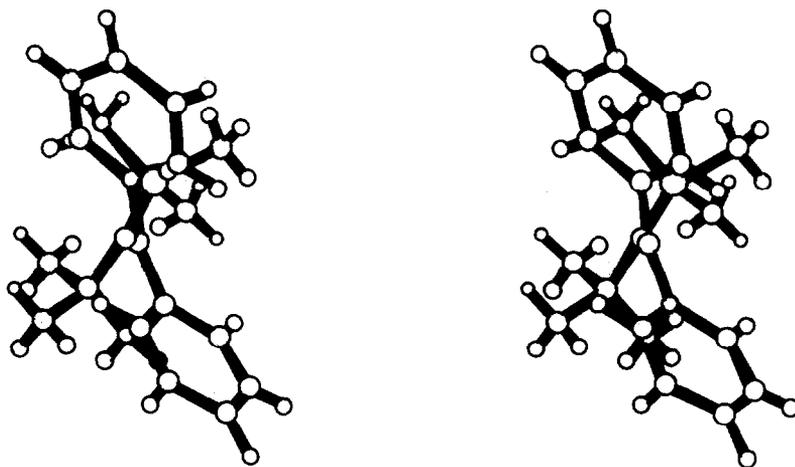


Fig. 2. Stereoplot eines **1**-Moleküls mit Blickrichtung angenähert zur BN-Bindungsachse.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON **1** (Standardabweichungen stehen in Klammern)

| | | | |
|--|----------|---------------|----------|
| B–N | 1.433(6) | Si–C(5) | 1.871(7) |
| Si–N | 1.767(6) | Si–C(6) | 1.866(7) |
| C(1)–N | 1.523(6) | Si–C(7) | 1.866(7) |
| B–C(11) | 1.579(6) | C(1)–C(2) | 1.530(7) |
| B–C(21) | 1.586(7) | C(1)–C(3) | 1.521(6) |
| | | C(1)–C(4) | 1.538(6) |
| B–N–Si | 117.4(2) | N–B–C(11) | 119.6(3) |
| B–N–C(1) | 120.8(3) | N–B–C(21) | 125.2(3) |
| Si–N–C(1) | 121.4(2) | C(11)–B–C(21) | 115.2(3) |
| N–Si–C(5) | 111.5(2) | N–C(1)–C(2) | 108.9(3) |
| N–Si–C(6) | 115.1(2) | N–C(1)–C(3) | 113.0(3) |
| N–Si–C(7) | 109.9(2) | N–C(1)–C(4) | 109.2(3) |
| \overline{CC} 1.385 für C(11)–C(16), 1.387 für C(21)–C(26) | | | |

Ferner verdrillen sich auch die Phenylgruppen gegen die NBC(11)C(21)-Ebene (τ NBC(11)C(12) 41.0°, τ NBC(21)C(26) 55.1°). Somit liegt in **1** ein Monoaminoboran mit nichtplanarem Aminoboran-Gerüst (SiC(1)NBC(11)C(21)) und schwacher BN- π -Wechselwirkung [13] vor.

Das *Bis(diphenylboryl)amin* (**2**) ist ein typischer Vertreter seiner Substanzklasse. Die Verbindung kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$. Im Kristallgitter liegen getrennte Moleküle vor, H-Brückenbindungen fehlen ebenso wie intermolekulare B \cdots N-Wechselwirkungen.

Der in Fig. 3 wiedergegebene ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **2** lässt zunächst vor allem eine starke Verdrillung der Phenyl-Gruppen gegen die B₂NH-Molekülebene erkennen. Die Projektion längs der NH-Bindung, dargestellt in Fig.

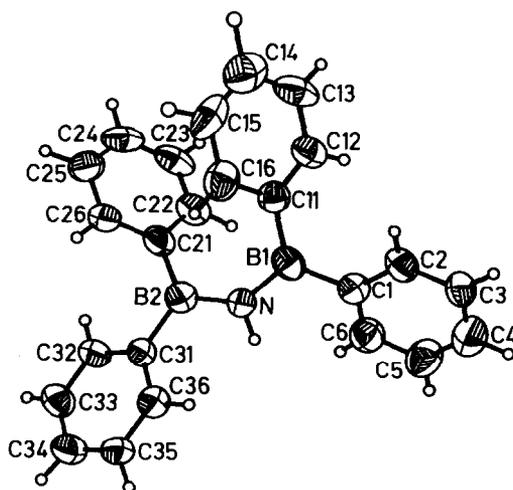


Fig. 3. ORTEP-Plot eines Bis(diphenylboryl)amin-Moleküls (**2**). Die thermischen Ellipsoide sind mit 50proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt.

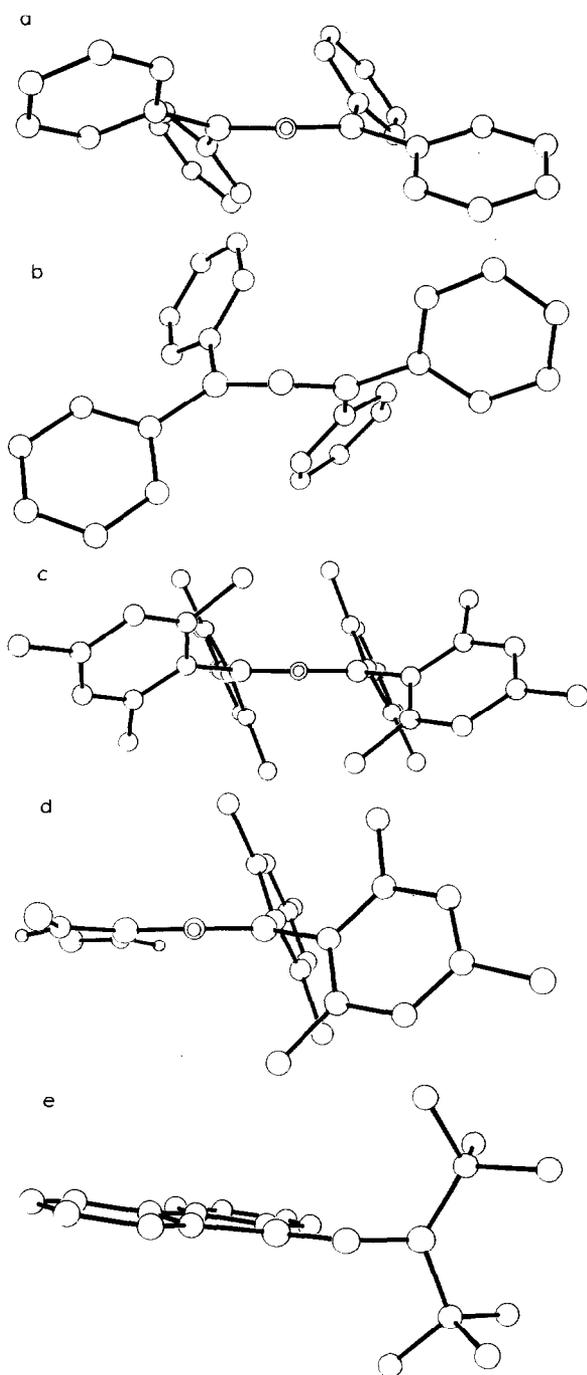


Fig. 4. Projektive Darstellung der Konformationen der Diborolamine 2–6. H-Atome (Ausnahme NH-Bindungen) wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Projektion erfolgt auf die NH- bzw. NC-Bindung. (a) Bis(diphenylboryl)amin (2); (b) Bis(diphenylboryl)methylamin (3); das N-Atom wird durch das Methyl-C-Atom verdeckt; (c) Bis(dimethylboryl)amin (4); (d) Tris(dimethylboryl)aminoboran (5); (e) 9-Borfluoren-9-yl-(di-*t*-butylboryl)-methylamin (6).

