

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-substituierte Iminoborane

Gernot Elter ^{*}, Michael Neuhaus, Anton Meller und Dieter Schmidt-Bäse

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
 (Eingegangen den 7. September 1989)

Abstract

Iminoborane $RB\equiv NR'$: Iib ($R' = t\text{-Bu}$) and Iic ($R' = \text{SiMe}_3$) carrying the supermesityl group (R) on the boron atoms have been prepared by thermal elimination of fluorotrimethylsilane from the relevant fluoro(trimethylsilylamino)borane precursors Ib and Ic. The intermediate Iia ($R' = i\text{-Pr}$) rearranges to give the benzo[1]borolane derivative IIIa. However Iia (and also Iib) are obtained by HF-elimination with *t*-BuLi from the corresponding fluoro(amino)boranes IVa and IVb at low temperature, the iminoboranes Iia–Iic are thermally stable at temperatures of more than 200 °C and the benzo[1]borolanes IIIb and IIIc are formed at 350 and 250 °C, resp. H acidic compounds HX ($X = \text{OH}, \text{O-}t\text{-Bu}, \text{HN-}t\text{-Bu}, \text{Cl}$) are readily added to Iic to give aminoboranes Va–Vd. The iminoborane VII: $t\text{-Bu-B}\equiv\text{NR}$ was prepared from F_2BNHR (VI) and two moles *t*-BuLi. The compounds are characterized by elemental analyses and spectroscopic data (MS, IR, NMR: $^1\text{H}, ^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}$). X-ray diffraction studies have been performed on Iib and Va.

Zusammenfassung

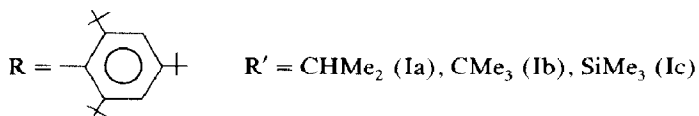
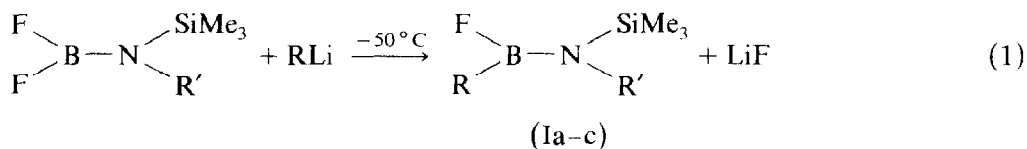
Iminoborane $RB\equiv NR'$: Iib ($R' = t\text{-Bu}$) und Iic ($R' = \text{SiMe}_3$) mit der Supermesitylgruppe R an den Boratomen wurden durch thermische Eliminierung von Fluortrimethylsilan aus den entsprechenden Fluor(trimethylsilylamino)boranen Ib und Ic hergestellt. Die Zwischenstufe Iia ($R = i\text{-Pr}$) lagerte sich zum Benzo[1]boralanderivat IIIa um. Jedoch wurde Iia (und auch Iib) durch HF-Eliminierung mit einem mol *t*-BuLi aus den entsprechenden Fluor(amino)boranen IVa und IVb bei tiefen Temperaturen erhalten. Die Iminoborane Iia–Iic sind bis über 200 °C thermisch stabil, und die Benzo[1]borolane IIIb und IIIc werden bei 350 und 250 °C gebildet. H-Acide Verbindungen HX ($X = \text{OH}, \text{O-}t\text{-Bu}, \text{HN-}t\text{-Bu}, \text{Cl}$) lagern sich an Iic glatt unter Bildung der Aminoborane Va–Vd an. Das Iminoboran VII: $t\text{-BuB}\equiv\text{NR}$ wurde aus F_2BNHR (VI) mit zwei mol *t*-BuLi dargestellt. Die Verbindungen sind elementaranalytisch und spektroskopisch (MS; IR; NMR: $^1\text{H}, ^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}$) charakterisiert. Röntgenstrukturanalysen wurden von Iib und Va durchgeführt.

