

Difluorenyl(diorganylamino)borane

Walter Maringgele, Mathias Noltemeyer und Anton Meller *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
(Eingegangen den 13. Oktober 1988)

Abstract

The difluorenyl(diorganylamino)boranes (organyl = ethyl (**1**), isopropyl (**2**), isobutyl (**3**), *s*-butyl (**4**)) are obtained from the reaction of fluorene with potassium and dichloro(diorganylamino)boranes. Alternatively, **1–4** can be made by lithiation of fluorene with *t*-butyllithium followed by treatment with dichloro(diorganylamino)boranes. The compounds have been characterized analytically and spectroscopically (MS; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C). The crystal structures of **2** and the two isomers of **4** are presented. The fluorenyl groups in these species are approximately perpendicular to each other, which leads to the exceptionally large splitting of the ^1H and ^{13}C NMR signals from the aminoalkyl groups.

Zusammenfassung

Die Difluorenyl(diorganylamino)borane (Organyl = Ethyl (**1**), Isopropyl (**2**), Isobutyl (**3**), *s*-Butyl (**4**)) werden durch Reaktion von Fluoren mit Kalium und Dichlor(diorganylamino)boranen erhalten. **1–4** sind auch durch Lithiierung von Fluoren mit *t*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Dichlor(diorganylamino)boranen zugänglich. Die Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch (MS; NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C) charakterisiert. Röntgenstrukturanalysen für **2** und die beiden Isomeren von **4** sind angegeben. In diesen Verbindungen stehen die Fluorenylreste fast senkrecht zueinander, was zu außerordentlich großen Aufspaltungen für die ^1H - und ^{13}C -NMR Signale der Aminoalkylgruppen führt.

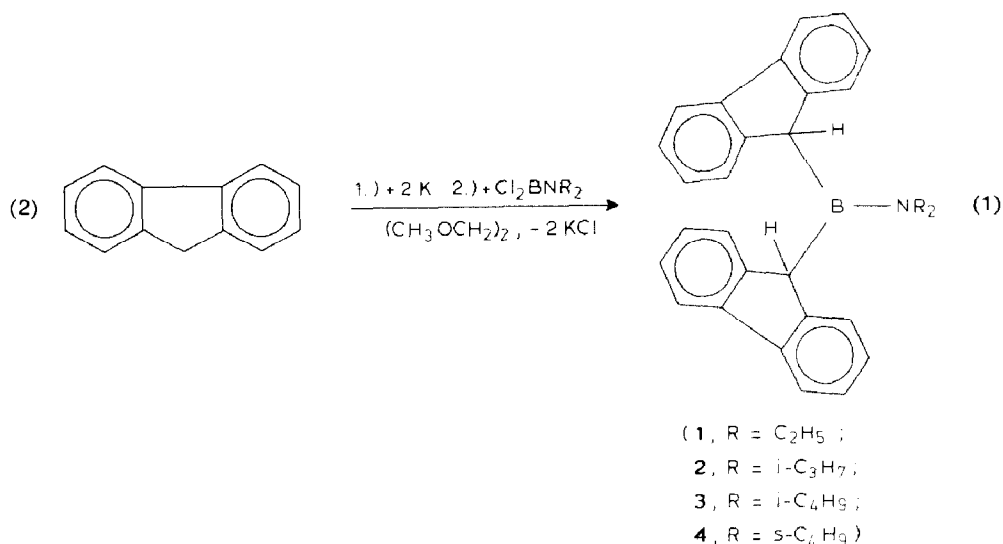
Einleitung

Es ist bekannt, daß Alkalimetalle relativ leicht mit ungesättigten organischen Molekülen reagieren, wenn sich dabei, wie etwa beim Cyclopentadien, resonanzstabilisierte Carbanionen bilden [1]. Der Grad der C–H-Acidität von Kohlenwasserstoffen ist über deren *pK*-Wert korreliert [2–5]. So läßt sich auch Fluoren ohne Schwierigkeiten metallieren [6,7].

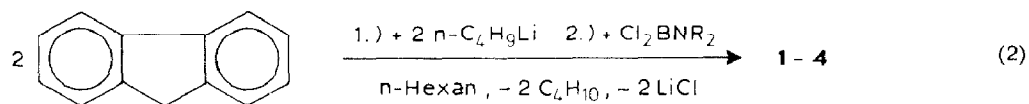
Kürzlich wurden am hiesigen Institut Carben-analoge Reaktionen bei der Umsetzung von Aromaten, wie Benzol [8], Naphthalin [8] oder Acenaphthylen [9], mit Alkalimetallen und Dichlor(diisopropylamino)boran nachgewiesen. Solche Reaktionen könnten auch als Nebenreaktionen von metallierten C-H-aciden aromatischen Verbindungen mit Dichlor(diorganylamino)boranen auftreten.

Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wird über die Umsetzung von Fluoren mit Kalium und Dichlor(diorganylamino)boranen berichtet. Läßt man Fluoren mit feingeschnittenem Kalium in Dimethoxyethan reagieren, so erhält man eine rotbraune Suspension von Fluorenylkalium, welche weiter mit Dichlor(diorganylamino)boranen umgesetzt wurde. Die Reaktion verläuft nach Gl. 1.



1-4 wurden auch durch Umsetzung von Fluoren mit *t*-Butyllithium und Dichlor(diorganylamino)boranen erhalten (Gl. 2).



Die Verbindungen 1-4 sind durch Massenspektren (EI, FI), NMR-Spektren (¹H, ¹³C - zum Teil Korrelationsspektren -, ¹¹B), elementaranalytisch und für 2 und 4 durch Strukturdaten gesichert.