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) DER DIBORYLAMINE 2–6 (Standardabweichungen stehen in Klammern)

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------|-----------|----------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| N–B(1) | 1.430(3) | 1.435(3) | 1.439(3) | 1.426(6) | 1.392(5) |
| N–B(2) | 1.441(3) | 1.457(3) | 1.439(3) ^a | 1.451(3) | 1.482(5) |
| B(1)–C(1) | 1.578(3) | 1.575(3) | 1.580(5) | 1.581(5) | 1.592(6) ^c |
| B(1)–C(11) | 1.559(3) | 1.568(3) | 1.595(4) | 1.600(8) | 1.588(6) ^d |
| B(2)–C(21) | 1.563(3) | 1.572(3) | 1.580(5) ^a | | 1.578(6) ^e |
| B(2)–C(31) | 1.570(3) | 1.569(3) | 1.595(4) ^a | | 1.600(6) ^f |
| N–H | 0.851(17) | 1.483(3) | 0.747(36) | 0.883(43) | 1.482(5) |
| B(1)–N–B(2) | 135.4(2) | 123.3(2) | 140.2(4) | 136.2(4) | 127.9(3) |
| B(1)–N–H | 113.3(11) | 118.9(2) | 109.9 | 113.5(23) | 119.6(3) |
| B(2)–N–C(H) | 111.2(11) | 117.8(1) | 109.9 ^a | 110.1(23) | 112.1(3) |
| N–B(1)–C(1) | 117.8(2) | 121.2(2) | 121.0(3) | 117.1(4) | 128.6(3) |
| N–B(1)–C(11) | 120.7(2) | 118.9(2) | 116.2(3) | 120.2(3) | 128.1(3) |
| C(1)–B(2)–C(11) | 121.5(2) | 119.9(2) | 122.8(2) | 122.7(4) | 103.2(3) |
| N–B(2)–C(21) | 121.0(2) | 120.2(2) | 121.0(3) ^a | 120 ^b | 117.1(3) |
| N–B(2)–C(31) | 116.9(2) | 118.4(2) | 116.2(3) ^a | – | 115.5(3) |
| C(21)–B(2)–C(31) | 122.0(2) | 121.3(2) | 122.8(2) ^a | – | 127.1(3) |

^a Symmetrieäquivalente Bindungslängen und -Abstände. ^b Bindungswinkel NBN' symmetriebedingt 120°. ^c In der Fig. 8 als C(2)-Atom bezeichnet. ^d In der Fig. 8 als C(13)-Atom bezeichnet. ^e In der Fig. 8 als C(20)-Atom bezeichnet. ^f In der Fig. 8 als C(30)-Atom bezeichnet.

4a, weist darüber hinaus darauf hin, dass auch die C₂B-Ebenen nicht unerheblich gegen die B₂NH-Ebene verdrillt sind.

Die beiden BN-Bindungen in **2** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (vgl. Tab. 2); sie liegen an der Grenze des 3σ-Kriteriums. Ihr Durchschnittswert entspricht der Länge der BN-Bindung in **1**. Keine signifikanten Unterschiede bestehen auch zwischen den vier BC-Bindungen. Mit \overline{BC} 1.568 Å fällt diese Bindungslänge in den Erwartungsbereich für die B(sp²)-C(sp²)-Bindung [12].

Der BNB-Bindungswinkel ist in **2** mit 135.4° für ein sp²-hybridisiertes N-Atom erheblich aufgeweitet. Im Gegensatz dazu weichen die Bindungswinkel an den B-Atomen nur wenig von 120° ab. Die Verdrillung vergleichbarer Ebenen im **2**-Molekül weist darauf hin, dass **2** der Symmetrie der Punktgruppe C₂ nahekommt. So schliessen die Ebenennormalen der besten Ebene durch die Atome NB(1)C(1)C(11) und NB(2)C(21)C(31) mit der HNB(1)B(2)-Ebene Winkel von 18.6 bzw. 15.4° ein, und die Verdrillungen der Phenylgruppen gegen die entsprechende NBC₂-Ebene betragen 44.7 (C(11)–C(16)), 18.2 (C(1)–C(6)), 41.4 (C(21)–C(26)) und 154.3° (C(31)–C(36)). Die beiden NBC₂-Ebenen stehen in einem Winkel von 32° zueinander; dies ermöglicht beiden B-Atomen noch eine recht gute Überlappung ihres p_z-Orbitals mit dem p_z-Orbital am Stickstoff-Atom und damit die Bildung vergleichsweise starker BN-π-Bindungen. Damit zählt **2** zu Diborylaminen vom Konformationstyp **B**.

Diesem Modell schliesst sich auch das *Diborylamin 3* an, das monoklin in der Raumgruppe P2₁/c kristallisiert. Figur 5 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, die Projektion längs der NC-Bindung findet sich in Fig. 4b. Ihr entnimmt man unmittelbar, dass im Vergleich mit **2** das C₂BN(C)BC₂-Gerüst des Moleküls sehr

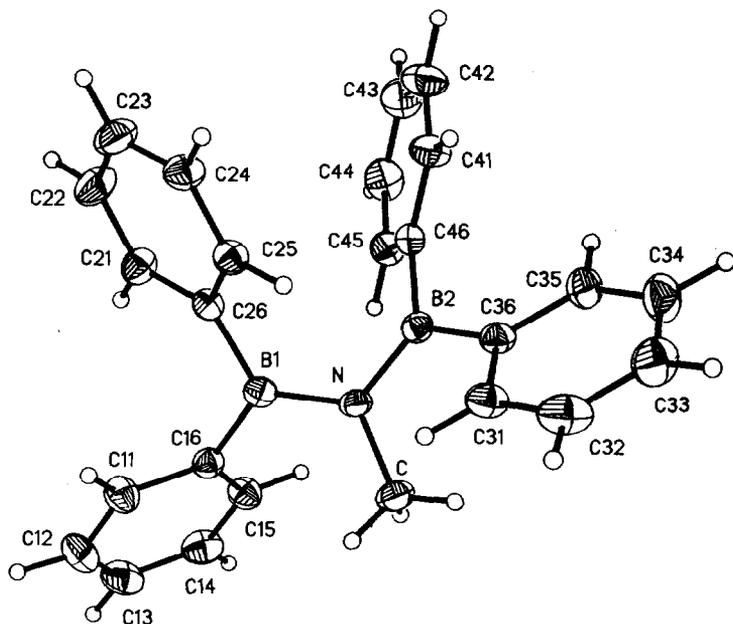


Fig. 5. ORTEP-Darstellung eines Bis(diphenylboryl)methylamin-Moleküls (3). Die Schwingungsellipsoiden sind mit 30proz. Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

viel stärker verdrillt ist und dass das im festen Zustand chirale Molekül die zu 2 entgegengesetzte Konfiguration besitzt.

Die beiden BN-Bindungslängen in 3 unterscheiden sich zwar wenig, aber signifikant (vgl. Tab. 2). Im Vergleich mit 2 erfolgt eine durchschnittliche Aufweitung der BN-Bindungen um 0.01 Å. Den Grund dafür sehen wir in den unterschiedlichen Einstellungen der C_2 BN-Ebenen zur B_2 NC-Ebene: sie beträgt 21.7° für NB(1)-C(1)C(11), jedoch 42.5° für die NB(2)C(21)C(31)-Ebene. Dies muss zu einer schwächeren π -Bindung in der B(2)N-Bindung führen, die demgemäss auch etwas länger als die B(1)N-Bindung ausfällt.