Einleitung

Iminoborane, über die unlängst zusammenfassend berichtet wurde [1,2], sind thermodynamisch instabil und neigen bei Raumtemperatur zur Oligomerisierung. Die monomere Spezies $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ lässt sich durch Einführung sperriger Substituenten kinetisch stabilisieren, so dass im Extremfall von $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ Iminoborane erhalten werden, die bei Raumtemperatur monatelang lagerfähig sind und keine Tendenz zur Dimerisierung zeigen [3]. Bei eigenen Untersuchungen fanden wir für $\text{R} = 1,1,2,2$ -Tetramethylethyl-(Thexyl-) und $\text{R}' = 2,6$ -Diisopropylphenyl- gleichfalls ein stabiles Iminoboran, das bei Raumtemperatur wochenlang haltbar ist, im übrigen aber die für die Verbindungsgruppe charakteristischen dipolaren Additionsreaktionen zeigt [4]. Als sterisch anspruchsvoller Substituent zur Stabilisierung niederer Koordinationszahlen bei Phosphor- und Siliciumverbindungen hat sich der 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl(“Supermesityl”)-rest in besonderem Masse bewährt [5,6]. Im Bereich der Aminoiminoborane wurde der Supermesitylrest erstmals von Nöth et al. benutzt, um als Substituent am Stickstoff ein 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyliminoboran zu stabilisieren [7].

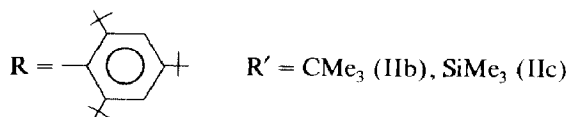
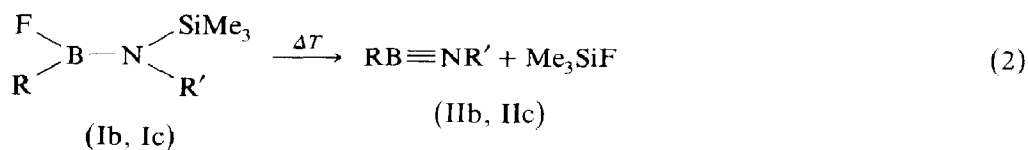
Ergebnisse und Diskussion

Die Einführung des 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylrestes als Substituent am Bor in Aminoboranen gelingt in glatter Reaktion durch Umsetzung von *N*-Trimethylsilylaminodifluorboranen mit 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium (Gl. 1).

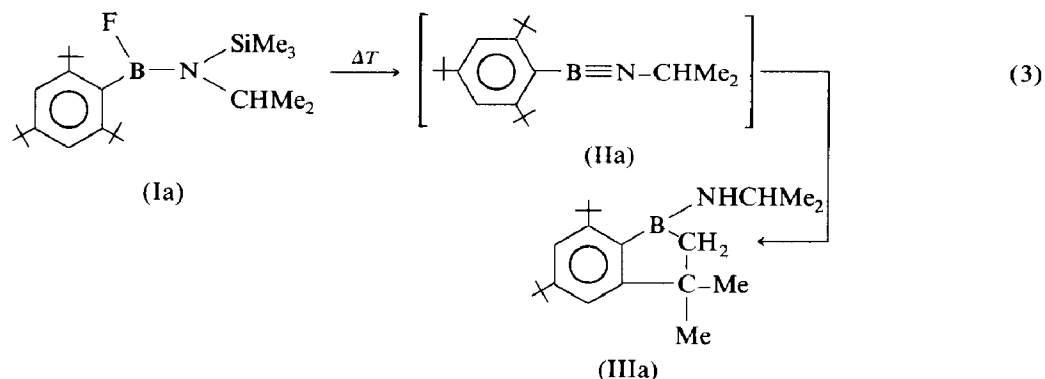


Eine Substitution des zweiten Fluoratoms wird dabei nicht beobachtet; sie ist aus sterischen Gründen auch unwahrscheinlich. Die Verbindungen Ia–c lassen sich im Vakuum unzersetzt als farblose viskose Flüssigkeiten destillieren, die beim Abkühlen zu Feststoffen erstarren.