In den Massenspektren (EI) findet man jeweils den Molekülpeak. Der Basispeak ergibt sich aus der Abspaltung eines Fluorenrestes. 1 und 2 liegen als Reinsubstanzen vor, bei 3 und 4 treten, wie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen, jeweils zwei Isomere auf. Diese waren durch mehrfache Versuche zur Umkristallisation (Lösungsmittel Dimethoxyethan, Hexan, Pentan, Toluol) nicht im präparativen Maßstab voneinander zu trennen. Bemerkenswerterweise findet man in den ¹H-NMR-Spektren eine Aufspaltung der Ethylgruppe in zwei Triplets und zwei

Tabelle 1

Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung (SHELX) der Verbindungen **2**, **4a** und **4b**

Verbindung	2	4a	4b
Summenformel	(C ₁₃ H ₉) ₂ BN(C ₃ H ₇) ₂	(C ₁₃ H ₉) ₂ BN(C ₄ H ₉) ₂	
Molmasse	441.4	469.5	
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten (pm, °)			
<i>a</i>	927.4(8)	1287.1(7)	1315.0(6)
<i>b</i>	1421.0(7)	1300.4(5)	830.4(4)
<i>c</i>	1986.8(10)	1732.0(10)	2530.1(13)
α	90	90	90
β	92.64(6)	109.06	98.23
γ	90	90	90
Zellvolumen (nm ³)	2.6154	2.740	2.7345
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4	4
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1.12	1.14	1.14
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ (mm ⁻¹):	0.06	0.06	0.06
STOE Vierkreisdiffraktometer Mo-K α , <i>T</i>	20 °C	20 °C	
Profiloptimierte 2 θ , ω Abtastung			
Kristallgröße (mm ³)	0.3 × 0.3 × 0.3	0.3 × 0.7 × 0.8	0.3 × 0.5 × 0.5
Reflexe bis 2 θ = 45 °			
Gemessen	2749	3751	5813
Symmetrieunabhängig	2430	3558	3477
Signifikanzgrenze $ F_0 > 3\sigma(F_0)$			
Verfeinerte Reflexe <i>m</i>	1287	1927	1813
Verfeinerte Parameter <i>n</i>	307	325	325
Goodness of fit			
$[\sum w(F_0 - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$	1.45	2.4	1.9
$R = \sum(F_0 - F_c) / \sum F_0 $	0.095	0.12	0.13
$wR = R_g = [\sum w(F_0 - F_c)^2 / \sum w F_0 ^2]^{1/2}$	0.069	0.10	0.094
Wichtungsschema			
$w = 1 / [\sigma^2(F_0) + 0.0004 F_0 ^2]$			
Extinktion	–	–	–
Restelektronendichte (10 ⁻⁶ e pm ⁻³)			
Maximum	0.3	0.4	0.3
Minimum	–0.3	–0.4	–0.3

Quartetts für **1** und in zwei Dubletts und zwei Septetts für **2**. Die Tripletts der Ethylgruppe für **1** liegen im Abstand von 1.18 ppm, die Dubletts der Isopropylgruppe im Abstand von 1.45 ppm. Vergleichbare Aufspaltungen gibt es auch für die Alkylprotonen in **3** und **4**. Für die Protonen der an das Bor gebundenen CH-Gruppen der Fluorenylreste beträgt die Aufspaltung sogar zwischen 2.04 ppm (in **1**) bis 2.51 ppm (in **2**). Diese ungewöhnlich starke Aufspaltung ist offenbar bedingt sowohl durch intramolekulare Abstoßung als auch durch Nachbargruppeneffekte (Ringstrom) der Fluorenylgruppen, wie sich anhand der Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) erhärten läßt. Auch bei den ¹³C-Signalen findet man analoge Aufspaltungen.

Kristallstrukturanalysen für **2** und **4**

Um die ungewöhnlichen Aufspaltungen in den NMR-Spektren erklären zu können, wurden Kristallstrukturanalysen für die Verbindungen **2** und **4** durchgeführt.