Der B(1)NB(2)-Bindungswinkel beträgt in 3 123.3° und ist damit erheblich kleiner als in 2. Die Phenylgruppen sind stark gegeneinander und gegen die betreffende NBC_2 -Ebene verdrillt, C(1)-C(6)/C(11)-C(16): 67.9° ; C(21)-C(26)/C(31)-C(36): 52.9° ; C(1)-C(6), C(11)-C(16) gegen NB(1)C(1)C(11): 46.3 und 32.5° ; C(21)-C(26), C(31)-C(36) gegen NB(2)C(21)C(31): 27.7 und 34.0° . Dies und die erhebliche Aufweitung der Winkel zwischen den beiden NBC_2 -Ebenen (57.7°) erlaubt es dem Molekül, den sterischen Zwang durch die CH_3N -Gruppe auszuweichen und einen kleinen BNB-Bindungswinkel zu realisieren.

Bis(dimethylboryl)amin (4) eignet sich ebenfalls wie 3 gut zum Vergleich mit 2; im Gegensatz zu 3 nimmt in 4 der Raumbedarf der B-Substituenten zu. 4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$. N- und H-Atom des Moleküls liegen auf einer zweizähligen kristallographischen Achse; damit kommt 4 die Symmetrie der Punktgruppe C_2 zu. Figur 6 enthält die ORTEP-Darstellung des Moleküls 4.

Die BN-Bindungslänge in 4 entspricht jener in 2, jedoch ist der BNB-Bindungswinkel um weitere 5° auf 140.2° aufgeweitet. Ferner liegen deutlich längere BC-Bin-

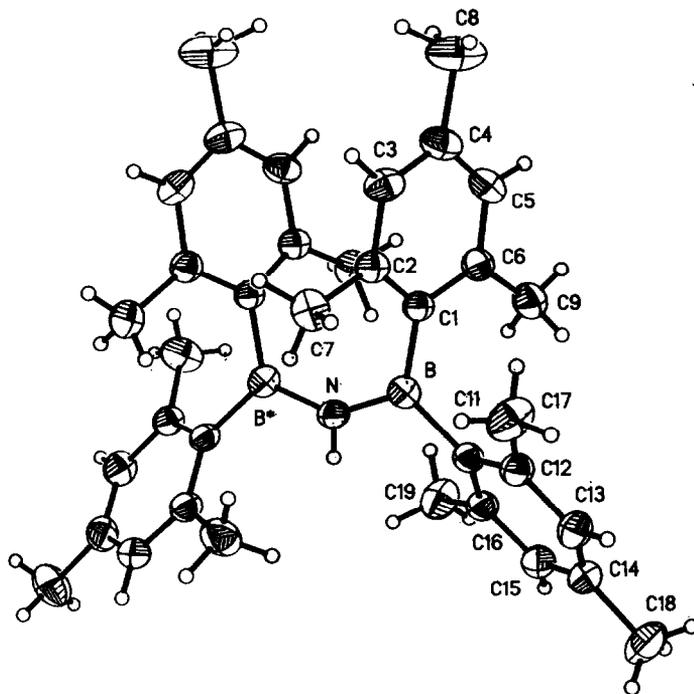


Fig. 6. ORTEP-Plot von Bis(dimesitylboryl)amin (4). Thermische Ellipsoide sind mit 50proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt.

dungen vor: der Durchschnittswert beträgt 1.587 Å, der aber auch für die BC-Bindung in BPh_3 [14] und $\text{mes}_2\text{B}=\text{NCMe}_3$ [15] gefunden wurde.

Die wichtigste strukturelle Information vermittelt die Projektion des Moleküls in Fig. 4c. Man erkennt, dass 4 (im festen Zustand) über ein nahezu koplanares C_2BNBC_2 -Gerüst verfügt (Winkel zwischen den beiden NBC(2)-Ebenen 4.1°). Dieses wird zum einen durch die Aufweitung des BNB-Bindungswinkels erreicht, vor allem aber durch eine starke Verdrillung der Mesityl-Gruppen gegeneinander (92.1°) und gegen die NBC(1)C(11)-Ebene (64.9 und 45.3°). Das Molekül 4 repräsentiert damit die Konformation A für Diborylamine.

Das *Tris(dimesitylborylamino)boran* (5) enthält eine längere BN-Kette und ist somit kein Bis(diorganylboryl)amin im strengen Sinne, dennoch interessiert ihre Diborylamin-Teilstruktur zum Vergleich mit dem Diborylamin 4. In 5 sind die beiden Mesityl-Gruppen einer Dimesitylboryl-Einheit von 4 durch zwei mes_2BNH -Gruppen ersetzt. Die Verbindung kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R3$. Ihr zentrales Bor-Atom liegt auf einer dreizähligen kristallographischen Achse; damit kommt 5 die Symmetrie der Punktgruppe C_3 zu. Figur 7 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls.

Im Molekül 5 können die beiden BN-Bindungen der jeweiligen Diborylamin-Einheiten im Gegensatz zu 4 nicht mehr äquivalent sein, da sich die beiden Borylgruppen chemisch voneinander wesentlich unterscheiden. Man findet deshalb auch zwei unterschiedlich lange BN-Bindungen: die zum zentralen Bor-Atom, das *Tris(amino)boran*-Konstitution besitzt, ist deutlich länger als die zur Dimesitylboryl-Gruppe. Die BC-Bindungslängen entsprechen den in 4 gefundenen.

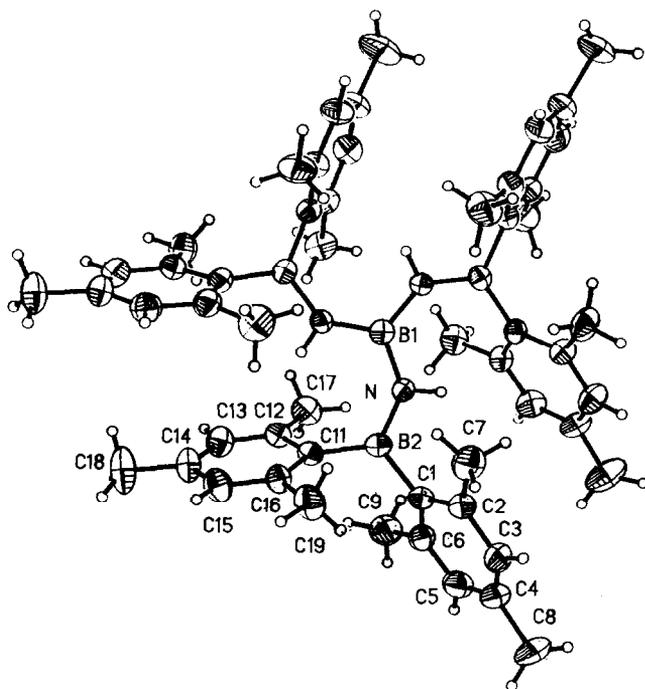


Fig. 7. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von Tris(dimesitylborylamino)boran (5). Thermische Ellipsoide sind mit 30proz. Wahrscheinlichkeit wiedergegeben.

Charakteristisch für 4 und 5 ist der erheblich aufgeweitete BNB-Bindungswinkel. Die für die Beurteilung der Konformation wichtige Projektion entlang einer NH-Bindung zeigt Fig. 4d. Sie enthält eine mes_2B -Gruppe, ferner werden zwei HNB-Gruppen gezeigt, die an das zweite Bor-Atom einer Diboryl-Teileinheit im 5-Molekül gebunden sind. Im Vergleich mit der Projektion des Moleküls 4 erkennt man, dass sich in 5 die Borylhälften wieder stärker gegeneinander verdrillen. So steht die B(1)C(1)C(11)-Ebene in einem Winkel von 10.4° zur B(1)NHB(2)-Ebene. 69.9° und 116.5° (63.5°) betragen die Verdrillungswinkel der Ebenen der Mesityl-Gruppen gegen die NB(1)C(1)C(11)-Ebene. Die Ebenen der beiden Mesityl-Gruppen schließen einen Winkel von 79.6° ein; sie sind um $\sim 12^\circ$ weniger stark gegeneinander gedreht als in 4. Das Molekül weicht somit nicht sehr stark von der Konformation A ab, gehört dennoch aber zum Typ B der Diborylamine.