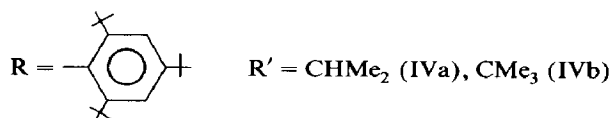
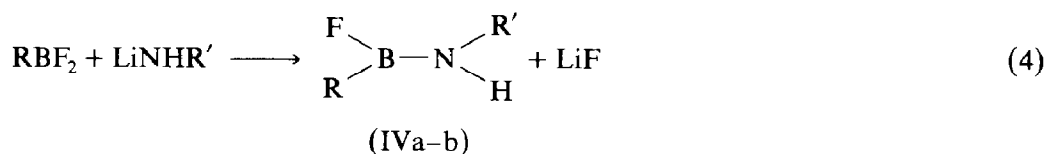
Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Supermesitylsubstituenten ist in Ia–c die Rotation um die B–N-Bindung behindert, so dass man für Ia und Ib *cis-trans*-Isomere erhält. Beim Erhitzen in flüssiger Phase auf Temperaturen über 200°C eliminieren die drei Aminoborane Fluortrimethylsilan und bilden im Falle von Ib und Ic die thermisch sehr stabilen monomeren Iminoborane IIb und IIc (Gl. 2).



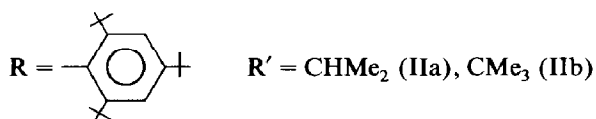
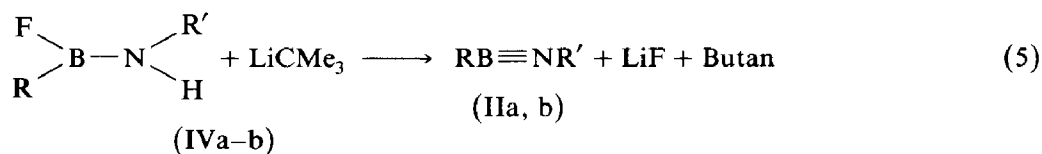
Im Falle von Ia tritt die Zersetzung erst bei so hohen Temperaturen ein (oberhalb 280 °C), dass das entstehende Iminoboran IIa sich sofort intramolekular zu IIIa umlagert (Gl. 3).



IIa lässt sich jedoch wie auch IIb auf anderem Wege bei tieferen Temperaturen darstellen: man setzt dabei 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-difluorboran mit lithiierten primären Aminen um und erhält auf diese Weise die zu Ia und Ib analogen NH-Verbindungen IVa und IVb (Gl. 4).

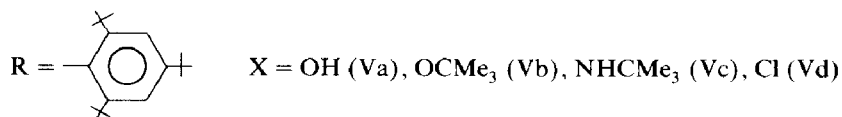
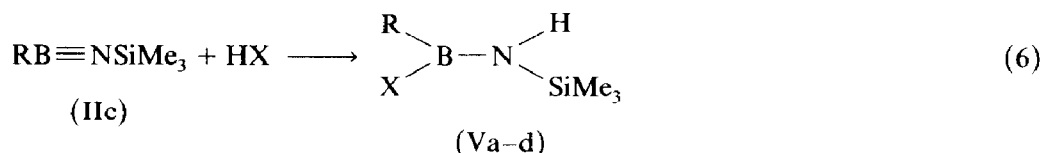


Durch baseninduzierte HF-Eliminierung aus IVa und IVb mit Hilfe von *t*-Butyllithium lassen sich dann bei –50 °C erwartungsgemäss die Iminoborane IIa und IIb in hohen Ausbeuten darstellen (Gl. 5).