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **2**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
C(1)	848(9)	623(6)	7005(5)	83(5)
C(2)	1902(10)	1216(7)	6611(5)	54(4)
C(3)	3338(9)	715(6)	6536(5)	83(5)
N	2056(8)	2178(5)	6892(4)	53(4)
B	1521(10)	2955(9)	6536(5)	45(5)
C(5)	812(9)	2868(6)	5771(5)	51(4)
C(6)	1717(12)	2451(7)	5227(5)	51(4)
C(7)	3110(11)	2689(7)	5065(5)	64(5)
C(8)	3711(11)	2225(8)	4532(6)	81(5)
C(9)	2967(15)	1528(9)	4172(6)	98(7)
C(10)	1599(15)	1301(8)	4326(7)	87(6)
C(11)	949(12)	1761(8)	4856(6)	62(5)
C(12)	-432(12)	1668(8)	5142(6)	68(5)
C(13)	-1566(16)	1056(9)	4946(7)	98(6)
C(14)	-2825(17)	1109(11)	5293(9)	126(9)
C(15)	-2927(13)	1706(10)	5821(8)	121(8)
C(16)	-1824(12)	2311(8)	6018(6)	84(5)
C(17)	-568(10)	2285(8)	5677(6)	54(5)
C(1')	1763(11)	2547(7)	8116(5)	104(6)
C(2')	2758(12)	2187(7)	7584(5)	72(5)
C(3')	4222(11)	2683(7)	7597(5)	98(5)
C(5')	1601(10)	4009(6)	6815(5)	54(4)
C(6')	2294(12)	4670(7)	6329(5)	50(4)
C(7')	3720(12)	4705(7)	6143(6)	67(5)
C(8')	4069(14)	5384(10)	5674(7)	87(6)
C(9')	3026(21)	5997(9)	5398(6)	103(7)
C(10')	1630(15)	5961(9)	5605(6)	88(6)
C(11')	1269(13)	5307(8)	6076(5)	58(5)
C(12')	-74(13)	5159(8)	6407(6)	63(5)
C(13')	-1374(15)	5673(9)	6342(6)	92(6)
C(14')	-2461(16)	5399(11)	6753(9)	121(9)
C(15')	-2295(15)	4672(11)	7194(7)	113(8)
C(16')	-1008(14)	4150(8)	7257(5)	84(5)
C(17')	89(12)	4434(8)	6849(6)	62(5)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Für **4** wurden beide Isomere (**4a** und **4b**) erfaßt. Die Auswahl erfolgte durch Kristallauslese unter dem Mikroskop. Die Kristalldaten, weitere Angaben zu den Intensitätsmessungen und Berechnungen für **2**, **4a** und **4b** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter sind in den Tabellen 2–4, ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in den Tabellen 5–7 aufgeführt. Die Abbildungen 1–3 zeigen die Molekülstrukturen von **2**, **4a** und **4b** *. Die Ebenen der beiden Fluorenylreste in **2** schließen einen Winkel von 102° ein.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53463, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **4a**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
C(1)	3851(9)	854(12)	5662(5)	105(6)
C(2)	2869(9)	1792(12)	5652(5)	57(5)
N	2396(6)	1730(8)	6137(3)	56(3)
B	2275(9)	3102(14)	6432(5)	52(5)
C(3)	2098(11)	1410(13)	5166(5)	96(7)
C(4)	2427(12)	1759(17)	4644(6)	173(10)
C(5)	2754(8)	4865(10)	6276(4)	52(4)
C(6)	3891(9)	4943(12)	6286(4)	51(4)
C(7)	4671(9)	4441(13)	6680(5)	64(5)
C(8)	5690(9)	4626(12)	6603(5)	75(5)
C(9)	5913(9)	5310(14)	6133(5)	80(6)
C(10)	5143(9)	5810(12)	5736(5)	64(5)
C(11)	4120(8)	5649(11)	5815(4)	48(4)
C(12)	3181(8)	6068(11)	5476(5)	48(4)
C(13)	2994(10)	6789(12)	4978(4)	61(5)
C(14)	2006(11)	7046(12)	4748(5)	68(5)
C(15)	1188(9)	6605(12)	5020(5)	72(5)
C(16)	1383(9)	5909(11)	5522(5)	58(5)
C(17)	2379(9)	5636(10)	5748(4)	44(4)
C(1')	790(8)	-11(12)	6161(5)	115(7)
C(2')	1985(10)	88(11)	6245(4)	67(5)
C(3')	2433(12)	-557(17)	6784(7)	122(9)
C(4')	3504(14)	-818(16)	6858(6)	153(10)
C(5')	1667(8)	3216(11)	6939(4)	57(4)
C(6')	2283(10)	3946(12)	7432(5)	49(5)
C(7')	3153(11)	3401(15)	7739(6)	77(6)
C(8')	3549(10)	4247(19)	8190(6)	89(7)
C(9')	3074(13)	5696(20)	8330(5)	94(7)
C(10')	2207(11)	6196(15)	8016(5)	80(6)
C(11')	1796(9)	5342(12)	7572(5)	52(5)
C(12')	885(9)	5564(11)	7204(5)	49(4)
C(13')	131(10)	6733(14)	7174(5)	72(5)
C(14')	-729(11)	6693(16)	6787(6)	86(6)
C(15')	-832(8)	5403(15)	6432(5)	76(5)
C(16')	-87(9)	4219(14)	6449(4)	63(5)
C(17')	764(8)	4335(12)	6834(4)	45(4)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Die beiden Isomeren **4a** und **4b** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, aber mit verschiedenen Zellkonstanten. Die Zellen können nicht durch eine ganzzahlige Transformation ineinander überführt werden. Die thermische Bewegung der sek. Butylgruppen ist jedoch sehr groß, so daß die Bindungsabstände/Winkel für sie mit entsprechenden Fehlern behaftet sind. Die beiden Fluorebenen in **4a** schließen einen Winkel von 104° , in **4b** 99° , zueinander ein.

Beschreibung der Versuche

Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie. NMR-Spektren (Standards): ^1H , ^{13}C (TMS int.); ^{11}B ($\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext.): Bruker

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung **4b**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
N	2719(6)	2727(6)	290(4)	72(3)
B	2095(8)	3017(8)	774(6)	68(5)
C(1)	3172(11)	934(10)	-74(7)	178(9)
C(2)	3501(9)	1870(8)	514(6)	99(6)
C(3)	4746(9)	2275(11)	701(8)	179(9)
C(4)	5275(25)	1423(22)	995(21)	3318(128)
C(5)	2240(7)	2409(6)	1644(5)	67(4)
C(6)	3329(7)	2441(9)	2305(5)	64(4)
C(7)	3977(9)	3272(8)	2643(6)	85(5)
C(8)	4966(10)	3100(11)	3241(8)	115(7)
C(9)	5299(9)	2117(14)	3516(7)	116(7)
C(10)	4667(9)	1300(9)	3190(6)	89(5)
C(11)	3656(8)	1461(9)	2576(6)	69(5)
C(12)	2801(8)	724(8)	2147(5)	62(4)
C(13)	2748(9)	-342(8)	2205(6)	80(5)
C(14)	1816(11)	-817(8)	1722(7)	97(6)
C(15)	969(8)	-262(10)	1180(6)	94(5)
C(16)	1046(8)	791(8)	1131(6)	78(5)
C(17)	1960(8)	1277(7)	1600(5)	58(4)
C(1')	3178(11)	4404(7)	-323(7)	152(8)
C(2')	2719(9)	3279(10)	-461(6)	104(6)
C(3')	1652(16)	3295(13)	1133(11)	170(13)
C(4')	1241(14)	2396(13)	-1435(11)	200(13)
C(5')	1203(7)	3950(6)	575(5)	69(4)
C(6')	1440(9)	4681(8)	1281(6)	76(5)
C(7')	2291(10)	5358(10)	1562(8)	109(6)
C(8')	2347(12)	5980(10)	2204(9)	135(8)
C(9')	1573(16)	5891(11)	2586(7)	148(9)
C(10')	668(12)	5201(10)	2321(7)	123(7)
C(11')	637(9)	4605(8)	1640(6)	83(5)
C(12')	-196(10)	3880(8)	1185(6)	82(5)
C(13')	-1211(11)	3551(9)	1259(7)	102(6)
C(14')	-1878(8)	2889(10)	678(9)	107(6)
C(15')	-1549(10)	2564(8)	29(7)	101(6)
C(16')	-579(9)	2863(8)	-32(6)	88(5)
C(17')	99(8)	3527(8)	531(6)	72(5)