Neben den hier betrachteten Diborylaminen nimmt das 9-Borafluoren-9-yl-(di-t-butylboryl)methylamin (6) eine Sonderstellung ein, da eines der beiden Bor-Atome Teil eines Heterocyclus ist, die "Borylsubstituenten" dieses Molekülteils starr sind und ferner die Di-t-butylboryl-Gruppe viel Platz beansprucht. Die Raumgruppe des monoklin kristallisierenden 6 ist $P2_1/n$; die Packung der Moleküle wird durch den Heterocyclus bestimmt; die Moleküle zeigen untereinander keine über die Van der Waalschen Kontakte hinausgehenden Wechselwirkungen. Bereits der ORTEP-Darstellung des Moleküls (Fig. 8) entnimmt man, dass die Di-t-butylboryl-Gruppe etwa senkrecht zum 9-Borafluorenyl-Cyclus steht. Die Projektion in Fig. 4e verdeutlicht dies noch überzeugender. Die NB(2)C(20)C(30)-Ebene bildet mit der besten

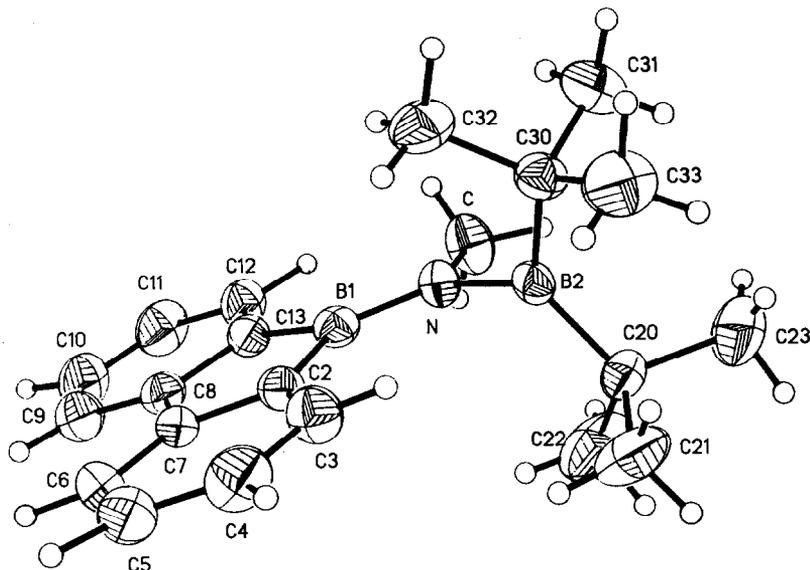


Fig. 8. ORTEP-Darstellung von 9-Borafluoren-2-yl-(di-t-butylboryl)methylamin (6). Thermische Ellipsoide sind mit 50proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Ebene der Atome NBC(2)C(13) einen Winkel von 84.8° , während die Ebene durch den Heterocyclus (BC(2)–C(13)) zur Ebene B(1)NCB(2) einen Winkel von nur 6.1° einschliesst. Diese fast "orthogonale" Konformation beeinflusst die beiden BN-Bindungen erheblich: mit 1.392 \AA liegt eine kurze, den Monoaminoboranen entsprechende BN-Bindung zum Heterocyclus vor, während die BN-Bindung zur fast senkrecht dazu stehenden $t\text{-Bu}_2\text{B}$ -Gruppe mit 1.482 \AA um 0.09 \AA erheblich länger ist. Dies kann als Indiz für fehlende π -Wechselwirkung gelten [6]. Es ist dies die längste, bei Diborylaminen bekannte BN-Bindung. Der BNB-Winkel ist ebenso aufgeweitet wie der CBC-Winkel an der $t\text{-Bu}_2\text{B}$ -Gruppe. Letzteres ist sicher die Konsequenz sterischer Effekte der sperrigen t -Butyl-Gruppe.

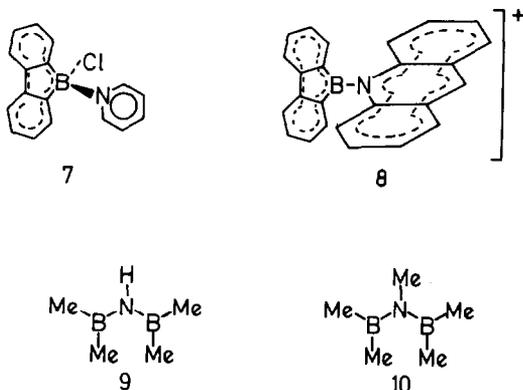
Die Strukturparameter des 9-Borafluoren-Heterocyclus ordnen sich etwa in der Mitte zwischen denen des Pyridin-Addukts von 9-Chlor-9-borafluoren (7) und dem des 9-Acridan-9-borafluorenium-Ions (8) ein [16]. So verkürzen sich die BC-Abstände beim Übergang von 7, das ein tetrakoordiniertes B-Atom enthält, von 1.604 \AA über 1.589 \AA in 6 auf 1.463 \AA im Kation 8. Praktisch gleich lange CC-Abstände (1.480 \AA in 7, 1.476 \AA in 6) liegen in der die beiden Phenylringe verknüpfenden CC-Bindung vor, die in 8 erheblich (1.667 \AA) länger ist. Die übrigen CC-Abstände im 9-Borafluorenyl-Ring variieren zwischen 1.38 und 1.41 \AA (Durchschnittswert 1.385 \AA).

Das Diborylamin 6 repräsentiert somit den Konformationstyp C von Diborylaminen.

Diskussion

Die vorstehend beschriebenen Strukturen von fünf Diborylaminen sowie zwei weiteren, 9 und 10 [17], die mittels Elektronenbeugung untersucht wurden, lassen das Diktat sterischer Faktoren auf ihre Konformation deutlich hervortreten. Die

Konformation **A** wird danach nur bei Diborylaminen verwirklicht, die über eine NH-Gruppe verfügen. Der Raumanpruch des Wasserstoffatoms ist klein genug, um bei genügender Aufweitung des BNB-Bindungswinkels eine koplanare C_2BNHBC_2 -Gerüstanordnung zu ermöglichen, wie sie in den Diborylaminen **4**, **5** (nahezu) und **9** vorliegt. Im Falle von **4** ist dazu eine erhebliche Verdrillung der Mesitylgruppen gegeneinander erforderlich, damit dem sterischen Effekt der *o*-ständigen Methylgruppen begegnet werden kann.



Die BN-Bindungslänge liegt für den Konformationstyp **A** bei 1.436–1.439 Å, d.h. die BN-Bindung ist deutlich länger als in atominversen Molekülen, z.B. $(Me_2N)_2BH$ (BN 1.415 Å, NBN 128.9°, $\tau(C_2N)_2B$ 15°), das über ein nichtplanares Gerüst verfügt, wie der Verdrillungswinkel von 15° bei vergleichbarem zentralen Bindungswinkel (128.9°) zeigt [18]. Grund dafür ist, dass wegen der kürzeren BN- aber auch der kürzeren CN-Bindungen (1.461 Å) das Bis(dimethylamino)boran sterisch stärker belastet ist als das Bis(dimethylboryl)amin.

Der Übergang von **4** zum Tris(dimesitylborylamino)boran **5** bringt nur eine geringe sterische Entlastung, da an die Stelle einer Mesitylgruppe die ebenfalls sperrige mes_2BNH -Gruppe tritt. Zwar wird die Konformation **A** zugunsten der Konformation **B** (im festen Zustand) verlassen, was eher auf das Gegenteil hinweist, aber die geringere Verdrillung der Mesitylgruppen gegeneinander in den mes_2B -Gruppen unterstützt diese Folgerung. Die beiden BN-Bindungen unterscheiden sich nicht unerheblich voneinander. Sie weisen eher auf das Vorliegen lokalisierter als delokalierter BN- π -Bindungen hin.