Die thermische Stabilität von IIa–c steigt in der Reihenfolge R' = CHMe₂ < SiMe₃ < CMe₃. Während sich IIa schon bei 220 °C quantitativ nach Gl. 3 stabilisiert, erfolgt die Bildung von IIb und IIc erst bei höheren Temperaturen (350 bzw. 250 °C).

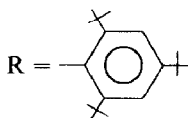
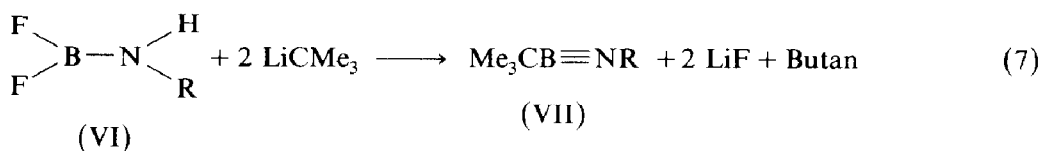
Trotz des voluminösen Borsubstituenten zeigen die dargestellten Iminoborane die prinzipiell bekannten Additionsreaktionen mit H-aciden Verbindungen [1] (Gl. 6).



Bemerkenswerterweise gibt es zwischen den OH-Gruppen in Va bzw. den NH-Gruppen in Vc keine Wasserstoffbrücken. Das *B*-Hydroxyboran Va ist in neutraler wässriger Lösung bei 25°C hydrolysestabil.

Ebenso wie die Supermesitylsubstitution am Bor zu kinetisch stabilisierten Iminoboranen führt, sollte auch die entsprechende Stickstoffsubstitution ähnliche Resultate liefern.

Als Ausgangsverbindung lässt sich dabei 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-amino-difluorboran VI einsetzen, das durch HF-Eliminierung aus dem Addukt von BF₃ und 2,4,6-Tri-*t*-butylanilin zugänglich ist. Bei der Reaktion von VI mit *t*-Butyllithium im Molverhältnis 1/2 wird nach Gl. 7 unter *t*-Butylsubstitution bei gleichzeitiger LiF- und Butanabspaltung das Iminoboran VII erhalten, das bei Raumtemperatur ähnliche Stabilität wie IIa-c zeigt.



Supermesityl-substituierte Iminoborane sind demnach thermisch hochstabil und langzeitlagerbeständig, zeigen aber dabei gute chemische Reaktivität.

Spektroskopische Charakterisierung

Eine Zusammenfassung der wichtigsten NMR-Parameter findet sich in Tab. 1, die vollständigen ¹H- und ¹³C-Daten werden im Anschluss aufgeführt. Wie sich zeigt, führt die Eliminierung von Me₃SiF bzw. HF aus den Aminoboranen Ia-c, IVa, b und VI in den ¹¹B-NMR-Spektren der resultierenden Iminoborane IIa-c und VII zu deutlichen Hochfeldverschiebungen. Die Werte liegen dabei mit +4.3 ppm für IIa und IIb und mit +20.5 ppm für IIc sowie +16.5 ppm für VII im Erwartungsbereich für *N*-Alkyl- bzw. *N*-Trimethylsilyl- und *N*-Aryliminoborane [1,3,4]. Bei der Umlagerung der Iminoborane IIa-c in die intramolekular stabilisierten Produkte IIIa-c zeigt sich der inverse Gang, d.h. die ¹¹B-Verschiebungen wandern deutlich – um über 30 ppm – zu tiefem Feld. Die dem Bor unmittelbar benachbarten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff reagieren auf die Änderungen der Borverschiebung mit umgekehrtem Vorzeichen: starke Abschirmung des Borkerns bedeutet Entschirmung des ¹³C- und ¹⁵N-Kerns und umgekehrt. Lösungen der silylierten Aminoborane Ia und Ib zeigen in den NMR-Spektren bis