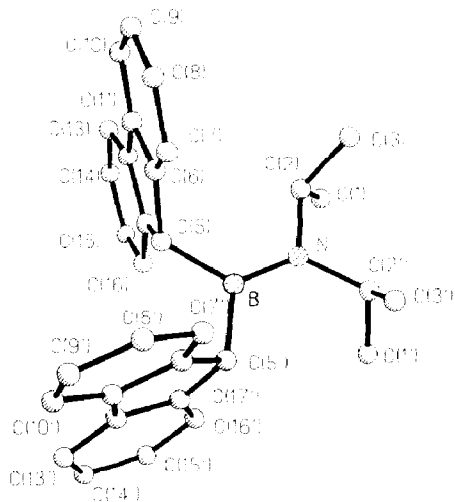
^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.Fig. 1. Molekülstruktur von **2**.

Tabelle 5

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) der Verbindung 2

C(1)–C(2)	153.3(13)	C(2)–C(3)	152.2(13)
C(2)–N	148.2(13)	N–B	139.0(14)
N–C(2')	149.3(13)	B–C(5)	163.3(14)
B–C(5')	159.6(15)	C(5)–C(6)	151.9(14)
C(5)–C(17)	152.9(13)	C(6)–C(7)	138.7(15)
C(6)–C(11)	140.1(15)	C(7)–C(8)	138.7(15)
C(8)–C(9)	138.7(17)	C(9)–C(10)	135.7(20)
C(10)–C(11)	139.9(17)	C(11)–C(12)	143.0(17)
C(12)–C(13)	140.5(18)	C(12)–C(17)	139.0(16)
C(13)–C(14)	138.5(22)	C(14)–C(15)	135.6(22)
C(15)–C(16)	137.9(17)	C(16)–C(17)	137.5(15)
C(1')–C(2')	152.3(15)	C(2')–C(3')	152.8(15)
C(5')–C(6')	151.2(14)	C(5')–C(17')	153.1(15)
C(6')–C(7')	139.0(15)	C(6')–C(11')	138.9(15)
C(7')–C(8')	138.9(17)	C(8')–C(9')	139.5(21)
C(9')–C(10')	137.6(23)	C(10')–C(11')	137.2(17)
C(11')–C(12')	145.0(17)	C(12')–C(13')	141.1(18)
C(12')–C(17')	135.8(17)	C(13')–C(14')	138.2(21)
C(14')–C(15')	136.0(23)	C(15')–C(16')	140.6(19)
C(16')–C(17')	139.0(17)		
C(1)–C(2)–C(3)	112.0(8)	C(1)–C(2)–N	111.6(7)
C(3)–C(2)–N	113.5(7)	C(2)–N–B	121.1(8)
C(2)–N–C(2')	112.6(7)	B–N–C(2')	126.3(8)
N–B–C(5)	122.1(9)	N–B–C(5')	124.0(8)
C(5)–B–C(5')	113.8(8)	B–C(5)–C(6)	118.7(8)
B–C(5)–C(17)	116.9(8)	C(6)–C(5)–C(17)	100.9(8)
C(5)–C(6)–C(7)	128.4(9)	C(5)–C(6)–C(11)	111.3(9)
C(7)–C(6)–C(11)	120.4(10)	C(6)–C(7)–C(8)	118.2(9)
C(7)–C(8)–C(9)	121.7(10)	C(8)–C(9)–C(10)	120.1(11)
C(9)–C(10)–C(11)	119.9(11)	C(6)–C(11)–C(10)	119.7(11)
C(6)–C(11)–C(12)	107.4(10)	C(10)–C(11)–C(12)	132.8(11)
C(11)–C(12)–C(13)	128.3(11)	C(11)–C(12)–C(17)	111.1(10)
C(13)–C(12)–C(17)	120.6(11)	C(12)–C(13)–C(14)	117.8(12)
C(13)–C(14)–C(15)	120.6(14)	C(14)–C(15)–C(16)	122.2(13)
C(15)–C(16)–C(17)	118.6(11)	C(5)–C(17)–C(12)	109.3(9)
C(5)–C(17)–C(16)	130.5(10)	C(12)–C(17)–C(16)	120.2(10)
N–C(2')–C(1')	112.9(8)	N–C(2')–C(3')	111.7(8)
C(1')–C(2')–C(3')	113.5(8)	B–C(5')–C(6')	112.1(8)
B–C(5')–C(17')	110.9(8)	C(6')–C(5')–C(17')	101.5(8)
C(5')–C(6')–C(7')	129.0(9)	C(5')–C(6')–C(11')	109.4(9)
C(7')–C(6')–C(11')	121.6(10)	C(6')–C(7')–C(8')	117.2(10)
C(7')–C(8')–C(9')	121.2(12)	C(8')–C(9')–C(10')	120.3(12)
C(9')–C(10')–C(11')	119.4(12)	C(6')–C(11')–C(10')	120.2(11)
C(6')–C(11')–C(12')	109.2(10)	C(10')–C(11')–C(12')	130.5(11)
C(11')–C(12')–C(13')	129.2(11)	C(11')–C(12')–C(17')	109.3(10)
C(13')–C(12')–C(17')	121.4(11)	C(12')–C(13')–C(14')	116.3(12)
C(13')–C(14')–C(15')	122.1(13)	C(14')–C(15')–C(16')	121.9(13)
C(15')–C(16')–C(17')	115.9(11)	C(5')–C(17')–C(12')	110.2(10)
C(5')–C(17')–C(16')	127.4(10)	C(12')–C(17')–C(16')	122.3(11)