Ersetzt man die Methylgruppen in **9** gegen Phenylgruppen (**2**), dann weitet sich wegen des grösseren Platzbedarfs der Phenylgruppen der BNB-Bindungswinkel um 5° auf, zugleich erfolgt aber auch eine Verdrillung der C_2BN -Ebenen gegeneinander: es bildet sich der Konformationstyp **B**. Die BN-Bindungslänge ändert sich dabei nicht signifikant, da sich bei vergleichsweise kleinen Torsionswinkeln die BN- π -Wechselwirkung nur wenig abschwächt.

Einen erheblichen Einfluss auf die Konformation der Diborylamine verursacht die Einführung einer Methylgruppe am Stickstoff-Atom. Der charakteristischste Unterschied zwischen Bis(diphenylboryl)amin (**2**) und Bis(diphenylboryl)methylamin (**3**) ist, dass sich der BNB-Bindungswinkel um 12° verengt, dass sich aber auch der Winkel, in dem die beiden C_2BN -Ebenen zueinander stehen, verkleinert (von 32

auf 24°), d.h. **3** nähert sich der Konformation A. Dies gelingt allerdings nur auf Kosten einer stärkeren Verdrillung der Phenylgruppen gegeneinander.

Einen ähnlichen Effekt beobachtete Gundersen et al. [17] beim Übergang von **9** zu **10**. Auch hier erzwingt die *N*-Methylgruppe den Übergang von der Konformation A in die Konformation B, wobei sich die BN-Bindung etwas aufweitet, der BNB-Bindungswinkel aber weniger beeinflusst wird als beim Übergang von **2** nach **3**.

Vergleichbar mit den Diborylaminen **4** und **5** sind die Triborylamine vom Typ [(RS)₂B]₃N [6], die strukturell als Di(organylthio)borylbis(diorganylthioboryl)amine aufzufassen sind, da sich eine (RS)₂B-Gruppe mit ihrer S₂B-Ebene in einem Winkel bis zu 78.5 ° zur B₃N-Ebene einstellt, und die beiden anderen unter erheblicher Aufweitung eines BNB-Bindungswinkels eine Koplanarität der S₂BNBS₂-Gerüstatoome im Sinne eines Diborylamins der Konformation A anstreben. Diesen zunächst erstaunlichen Effekt hat Staudigl [7] ausführlich theoretisch untersucht und auch Perkins et al. [19] haben Modell-Rechnungen am (BH₂)₃N-Molekül ausgeführt.

Erhöht man den Raumanpruch einer Borylgruppe in *N*-substituierten Diborylaminen beträchtlich, wie im Molekül **6**, dann friert man auch in Lösung die Rotation um die BN-Bindungen bei Raumtemperatur ein, erkenntlich an zwei ¹¹B-NMR-Signalen, von denen das der 9-Borafluoren-Einheit einen Monoaminoboran-Typ mit dem Strukturelement C₂BN repräsentiert [8], das andere eine R₂B-Gruppe, die an einen nicht zur π-Rückbindung fähigen Substituenten gebunden ist. Diese Bindungssituation wird im Konformationstyp C für **6** realisiert. Dementsprechend enthält die Verbindung zwei signifikant unterschiedlich lange BN-Bindungen.

Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen **2** und **3** wurden nach Lit. 1e hergestellt.

t-Butyl-trimethylsilylamino-diphenylboran (**1**)

0.85 g LiN-*t*-Bu(SiMe₃) (5.6 mmol), hergestellt durch Metallieren des Amins mit der stöchiometrischen Menge Butyllithium (Chemetall GmbH), werden in einem Gemisch von 15 ml Ether und 15 ml Hexan gelöst. Bei -10°C tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.4 g Ph₂BBr (5.8 mmol) in 10 ml Hexan zu. Das dabei gebildete Unlösliche trennt man nach 12 h Rühren ab und kondensiert danach alles Flüchtige i. Vak. ab. Den festen Rückstand löst man in 20 ml Ether. Nach Kühlen der Lösung auf -20°C werden die in 2 d gebildeten Kristalle abgetrennt.

NMR-Daten (CDCl₃) δ (¹H): 7.27 br (12), 1.31 (9), 0.04 (9); δ (¹¹B): 54.3, *h*_{1/2} 280 Hz; δ (¹³C): 128.89 (*p*-C), 126.88 (*m*-C), 135.01 (*o*-C); 148.4 br BC, 56.25 NC, 34.40 NCC, 6.24 SiC; δ (¹⁴N): -280. IR (cm⁻¹): 3070m, 3045m (arom. CH); 2960s, 2910s, 2850s (ν(CH₃)), 1950w, 1590m; 1455s, 1430s (ν(BN)); 1390w, 1375s, 1365s (ρ(CH₃)); 1320s, 1285m, 1260w, 1245m, 1210w, 1185w, 1110m, 1065m, 1025m, 960s, 925m, 915m, 865s, 840s, 775m, 750s, 675m, 650m, 620m, 612m, 597m.

Gef.: C, 70.83; H, 8.96; N, 4.31. C₁₉H₂₈BNSi (309.3) ber.: C, 73.77; H, 9.12; N, 4.53%.

TABELLE 3. ANGABEN ZU DEN KRISTALLOGRAPHISCHEN PARAMETERN DER UNTERSUCHTEN BN-VERBINDUNG, ZUR DATENSAMMLUNG UND VERFEINERUNG

| | 1 ^a | 2 | 3 | 4 ^b | 6 | 5 ^b |
|--|--------------------------------------|--|--|--|--|---|
| Formel | C ₁₉ H ₂₈ BNSi | C ₂₄ H ₂₁ B ₂ N | C ₂₅ H ₂₃ B ₂ N | C ₃₆ H ₄₅ B ₂ N | C ₂₁ H ₂₉ B ₂ N | C ₅₄ H ₆₉ B ₄ N ₃ |
| Molmasse | 309.34 | 345.04 | 359.06 | 513.35 | 317.07 | 803.35 |
| <i>a</i> (Å) | 13.612(3) | 10.688(5) | 8.759(3) | 12.671(5) | 14.514(9) | 23.040(17) |
| <i>b</i> (Å) | 10.766(3) | 7.937(4) | 9.965(3) | 12.193(8) | 16.129(5) | 23.040(13) |
| <i>c</i> (Å) | 13.178(3) | 12.711(8) | 23.462(6) | 20.782(8) | 8.434(3) | 16.944(8) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 100.63(2) | 95.26(5) | 90.42(2) | 97.00(3) | 90.21(4) | 120 |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1898.0(8) | 1011.4(9) | 2047.8(10) | 3186.6(15) | 1974.4(15) | 7789.5(50) |
| <i>d_s</i> (g cm ⁻³) | 1.083 | 1.133 | 1.165 | 1.07 | 1.067 | 1.028 |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 4 | 4 | 4 | 6 |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>R</i> 3 |
| μ (cm ⁻¹) | 1.16 | 0.59 | 0.61 | 0.56 | 0.55 | 0.54 |
| <i>F</i> (000) | 671.90 | 363.94 | 759.88 | 1111.84 | 687.89 | 2612.59 |
| Kristalldim. (mm) | 0.5 × 0.6 × 0.3 | 0.3 × 0.3 × 0.5 | 0.2 × 0.3 × 0.45 | 0.25 × 0.32 × 0.52 | 0.25 × 0.3 × 0.3 | 0.2 × 0.3 × 0.47 |
| Messbereich 2 θ (°) | 2–45 | 2–48 | 2–45 | 2–45 | 3–46 | 2–45 |
| <i>hkl</i> | <i>hk</i> ± <i>l</i> | <i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i> | <i>hk</i> ± <i>l</i> | <i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i> | <i>hk</i> ± <i>l</i> | <i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i> |
| Scan-methode | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ | $\omega/2\theta$ | profile fit | $\omega/2\theta$ |
| Reflexbreite (°) | 1.2 | 0.7 | 1.2 | 0.8 | 0.6 | 0.8 |
| Messgeschw. (°/min) | 1.5–29.3 | 1.8–29.3 | 1.3–29.3 | 2.0–29.3 | 2.2–29.3 | 3–29.4 |
| Gemessene Reflexe | 2906 | 3140 | 3106 | 5085 | 3151 | 10353 |
| Symm.-unabh. Refl. | 2064 | 2560 | 2216 | 1707 | 1834 | 1625 |
| <i>I</i> > $\sigma(I)$: $\sigma =$ | 3 | 3 | 4 | 2.5 | 2 | 2 |
| Verfeinerte Parameter | 311 | 328 | 345 | 208 | 304 | 217 |
| Reflex: Param. | 6.64 | 7.8 | 6.4 | 8.2 | 6.1 | 7.49 |
| <i>R</i> | 0.0577 | 0.0419 | 0.045 | 0.0726 | 0.087 | 0.094 |
| <i>R_w</i> | 0.0546 | 0.0409 | 0.0451 | 0.0670 | 0.074 | 0.074 |
| σ | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0106 | 0.003 |
| grösste Restel.-dichte (e/Å ³) | 0.22 | 0.16 | 0.16 | 0.25 | 0.22 | 0.20 |