Tabelle 1

NMR-Daten der Verbindungen I–VII (in ppm)

Verb.	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{15}\text{N})^a$ ($^1J(\text{NH})$)	$\delta(^{13}\text{C})$ für B-C	$\delta(^{29}\text{Si})$ ($^3J(\text{SiF})$)	$\delta(^{19}\text{F})$ ($^2J(\text{FF})$)
Ia	+ 34.9	– 278.8	+ 130	+ 7.2 d (9.2 Hz)	+ 100.5 (Isomer A)
	+ 34.9		+ 126	+ 6.5 d (8.6 Hz)	+ 96.5 (Isomer B)
Ib	+ 34.7		+ 131	+ 4.2 d (7.4 Hz)	+ 111.7 (Isomer A)
	+ 34.7			+ 7.5 d (15.9 Hz)	+ 107.5 (Isomer B)
Ic	+ 35.5	– 288.1	+ 129	+ 5.5 d (9.8 Hz)	+ 117.3
				+ 6.6 d (16.5 Hz)	
IIa	+ 4.3		+ 114.1	–	–
IIb	+ 4.3	– 224.2	+ 114.7	–	–
IIc	+ 20.5	– 234.0	+ 113.1	– 10.5	–
IIIa	+ 45.2	– 249.4 d (80 Hz)	+ 133.3 + 34.2	–	–
IIIb	+ 44.7	– 241.4 d (79 Hz)	+ 134.8 + 36.4	–	–
IIIc	+ 50.6	– 276.5 d (69 Hz)	+ 133.9 + 37.5	+ 5.3	–
IVa	+ 31.6	– 268.7 d (82 Hz)	+ 128.5	–	+ 68.5
IVb	+ 31.5	– 263.1 d (78 Hz)	+ 129.3	–	+ 74.5
Va	+ 36.1	– 295.1 d (70 Hz)	+ 133.3	+ 3.1	–
Vb	+ 32.8		+ 133.5	2 br ^b	–
Vc	+ 32.8	– 269.9 d (80 Hz, CNH) – 304.3 d (65 Hz, SiNH)	+ 136	+ 3.4	–
Vd	+ 43.1		+ 132.8	+ 6.5	–
VI	+ 16.7	+ 308.8 d (85 Hz)	–	–	38.2 d v. d (48.5 Hz) ($^3J(\text{HF}) = 13.5 \text{ Hz}$) 32.5 d (48.5 Hz)
VII	+ 16.5		+ 14.5	–	–

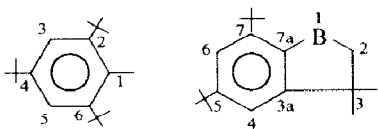
^a Soweit gemessen. ^b Bei RT gemessen, bei +60 °C: +2.2 ppm (s).

über 100 °C unterschiedliche Signale für die jeweiligen *cis-trans* Isomeren, während die Spektren der analogen NH-Verbindungen IVa und IVb bei Raumtemperatur keinen Hinweis auf Rotationshinderungen geben. Bei den Additionsverbindungen Va–d führt der *t*-Butoxysubstituent in Vb gleichfalls zu starker sterischer Belastung, so dass auch dort schon bei gering erniedrigter Temperatur (–20 °C) *cis-trans* Isomere zu beobachten sind. Im Gegensatz zu Ia–b ist die Rotationshinderung in Vb jedoch schon bei Raumtemperatur aufgehoben, denn die Signale kommen unter diesen Bedingungen nur noch einfach, wenn auch sehr breit.