Tabelle 6

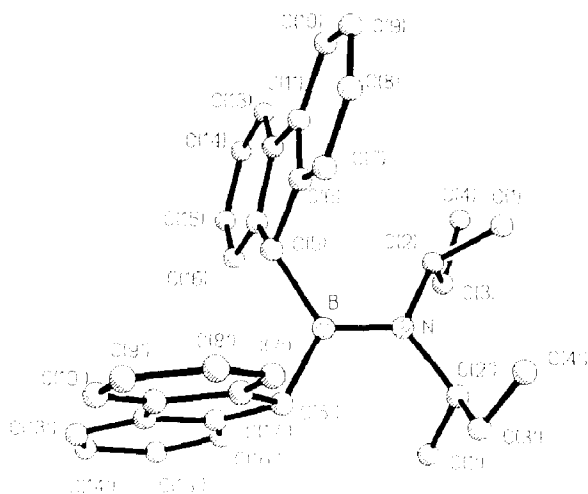
Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **4a**

C(1)–C(2)	150.6(16)	C(2)–N	145.3(15)
C(2)–C(3)	151.2(16)	N–B	138.4(14)
N–C(2')	150.7(12)	B–C(5)	166.3(15)
B–C(5')	160.8(17)	C(3)–C(4)	147.7(21)
C(5)–C(6)	149.3(15)	C(5)–C(17)	149.9(14)
C(6)–C(7)	138.8(15)	C(6)–C(11)	140.1(16)
C(7)–C(8)	139.1(17)	C(8)–C(9)	138.6(18)
C(9)–C(10)	138.4(16)	C(10)–C(11)	139.4(17)
C(11)–C(12)	144.2(14)	C(12)–C(13)	138.4(16)
C(12)–C(17)	138.7(17)	C(13)–C(14)	136.2(18)
C(14)–C(15)	140.5(19)	C(15)–C(16)	138.6(17)
C(16)–C(17)	137.0(16)	C(1')–C(2')	155.7(17)
C(2')–C(3')	150.4(19)	C(3')–C(4')	141.0(24)
C(5')–C(6')	151.3(15)	C(5')–C(17')	150.2(14)
C(6')–C(7')	136.5(18)	C(6')–C(11')	139.4(16)
C(7')–C(8')	137.9(20)	C(8')–C(9')	142.4(22)
C(9')–C(10')	135.8(20)	C(10')–C(11')	137.2(17)
C(11')–C(12')	142.1(16)	C(12')–C(13')	138.2(17)
C(12')–C(17')	137.9(14)	C(13')–C(14')	138.6(18)
C(14')–C(15')	139.3(18)	C(15')–C(16')	138.5(16)
C(16')–C(17')	137.8(14)		
C(1)–C(2)–N	115.9(9)	C(1)–C(2)–C(3)	112.3(9)
N–C(2)–C(3)	111.2(9)	C(2)–N–B	121.5(8)
C(2)–N–C(2')	113.2(7)	B–N–C(2')	125.1(9)
N–B–C(5)	121.3(9)	N–B–C(5')	126.0(9)
C(5)–B–C(5')	112.7(9)	C(2)–C(3)–C(4)	116.0(11)
B–C(5)–C(6)	116.5(8)	B–C(5)–C(17)	119.9(8)
C(6)–C(5)–C(17)	101.4(9)	C(5)–C(6)–C(7)	129.4(10)
C(5)–C(6)–C(11)	109.9(9)	C(7)–C(6)–C(11)	120.7(11)
C(6)–C(7)–C(8)	119.6(11)	C(7)–C(8)–C(9)	119.5(10)
C(8)–C(9)–C(10)	121.5(12)	C(9)–C(10)–C(11)	119.2(11)
C(6)–C(11)–C(10)	119.5(9)	C(6)–C(11)–C(12)	109.7(10)
C(10)–C(11)–C(12)	130.9(10)	C(11)–C(12)–C(13)	132.1(11)
C(11)–C(12)–C(17)	106.9(10)	C(13)–C(12)–C(17)	121.0(10)
C(12)–C(13)–C(14)	119.4(12)	C(13)–C(14)–C(15)	120.0(11)
C(14)–C(15)–C(16)	120.2(11)	C(15)–C(16)–C(17)	119.5(11)
C(5)–C(17)–C(12)	112.1(9)	C(5)–C(17)–C(16)	128.0(10)
C(12)–C(17)–C(16)	119.9(10)	N–C(2')–C(1')	113.8(8)
N–C(2')–C(3')	112.6(9)	C(1')–C(2')–C(3')	111.2(11)
C(2')–C(3')–C(4')	115.4(14)	B–C(5')–C(6')	114.4(9)
B–C(5')–C(17')	111.4(8)	C(6')–C(5')–C(17')	102.3(8)
C(5')–C(6')–C(7')	129.9(10)	C(5')–C(6')–C(11')	109.4(9)
C(7')–C(6')–C(11')	120.6(11)	C(6')–C(7')–C(8')	119.3(12)
C(7')–C(8')–C(9')	120.7(12)	C(8')–C(9')–C(10')	118.3(12)
C(9')–C(10')–C(11')	121.3(13)	C(6')–C(11')–C(10')	119.8(11)
C(6')–C(11')–C(12')	108.4(9)	C(10')–C(11')–C(12')	131.7(11)
C(11')–C(12')–C(13')	131.2(10)	C(11')–C(12')–C(17')	110.7(9)
C(13')–C(12')–C(17')	118.0(10)	C(12')–C(13')–C(14')	122.0(11)
C(13')–C(14')–C(15')	117.9(12)	C(14')–C(15')–C(16')	121.5(10)
C(15')–C(16')–C(17')	118.2(10)	C(5')–C(17')–C(12')	109.1(9)
C(5')–C(17')–C(16')	128.6(9)	C(12')–C(17')–C(16')	122.3(10)