^a 2 Methylgruppen wurden als starre CH₃-Gruppen verfeinert. – 100°C. ^b *U_{eq}*-Werte der H-Atome fixiert 1.2 *U_{eq}* der C-Atome, an die sie gebunden sind; CH₃-Gruppen als starre Gruppen verfeinert. Lösungsversuche in den Raumgruppen *R*3 und *R*32 waren erfolglos. $R = \Sigma |\Delta F| / \Sigma |F_0|$; $R_w = \Sigma \sqrt{w} |\Delta F| / \Sigma \sqrt{w} |F_0|$ mit $w = [\sigma^2(F_0) + g(F_0)]^{-1}$.

Bis(dimesitylboryl)amin (4)

Eine Lösung von 5.3 g Dimesitylborylamin (20 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) wird durch Zugabe von 20 mmol LiBu-Lösung in Hexan bei -70°C metalliert. Unter kräftigem Rühren tropft man anschliessend 5.3 g Dimesitylborylfluorid (20 mmol) in 25 ml THF hinzu und lässt danach die Mischung auf Raumtemperatur kommen. Das nach Verjagen der Lösungsmittel im Hochvakuum erhaltene gelbe, feste Produkt extrahiert man zweimal mit 25 ml Ether. Zugabe des gleichen Volumens an Pentan zum Extrakt führt bei -25°C zu 4.5 g **4** (44%), Schmp. 206°C . Molmasse (massenspektrom.): Ber. 513.373 für M^+ , Gef. 513.374 (^{11}B).

Tris(dimesitylborylamino)boran (5)

1.2 g Dimesitylamin (4.5 mmol) werden wie vorstehend beschrieben mit LiBu metalliert. Zur Lösung injiziert man 0.2 g $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.4 mmol) bei -70°C unter kräftigem Rühren. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird der nach Abkondensieren der Lösungsmittel erhaltene feste Rückstand zweimal mit 10 ml Ether extrahiert; die mit 20 ml Pentan überschichtete Lösung liefert beim Stehen bei -25°C 0.64 g **6** (53%), Schmp. 268°C . Molmasse (massenspektroskop., Ionisierung durch Xe^+ -Beschuss): Gef. 803 (^{11}B) Ber. 803.35.

9-Borafluoren-9-yl-(di-t-butylboryl)methylamin (6)

Eine Suspension von 1.08 g $t\text{-Bu}_2\text{BNMeLi}$ (6.7 mmol) in 20 ml Pentan wird unter Rühren auf -69°C gekühlt und eine Lösung von 1.18 g 9-Chlor-9-borafluoren (5.9

TABELLE 4

ORTSKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND U_{eq} -WERTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) VON $t\text{-BUTYL-DIPHENYLBORYL-TRIMETHYLSILYL-AMIN (1)}$ (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|---------|----------|---------|-----------------|
| Si | 1237(1) | 3696(1) | 3286(1) | 37(0) |
| N | 2437(2) | 6525(2) | 4064(2) | 30(1) |
| B | 2999(2) | 7627(3) | 3952(2) | 32(1) |
| C(1) | 2911(2) | 5447(3) | 4727(2) | 33(1) |
| C(2) | 2113(3) | 4827(3) | 5224(3) | 44(1) |
| C(3) | 3391(3) | 4492(3) | 4120(3) | 54(1) |
| C(4) | 3701(3) | 5956(4) | 5616(3) | 56(1) |
| C(5) | 1067(3) | 4860(3) | 2611(3) | 62(2) |
| C(6) | 0172(2) | 6643(4) | 3975(3) | 61(2) |
| C(7) | 1111(2) | 7524(3) | 2194(3) | 47(1) |
| C(11) | 2485(2) | 8940(2) | 3964(2) | 29(1) |
| C(12) | 1849(2) | 9182(3) | 4660(2) | 38(1) |
| C(13) | 1430(2) | 10346(3) | 4732(3) | 46(1) |
| C(14) | 1626(2) | 11287(3) | 4090(3) | 47(1) |
| C(15) | 2245(3) | 11079(3) | 3394(3) | 48(1) |
| C(16) | 2681(2) | 9930(3) | 3347(2) | 40(1) |
| C(21) | 4122(2) | 7653(3) | 3783(2) | 34(1) |
| C(22) | 4837(2) | 8446(3) | 4346(2) | 44(1) |
| C(23) | 5786(2) | 8568(3) | 4120(3) | 51(1) |
| C(24) | 6043(2) | 7926(3) | 3307(3) | 54(1) |
| C(25) | 5353(3) | 7154(3) | 2729(3) | 53(1) |
| C(26) | 4407(2) | 7007(3) | 2969(2) | 42(1) |

mmol) in 25 ml Pentan langsam zugetropft. Nach dem Auftauen rührt man zwei Tage, engt dann auf 1/3 des Volumens ein. Nach Abfritten von 0.6 g Unlöslichem werden Filtrat und Waschlösung (15 ml Pentan) vereint und auf -18°C gekühlt. Nach drei Tagen werden 1.3 g kristallines **6** (69%) isoliert; Schmp. 119–120°C.

δ (^{11}B): 72.8 ($h_{1/2}$ 770 Hz), 38.6 ($h_{1/2}$ 430 Hz); δ (^{14}N): -340 , δ (^{13}C): 152.45, 132.75, 130.88, 127.26, 119.85, 34.31 NMe, 29.34 BCMe₃, 28.8 (BCMe₃); δ (^1H): 7.39–7.30 M, 7.09–6.57 M (8H), 2.74 (NMe, 3H), 0.97 (CMe₃, 18 H).

Gef.: C, 77.57; H, 9.38; N, 4.35. C₂₁H₂₉B₂N (317.1) ber. C, 79.55; H, 9.22; N, 4.42%.