Der Gang der $^{11}\text{B}=\text{N}$ -Valenzschwingung in den dargestellten Iminoboranen zeigt die schon früher beobachtete [4] weitgehende Übereinstimmung mit dem Gang der ^{11}B -Resonanzen, d.h. in IR-Spektren der Verbindungen, die bei hohem Feld Resonanz zeigen (IIa und IIb) findet sich die $^{11}\text{B}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei hohen Wellenzahlen (2010 bzw. 2005 cm^{-1}) und umgekehrt (1925 cm^{-1} für IIc und 1995 cm^{-1} für VII). In allen Fällen beobachtet man die $^{10}\text{B}=\text{N}$ -Schwingung 55 cm^{-1} hochfrequent zur $^{11}\text{B}=\text{N}$ -Bande.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren

In der nachfolgenden Zusammenfassung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind die einzelnen Positionen gemäss der Numerierung in den Formelbildern gekennzeichnet.



Ia: Isomer A (75%). ¹H: 7.31 (s, 2H, 3/5), 3.36 (d v. sept., ⁴J(HF) = 1.3, ³J(HH) = 6.8 Hz, 1H, CHMe₂), 1.45 (d, ⁶J(HF) = 1.0 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.43 (d v. d, ³J(HH) = 6.8, ⁵J(HF) = 1.2 Hz, 6H, CHMe₂), 1.29 (s, 9H, CMe₃ an 4), -0.25 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C: 152.7 (d, ³J(CF) = 2.8 Hz, 2/6), 149.3 (d, ⁵J(CF) = 1.3 Hz, 4), ~ 130 (br, 1), 121.6 (s, 3/5), 48.5 (d, ³J(CF) = 2.9 Hz, CHMe₂), 38.1 (s, CMe₃ an 2/6), 34.7 (s, CMe₃ an 4), 33.6 (d, ⁵J(CF) = 2.9 Hz, CMe₃ an 2/6), 31.4 (s, CMe₃ an 4), 22.8 (d, ⁴J(CF) = 3.1 Hz, CHMe₂), -0.5 (s, SiMe₃).

Isomer B (25%). ¹H: 7.35 (s, 2H, 3/5), 3.22 (d v. sept., ⁴J(HF) = 1.9, ³J(HH) = 6.9 Hz, 1H, CHMe₂), 1.43 (d, ⁶J(HF) = 1.0 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1.12 (d, ³J(HH) = 6.9 Hz, 6H, CHMe₂), 0.31 (d, ⁵J(HF) = 1.9 Hz, 9H, SiMe₃). ¹³C: 152.3 (d, ³J(CF) = 2.6 Hz, 2/6), 148.6 (d, ⁵J(CF) = 1.1 Hz, 4), ~ 126 (br, 1), 122.6 (s, 3/5), 47.3 (d, ³J(CF) = 3.8 Hz, CHMe₂), 38.2 (s, CMe₃ an 2/6), 34.6 (s, CMe₃ an 4), 33.6 (d, ⁵J(CF) = 2.9 Hz, CMe₃ an 2/6), 31.4 (s, CMe₃ an 4), 24.2 (s, CHMe₂), 3.1 (d, ⁴J(CF) = 4.0 Hz, SiMe₃).

Ib: Isomer A (60%). ¹H: 7.31 (s, 2H, 3/5), 1.55 (d, ⁵J(HF) = 0.6 Hz, 9H, NCMe₃), 1.46 (d, ⁶J(HF) = 0.8 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.29 (s, 9H, CMe₃ an 4), -0.12 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C: 152.2 (d, ³J(CF) = 3.1 Hz, 2/6), 149.0 (d, ⁵J(CF) = 1.6 Hz, 4), ~ 131 (br, 1), 121.5 (s, 3/5), 56.9 (d, ³J(CF) = 1.5 Hz, NCMe₃), 38.0 (d, ⁴J(CF) = 0.4 Hz, CMe₃ an 2/6), 34.7 (s, CMe₃ an 4), 33.6 (d, ⁵J(CF) = 3.8 Hz, CMe₃ an 2/6), 32.5 (d, ⁴J(CF) = 4.8 Hz, NCMe₃), 31.3 (s, CMe₃ an 4), 5.8 (s, SiMe₃).