Tabelle 7

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **4b**

N–B	138.9(14)	N–C(2)	146.7(13)
N–C(2')	148.5(14)	B–C(5)	165.8(13)
B–C(5')	162.8(13)	C(1)–C(2)	155.5(16)
C(2)–C(3)	161.5(16)	C(3)–C(4)	131.3(31)
C(5)–C(6)	149.3(11)	C(5)–C(17)	151.1(12)
C(6)–C(7)	137.4(14)	C(6)–C(11)	137.6(15)
C(7)–C(8)	137.2(15)	C(8)–C(9)	138.2(22)
C(9)–C(10)	134.5(19)	C(10)–C(11)	140.1(13)
C(11)–C(12)	146.6(13)	C(12)–C(13)	139.3(15)
C(12)–C(17)	138.4(12)	C(13)–C(14)	136.5(15)
C(14)–C(15)	138.7(15)	C(15)–C(16)	137.7(17)
C(16)–C(17)	135.0(12)	C(1')–C(2')	156.7(16)
C(2')–C(3')	148.2(19)	C(3')–C(4')	131.9(24)
C(5')–C(6')	149.9(13)	C(5')–C(17')	150.2(14)
C(6')–C(7')	136.6(16)	C(6')–C(11')	137.3(19)
C(7')–C(8')	135.6(20)	C(8')–C(9')	136.9(27)
C(9')–C(10')	142.3(22)	C(10')–C(11')	140.0(18)
C(11')–C(12')	145.2(14)	C(12')–C(13')	142.0(20)
C(12')–C(17')	138.6(17)	C(13')–C(14')	138.8(16)
C(14')–C(15')	138.9(20)	C(15')–C(16')	134.5(18)
C(16')–C(17')	137.9(13)		
B–N–C(2)	121.9(8)	B–N–C(2')	124.2(8)
C(2)–N–C(2')	113.7(8)	N–B–C(5)	120.2(8)
N–B–C(5')	125.6(8)	C(5)–B–C(5')	114.2(8)
N–C(2)–C(1)	113.9(7)	N–C(2)–C(3)	110.9(9)
C(1)–C(2)–C(3)	115.3(10)	C(2)–C(3)–C(4)	99.1(17)
B–C(5)–C(6)	118.9(8)	B–C(5)–C(17)	117.7(7)
C(6)–C(5)–C(17)	102.4(7)	C(5)–C(6)–C(7)	129.5(9)
C(5)–C(6)–C(11)	110.0(8)	C(7)–C(6)–C(11)	120.6(8)
C(6)–C(7)–C(8)	118.5(10)	C(7)–C(8)–C(9)	121.2(12)
C(8)–C(9)–C(10)	120.5(10)	C(9)–C(10)–C(11)	119.1(11)
C(6)–C(11)–C(10)	120.1(9)	C(6)–C(11)–C(12)	109.7(8)
C(10)–C(11)–C(12)	130.2(10)	C(11)–C(12)–C(13)	131.3(8)
C(11)–C(12)–C(17)	107.3(9)	C(13)–C(12)–C(17)	121.4(8)
C(12)–C(13)–C(14)	117.4(9)	C(13)–C(14)–C(15)	121.3(10)
C(14)–C(15)–C(16)	120.1(9)	C(15)–C(16)–C(17)	119.7(8)
C(5)–C(17)–C(12)	110.6(7)	C(5)–C(17)–C(16)	129.3(8)
C(12)–C(17)–C(16)	120.1(9)	N–C(2')–C(1')	115.2(8)
N–C(2')–C(3')	115.5(12)	C(1')–C(2')–C(3')	108.3(10)
C(2')–C(3')–C(4')	116.6(15)	B–C(5')–C(6')	111.0(7)
B–C(5')–C(17')	109.1(7)	C(6')–C(5')–C(17')	102.2(9)
C(5')–C(6')–C(7')	128.7(12)	C(5')–C(6')–C(11')	109.9(9)
C(7')–C(6')–C(11')	121.3(11)	C(6')–C(7')–C(8')	119.9(14)
C(7')–C(8')–C(9')	119.6(13)	C(8')–C(9')–C(10')	123.0(13)
C(9')–C(10')–C(11')	114.6(14)	C(6')–C(11')–C(10')	121.5(11)
C(6')–C(11')–C(12')	109.4(10)	C(10')–C(11')–C(12')	129.1(13)
C(11')–C(12')–C(13')	133.2(11)	C(11')–C(12')–C(17')	108.0(11)
C(13')–C(12')–C(17')	118.6(9)	C(12')–C(13')–C(14')	119.4(12)
C(13')–C(14')–C(15')	119.7(12)	C(14')–C(15')–C(16')	120.8(10)
C(15')–C(16')–C(17')	120.9(11)	C(5')–C(17')–C(12')	110.1(8)
C(5')–C(17')–C(16')	129.4(10)	C(12')–C(17')–C(16')	120.5(11)

Fig. 2. Molekülstruktur von **4a**.

WP 80 SY und Bruker AM 250. Die NMR-Spektren wurden in gesättigter Lösung der Substanzen in CDCl_3 vermessen. Massenspektren: EI: 70 eV; FI: Varian MAT-CH 5. Ausgangsverbindungen: Cl_2BNR_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$) [10].