Röntgenstrukturanalysen

Die Messung der Intensitätsdaten erfolgte mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer Syntex P3. Zur Strukturlösung, zur Verfeinerung und zur graphischen Darstellung der Ergebnisse diente das Programmpaket SHELXTL, Ausgabe 1983. Alle Rechnungen wurden auf einer NOVA 3 von Data General durchgeführt. Die für die Bestimmung der Elementarzelle, der Datensammlung und der Strukturen – alle mit direkten Methoden gelöst – erforderlichen relevanten Daten sind in Tab. 3

(Fortsetzung s.S. 19)

TABELLE 5

ORTSKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND U_{eq} -WERTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) VON BIS(DIPHENYLBORYL)AMIN (2) (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|
| N | 6232(2) | 3814(3) | 8224(1) | 67(1) |
| B(1) | 6337(2) | 3308(4) | 7155(2) | 58(1) |
| B(2) | 7162(2) | 4249(3) | 9112(2) | 58(1) |
| C(1) | 5041(2) | 3416(3) | 6358(1) | 51(1) |
| C(2) | 4934(2) | 2495(3) | 5418(2) | 59(1) |
| C(3) | 3801(2) | 2581(3) | 4713(2) | 66(1) |
| C(4) | 2759(2) | 3589(4) | 4929(2) | 70(1) |
| C(5) | 2817(2) | 4494(4) | 5853(2) | 71(1) |
| C(6) | 3942(2) | 4414(3) | 6553(2) | 62(1) |
| C(11) | 7674(2) | 2600(3) | 6809(2) | 54(1) |
| C(12) | 8177(2) | 3093(3) | 5870(2) | 63(1) |
| C(13) | 9387(2) | 2522(4) | 5580(2) | 75(1) |
| C(14) | 10123(2) | 1396(4) | 6219(2) | 82(1) |
| C(15) | 9646(2) | 854(3) | 7143(2) | 78(1) |
| C(16) | 8445(2) | 1455(3) | 7443(2) | 64(1) |
| C(21) | 8634(2) | 4745(3) | 8954(1) | 56(1) |
| C(22) | 8961(2) | 5740(3) | 8106(2) | 68(1) |
| C(23) | 10272(3) | 6119(4) | 7959(2) | 86(1) |
| C(24) | 11293(3) | 5540(4) | 8643(3) | 92(1) |
| C(25) | 11011(3) | 4567(4) | 9497(3) | 84(1) |
| C(26) | 9699(2) | 4194(3) | 9653(2) | 64(1) |
| C(31) | 6609(2) | 4288(3) | 10227(2) | 54(1) |
| C(32) | 7162(2) | 5315(3) | 11040(2) | 60(1) |
| C(33) | 6636(2) | 5409(3) | 12004(2) | 72(1) |
| C(34) | 5547(3) | 4454(4) | 12193(2) | 82(1) |
| C(35) | 4978(3) | 3398(4) | 11421(2) | 82(1) |
| C(36) | 5504(2) | 3330(4) | 10452(2) | 69(1) |
| H | 5432(17) | 3836(24) | 8390(13) | 59(5) |

TABELLE 6. ORTSKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND U_{eq} -WERTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) VON BIS(DIPHENYL-BORYL)METHYLAMIN (3) (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|----------|---------|---------|----------|
| N | -2290(2) | 5135(1) | 845(1) | 37(1) |
| B(1) | -2435(2) | 5716(2) | 1401(1) | 36(1) |
| B(2) | -1325(3) | 3978(2) | 726(1) | 36(1) |
| C | -3178(3) | 5719(2) | 365(1) | 53(1) |
| C(1) | -3025(2) | 7196(2) | 1482(1) | 38(1) |
| C(2) | -4117(2) | 7544(2) | 1885(1) | 50(1) |
| C(3) | -4596(3) | 8858(2) | 1956(1) | 62(1) |
| C(4) | -3977(3) | 9862(2) | 1632(1) | 60(1) |
| C(5) | -2875(3) | 9562(2) | 1239(1) | 57(1) |
| C(6) | -2425(2) | 8251(2) | 1162(1) | 47(1) |
| C(11) | -2038(2) | 4836(2) | 1937(1) | 37(1) |
| C(12) | -1435(2) | 5401(2) | 2435(1) | 48(1) |
| C(13) | -1003(3) | 4624(2) | 2894(1) | 61(1) |
| C(14) | -1206(3) | 3257(2) | 2880(1) | 60(1) |
| C(15) | -1844(2) | 2662(2) | 2408(1) | 51(1) |
| C(16) | -2252(2) | 3438(2) | 1942(1) | 41(1) |
| C(21) | -1899(2) | 2846(2) | 310(1) | 39(1) |
| C(22) | -3447(2) | 2539(2) | 255(1) | 49(1) |
| C(23) | -3962(3) | 1553(2) | -116(1) | 65(1) |
| C(24) | -2939(3) | 846(3) | -438(1) | 70(1) |
| C(25) | -1410(3) | 1100(2) | -389(1) | 64(1) |
| C(26) | -893(3) | 2083(2) | -18(1) | 48(1) |
| C(31) | 331(2) | 3952(2) | 985(1) | 38(1) |
| C(32) | 1103(3) | 2775(2) | 1130(1) | 55(1) |
| C(33) | 2576(3) | 2798(3) | 1347(1) | 73(1) |
| C(34) | 3328(3) | 3997(3) | 1411(1) | 73(1) |
| C(35) | 2622(3) | 5174(3) | 1264(1) | 65(1) |
| C(36) | 1135(2) | 5149(2) | 1058(1) | 47(1) |

TABELLE 7. ORTSKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND U_{eq} -WERTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) VON BIS(DIMESITYLBORYL)AMIN (4) (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|---------|----------|----------|----------|
| B | 575(3) | 2548(3) | 8092(2) | 49(1) |
| N | 000(0) | 2949(3) | 7500(0) | 56(1) |
| C(1) | 748(2) | 1278(2) | 8211(1) | 46(1) |
| C(2) | 1323(2) | 618(2) | 7824(1) | 51(1) |
| C(3) | 1364(2) | -511(3) | 7924(2) | 60(1) |
| C(4) | 872(2) | -1019(3) | 8398(2) | 69(1) |
| C(5) | 346(3) | -365(3) | 8797(2) | 66(1) |
| C(6) | 288(2) | 775(3) | 8722(2) | 56(1) |
| C(7) | 1960(3) | 1094(3) | 7323(2) | 67(1) |
| C(8) | 905(4) | -2243(3) | 8486(3) | 105(2) |
| C(9) | -276(3) | 1426(3) | 9200(2) | 76(1) |
| C(11) | 977(2) | 3450(2) | 8621(1) | 48(1) |
| C(12) | 2000(2) | 3400(3) | 8976(1) | 57(1) |
| C(13) | 2330(3) | 4201(3) | 9436(2) | 67(1) |
| C(14) | 1686(3) | 5055(3) | 9573(2) | 67(1) |
| C(15) | 679(3) | 5101(3) | 9237(2) | 64(1) |
| C(16) | 315(2) | 4338(2) | 8767(1) | 56(1) |
| C(17) | 2787(3) | 2505(3) | 8879(2) | 83(2) |
| C(18) | 2060(3) | 5932(3) | 10067(2) | 97(2) |
| C(19) | -815(3) | 4503(3) | 8439(2) | 84(2) |
| H | 0000(0) | 3562(30) | 7500(0) | 60 |

TABELLE 8

ORTSKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND U_{eq} -WERTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) VON TRIS(DIMESITYLBORYL-AMINO)BORAN (5) (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|---------|----------|----------|-----------------|
| N | 679(2) | 566(2) | 2488(2) | 53(2) |
| B(2) | 0(0) | 0(0) | 2475(4) | 53(3) |
| B(1) | 1338(1) | 657(2) | 2461(2) | 51(3) |
| C(1) | 1939(2) | 1383(2) | 2649(2) | 59(2) |
| C(2) | 1991(2) | 1705(2) | 3377(3) | 74(3) |
| C(3) | 2559(2) | 2339(2) | 3537(3) | 92(3) |
| C(4) | 3063(2) | 2661(2) | 3002(4) | 111(3) |
| C(5) | 2997(2) | 2366(2) | 2274(3) | 101(3) |
| C(6) | 2451(2) | 1740(2) | 2096(3) | 73(3) |
| C(7) | 1461(2) | 1393(2) | 4013(3) | 99(3) |
| C(8) | 3687(3) | 3327(3) | 3228(6) | 131(5) |
| C(9) | 2424(2) | 1467(2) | 1275(3) | 99(3) |
| C(11) | 1446(2) | 38(2) | 2276(2) | 51(2) |
| C(12) | 1262(2) | -306(2) | 1540(2) | 59(2) |
| C(13) | 1351(2) | -855(2) | 1410(3) | 75(3) |
| C(14) | 1604(2) | -1090(2) | 1974(3) | 80(3) |
| C(15) | 1797(2) | -752(2) | 2680(2) | 82(3) |
| C(16) | 1713(2) | -201(2) | 2840(2) | 61(2) |
| C(17) | 980(2) | -81(2) | 875(2) | 84(3) |
| C(18) | 1676(3) | -1708(3) | 1817(4) | 134(5) |
| C(19) | 1925(3) | 121(2) | 3654(3) | 91(3) |
| H | 698(17) | 955(17) | 2553(20) | 60 |