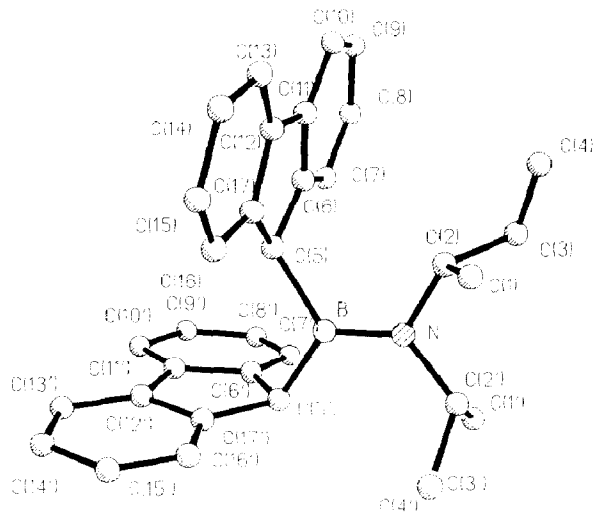
Alle Reaktionen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die eingesetzte Menge an Fluoren.

Diethylamino-difluorenylboran (1)

Difluorenyl(diisopropylamino)boran (2)

Difluorenyl(diisobutylamino)boran (3)

Di-sek.-butylamino-difluorenylboran (4)

Fig. 3. Molekülstruktur von **4b**.

Verfahren A

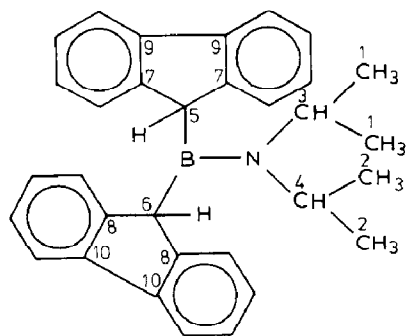
24.9 g (0.15 mol) Fluoren werden in 250 ml Dimethoxyethan mit 6 g (0.154 mol) Kalium zunächst solange gerührt, bis nach etwa 3 h die leicht exotherme Reaktion zu Ende ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend 2 d unter Rückfluß gekocht. Bei Raumtemperatur werden langsam 0.075 mol des jeweiligen Dichlor(diorganylamino)borans (gelöst in 50 ml Hexan) zu der rotbraunen Suspension getropft und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird abgefrittet, mit Dimethoxyethan gewaschen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und aus dem verbleibenden Rohprodukt im Laufe von 3 d bei 120 °C/0.002 mbar nicht umgesetztes Fluoren absublimiert. 1–4 sublimiert man anschließend im Drei-Kugelrohr bei 200–230 °C/0.002 mbar. Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen wurden durch langsame Kristallisation aus Dimethoxyethan erhalten.

Verfahren B

Zu 24.9 g (0.15 mol) Fluoren, gelöst in 300 ml n-Hexan, werden 100 ml (0.15 mol) t-Butyllithium (in Pentan) zugetropft und (etwa 6 h) unter Rückfluß bis zur vollständigen Butanabspaltung gekocht. Dann tropft man 13.6 g (0.075 mol) des Dichlor(diorganylamino)borans, gelöst in 70 ml n-Hexan, bei 0 °C zu und kocht noch 1 d. Die weitere Aufarbeitung entspricht Verfahren A. Der Rückstand der Filtration wird in Soxhlet mit n-Hexan extrahiert. Die Hauptmenge an reinem 1–4 findet sich in diesem Extrakt.

1: Weißer Feststoff, Subl. bei 200 °C/0.002 mbar, Schmp. 182–187 °C, Ausbeute 15 g (48%) (nach Verf. A), 16 g (51%) (nach Verf. B). $C_{30}H_{28}BN$ (413.38). MS (M^+ rel. Int. [Basispeak]): EI 413/10 [248]; FI 413/100. Gef. (ber.) (%): C, 86.65 (87.17); H, 7.02 (6.83); B, 2.51 (2.62); N, 3.51 (3.39). NMR: $\delta(^{11}B)$: 41.6 ($h/2 = 480$ Hz); $\delta(^1H)$: 0.10 (t, $^3J(HH)$ 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.32 (t, $^3J(HH)$ 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.82 (q, 2H, CH_2), 3.46 (q, 2H, CH_2), 2.47 (s, 1H, CH), 4.51 (s, 1H, CH), 6.66–7.88 (m, 16H, $4 \times C_6H_4$); $\delta(^{13}C)$: 13.87 (CH_3), 17.06 (CH_3), 42.63 (CH_2), 43.18 (CH_2), 40.36 (br, B-CH), 45.30 (br, B-CH); arom. C-Atome: 119.55, 120.57, 124.85, 125.37, 125.52, 126.45, 126.71, 126.85, 141.15*, 142.50*, 147.00*, 148.63* (* quart. C-Atome).

2: Weißer Feststoff, Subl. bei 200 °C/0.002 mbar, Schmp. 260–263 °C, Ausbeute 7.2 g (22%) (nach Verf. A), 12.9 g (39%) (nach Verf. B). $C_{32}H_{32}BN$ (441.42). MS: EI 441/15 [276]; FI 441/100. Gef. (ber.) (%): C, 87.07 (87.07); H, 7.34 (7.31); B, 2.48



(2.44); N, 3.22 (3.17). NMR: $\delta(^{11}B)$: 42.1 ($h/2 = 600$ Hz); 1H - und ^{13}C : Zuordnungen durch Homoentk., APT und CH-Korrelation; $\delta(^1H)$: 0.28 (d, $^3J(HH)$ 6.7 Hz mit Pos. 3, 6H, $2 \times CH_3$), 1.73 (d, $^3J(HH)$ 7.1 Hz mit Pos. 4, 6H, $2 \times CH_3$), 1.90

(sept, $^3J(\text{HH})$ 6.7 Hz mit Pos. 1, 1H, CH), 3.31 (sept, $^3J(\text{HH})$ 7.1 Hz mit Pos. 2, 1H, CH), 2.35 (s, Pos. 5, 1H, CH), 4.86 (s, Pos. 6, 1H, CH), 6.80–7.90 (m, 16H, $4 \times \text{C}_6\text{H}_4$); $\delta(^{13}\text{C})$: 20.06 (CH_3 , Pos. 1), 26.77 (CH_3 , Pos. 2), 45.14 (CH, Pos. 3), 50.39 (CH, Pos. 4), 41.05 (CH, Pos. 5), 46.18 (CH, Pos. 6), arom. Bereich: 119.37, 120.39, 124.10, 124.90, 125.48, 126.00, 126.35, 126.44, 140.87*, 142.54*, 146.93*, 148.62* (* quart. C-Atome).

3: Weißer Feststoff, Subl. bei 200 °C/0.002 mbar, Schmp. 131–132 °C, Ausbeute 17 g (48%) (bei Verf. A), 23 g (66%) (bei Verf. B). $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{BN}$ (469.48). MS: EI 469/10 [304]; FI 469/100. Gef. (ber.) (%): C, 85.12 (86.98); H, 7.86 (7.73); B, 2.25 (2.30); N, 3.05 (2.98). NMR: $\delta(^{11}\text{B})$: 42.1 ($h/2 = 480$ Hz); $\delta(^1\text{H})$: 0.10 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.02 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.98 (m, 1H, CH), 1.30 (m, 1H, CH), 1.52 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 2H, CH_2), 3.58 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 2H, CH_2), 2.59 (s, 1H, B-CH), 4.65 (s, 1H, B-CH), 6.85–7.89 (m, 16H, $4 \times \text{C}_6\text{H}_4$). $\delta(^{13}\text{C})$: 19.29 (CH_3), 20.25 (CH_3), 25.71 (CH), 27.58 (CH), 54.51 (CH_2), 55.13 (CH_2), 40.66 (br, B-CH), 45.52 (br, B-CH), arom. Bereich: 119.34, 120.44, 123.92, 124.57, 124.79, 125.06, 125.19, 125.38, 125.59, 126.15, 126.39, 126.65, 141.15*, 141.89*, 142.39*, 145.88**, 147.20*, 148.59* (* quart. C-Atome) (die $\delta(^{13}\text{C})$ - und $\delta(^1\text{H})$ -Angaben für den aromatischen Bereich beinhalten auch die isomere Verbindung). **3** enthält etwa 20–25% einer isomeren Verbindung für welche folgende Signale zugeordnet werden können: $\delta(^1\text{H})$: 1.11 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 2.23 (m, CH), 3.33 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_2), 4.00 (s, B-CH); $\delta(^{13}\text{C})$: 19.94 (CH_3), 28.75 (CH), 42.40 (br, B-CH).

4: Weißer Feststoff, Subl. bei 200 °C/0.002 mbar, Schmp. 247–250 °C, Ausbeute 12.8 g (36%) (nach Verf. A), 23.6 g (68%) (nach Verf. B). $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{BN}$ (469.48). MS: EI 469/10 [304]; FI 469/100. Gef. (ber. (%): C, 85.87 (86.98); H, 7.85 (7.73); B, 2.19 (2.30); N, 2.86 (2.98). **4** ist ein Gemisch von zwei Isomeren ($\sim 1/1$), deren Trennung im präparativen Maßstab bisher nicht gelungen ist. $\delta(^{11}\text{B})$: 42.4 ($h/2 = 600$ Hz). Im folgenden werden die Signale bzw. Signalgruppen des Isomerengemisches für ^1H - und ^{13}C -NMR angegeben. $\delta(^1\text{H})$: –0.095 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), –0.077 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 1.05 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 1.71 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 0.18 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 0.25 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 1.01 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 1.69 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, CH_3), 0.84 (m, CH_2), 2.05 (m, CH), 2.37 (s, B-CH), 4.81 (s, B-CH), 7.09–7.86 (br, $4 \times \text{C}_6\text{H}_4$); $\delta(^{13}\text{C})$: 10.58 (CH_3), 10.60 (CH_3), 12.72 (CH_3), 12.81 (CH_3), 17.20 (CH_3), 17.36 (CH_3), 23.56 (CH_3), 24.07 (CH_3), 28.19 (CH_2), 28.43 (CH_2), 33.83 (CH_2), 34.32 (CH_2), 52.39 (CH), 52.56 (CH), 56.60 (CH), 56.85 (CH), 41.1 (br, B-CH), 46.5 (br, B-CH), arom. Bereich: 119.37, 120.39, 120.51, 124.29, 124.36, 124.49, 124.99, 125.36, 125.47, 125.63, 125.71, 126.00, 126.04, 126.32, 126.45, 126.50, 141.03*, 141.15*, 142.58*, 142.62*, 142.67*, 146.75*, 146.94*, 147.28*, 147.50*, 148.77*, 148.85* (* quart. C-Atome).

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 6242.

- 2 E.C. Steiner und J.M. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 382.
- 3 A. Streitwieser, J.H. Hammons, E. Ciuffarin und J.E. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 63.
- 4 C.D. Ritchie und R.E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1721, 2752.
- 5 C.D. Ritchie und R.E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2821.
- 6 R. Meier, *Ber. Deutschen Chem. Ges.*, 86 (1953) 1483.
- 7 G.W.H. Scherf und R.K. Brown, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 697, 2450.
- 8 A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler und G. Elter, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 11.
- 9 A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1437.
- 10 J.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1219.