TABELLE 9

ORTSKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND U_{eq} -WERTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) VON 9-BORAFLUOREN-9-YL-(DI-t-BUTYLBORYL)METHYLAMIN (6) (U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|-------|---------|----------|----------|-----------------|
| N | 6825(2) | -2(2) | 8112(3) | 51(1) |
| B(1) | 6936(3) | 604(3) | 6953(5) | 53(2) |
| B(2) | 7547(3) | -400(3) | 9096(5) | 50(1) |
| C | 5884(3) | -251(3) | 8601(5) | 78(2) |
| C(2) | 7863(3) | 1021(2) | 6342(4) | 53(1) |
| C(3) | 8789(3) | 904(3) | 6660(5) | 72(2) |
| C(4) | 9462(3) | 1362(3) | 5912(6) | 89(2) |
| C(5) | 9206(3) | 1963(3) | 4851(6) | 95(2) |
| C(6) | 8292(4) | 2115(3) | 4516(5) | 83(2) |
| C(7) | 7622(3) | 1645(3) | 5274(4) | 59(2) |
| C(8) | 6611(3) | 1693(2) | 5087(4) | 62(2) |
| C(9) | 6129(4) | 2244(3) | 4153(6) | 85(2) |
| C(10) | 5175(5) | 2202(3) | 4125(6) | 99(3) |
| C(11) | 4713(3) | 1623(4) | 4999(6) | 90(2) |
| C(12) | 5199(3) | 1061(3) | 5942(5) | 73(2) |
| C(13) | 6158(3) | 1093(2) | 6009(4) | 55(1) |
| C(20) | 7697(3) | -47(3) | 10823(4) | 67(2) |
| C(21) | 8661(4) | 309(4) | 10966(7) | 121(3) |
| C(22) | 7033(4) | 663(4) | 11257(7) | 141(3) |
| C(23) | 7588(5) | -701(4) | 12140(6) | 130(3) |
| C(30) | 8013(3) | -1208(2) | 8346(5) | 62(2) |
| C(31) | 7304(3) | -1902(3) | 8770(7) | 98(2) |
| C(32) | 8094(3) | -1198(3) | 6526(5) | 84(2) |
| C(33) | 8962(3) | -1474(3) | 8997(9) | 107(3) |

zusammengefasst. Die Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome; Angaben über die Einbeziehung der H-Atome finden sich in Tab. 3. Die Ortsparameter aller Nichtwasserstoffatome sowie des N-gebundenen H-Atoms enthalten die Tabellen 4–9. Weitere Angaben zur den Strukturbestimmungen können unter Angabe der Autoren, des Titels und des Literaturzitats dieser Arbeit sowie der Registriernummer CSD-51769 beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen abgerufen werden.

Dank

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF-Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH sowie dem Science and Engineering Research Council (U.K.)

Literatur

- 1 (a) U. Höbel, H. Nöth und H. Prigge, Chem. Ber., im Druck; (b) H. Füssstetter und H. Nöth, Liebigs Ann., (1981) 633; (c) H. Füssstetter, G. Kopietz und H. Nöth, Chem. Ber., 113 (1980) 728; (d) Th. Gasparis, H. Nöth und W. Storch, Angew. Chem., 91 (1979) 357, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 326; (e) K. Jonas, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber., 110 (1977) 2783; (f) K. Barlos, H. Christl und H. Nöth, Liebigs Ann., (1976) 2272; (g) H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber., 109 (1976) 884; (h) R. Köster und H. Seidel, Liebigs Ann., (1977) 1837; (i) R. Köster und K. Iwasaki, Adv. Chem. Ser., 42 (1964) 148; (k) W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber., 110 (1977) 1636; (l) P. Paetzold und T. Bennigsen-Mackiewicz, Chem. Ber., 114 (1981) 298; (m) R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori und Y. Morita, Liebigs Ann., (1968) 23; (n) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber., 112 (1979) 3811; (o) K. Niedenzu, H. Beyer, J.W. Dawson und H. Jenne, Chem. Ber., 96 (1963) 2653; (p) D. Nölle und H. Nöth, Chem. Ber., 111 (1978) 469; (q) M.F. Lappert und G. Srivastava, Proc. Chem. Soc., (1964) 120; (r) M.F. Lappert und M.K. Majumdar, Adv. Chem. Ser., 42 (1964) 208.
- 2 Überblick in M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava, Metal and Metalloid Amides, E. Horwood Publ., Chichester, 1980.
- 3 E. Wiberg, Naturwiss., 35 (1948) 182, 212.
- 4 A.O. Buckingham, Proc. Chem. Soc. (London), (1962) 351.
- 5 G.J. Bullen and N.H. Clark, J. Chem. Soc., A (1970) 2213.
- 6 H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, Chem. Ber., 114 (1981) 3024.
- 7 Theoretische Untersuchungen zum Problem der Stabilität von Konformeren bei Triborylaminen: R. Staudigl, unveröffentlicht, Publikation in Vorbereitung.
- 8 H. Nöth und B. Wrackmeyer in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds; Vol. 14 der Serie NMR, Principles and Application, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978; P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber., 115 (1982) 2819; H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber., 117 (1984) 1954.
- 9 P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber., 117 (1984) 1089; P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, 118 (1985) 3205; H. Prigge, Dissertation, Univ. München, 1983.
- 10 H. Nöth, H. Prigge und A.-R. Rotsch, Chem. Ber., im Druck.
- 11 Ch. K. Narula und H. Nöth, J. Organomet. Chem., 281 (1985) 1.
- 12 Für diese BC-Bindung gilt ein Atomabstand von 1.58–1.59 Å als Standard.
- 13 Vom Verbindungstyp vergleichbare BN-Bindungen liegen z.B. vor in $(\text{Me}_2\text{N-BCH}_2)_3$ (1.387–1.407 Å, H. Hess, Acta Cryst., B25 (1969) 2334), in $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ (1.43, 1.40 Å; G.J. Bullen und C.H. Clark, J. Chem. Soc., A (1970) 992), in $(\text{Me}_2\text{N-BCMe}_3)_2$ (1.404, 1.415 Å; M. Hildebrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, Angew. Chem., 96 (1984) 371; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 371).
- 14 F. Zettler und H.D. Hausen, J. Organomet. Chem., 72 (1974) 157.

- 15 G.J. Bullen und K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 858.
- 16 Ch. K. Narula und H. Nöth, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2532.
- 17 Privatmitteil. G. Gundersen; vgl. auch Annual Report 1980, The Norwegian Electron Diffraction Group, Department of Chemistry, University of Oslo und Department of Chemistry, University of Trondheim.
- 18 A. Almenningen, G. Gundersen, M. Mangerud und R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, A35 (1981), 341.
- 19 A. Neckel, H. Polesak und P.G. Perkins, *Inorg. Chim. Acta*, 70 (1983) 255.