Isomer B (40%). ¹H: 7.29 (s, 2H, 3/5), 1.46 (d, ⁶J(HF) = 0.9 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.30 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1.07 (s, 9H, NCMe₃), 0.39 (d, ⁵J(HF) = 2.7 Hz, 9H, SiMe₃). ¹³C: 151.3 (d, ³J(CF) = 3.2 Hz, 2/6), 148.7 (d, ⁵J(CF) = 1.7 Hz, 4), ~ 130 (br, 1), 122.1 (s, 3/5), 53.2 (d, ³J(CF) = 5.6 Hz, NCMe₃), 38.1 (d, ⁴J(CF) = 0.4 Hz, CMe₃ an 2/6), 34.5 (s, CMe₃ an 4), 33.6 (d, ⁵J(CF) = 3.5 Hz, CMe₃ an 2/6), 32.9 (s, NCMe₃), 31.3 (s, CMe₃ an 4), 5.0 (d, ⁴J(CF) = 6.5 Hz, SiMe₃).

Ic: ¹H: 7.31 (s, 2H, 3/5), 1.43 (d, ⁶J(HF) = 0.7 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.30 (s, 9H, CMe₃ an 4), 0.34 (d, ⁵J(HF) = 2.0 Hz, 9H, SiMe₃), -0.18 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C: 152.1 (d, ³J(CF) = 2.8 Hz, 2/6), 149.3 (d, ⁵J(CF) = 1.2 Hz, 4), ~ 129 (br, 1), 121.6 (s, 3/5), 37.8 (s, CMe₃ an 2/6), 34.7 (s, CMe₃ an 4), 33.4 (d, ⁵J(CF) = 2.6 Hz, CMe₃ an 2/6), 31.3 (s, CMe₃ an 4), 3.3 (s, SiMe₃), 3.1 (d, ⁴J(CF) = 3.7 Hz, SiMe₃).

Iia: ¹H: 7.32 (s, 2H, 3/5), 3.80 (sept., ³J(HH) = 6.4 Hz, 1H, CHMe₂), 1.57 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1.27 (d, ³J(HH) = 6.4 Hz, 6H, CHMe₂). ¹³C: 158.9 (s, 2/6), 152.1 (s, 4), 119.5 (s, 3/5), 114.1 (br, 1), 43.3 (s, CHMe₂), 36.7 (s, CMe₃ an 2/6), 35.3 (s, CMe₃ an 4), 31.8 (s, CMe₃ an 2/6), 31.3 (s, CMe₃ an 4), 26.1 (s, CHMe₂).

Iib: ¹H: 7.33 (s, 2H, 3/5), 1.58 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.36 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1.32 (s, 9H, NCMe₃). ¹³C: 158.8 (s, 2/6), 152.1 (s, 4), 119.5 (s, 3/5), 114.7 (br, 1),

48.8 (s, NCM₃), 36.7 (s, CMe₃ an 2/6), 35.3 (s, CMe₃ an 4), 32.7 (s, NCM₃), 31.8 (s, CMe₃ an 2/6), 31.3 (s, CMe₃ an 4).

Iic: ¹H: 7.33 (s, 2H, 3/5), 1.57 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe₃ an 4), 0.16 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C: 159.9 (s, 2/6), 153.3 (s, 4), 119.6 (s, 3/5), 113.1 (br, 1), 36.7 (s, CMe₃ an 2/6), 35.4 (s, CMe₃ an 4), 32.0 (s, CMe₃ an 2/6), 31.2 (s, CMe₃ an 4), 1.5 (s, SiMe₃).

IIIa: ¹H: 7.32 (d, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, 1H, 6), 7.22 (d, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, 1H, 4), 4.40 (d, ³J(HH) = 10.1 Hz, 1H, NH), 3.55 (d v. sept., ³J(HH) = 10.1 Hz, ³J(HH) = 6.4 Hz, 1H, CHMe₂), 1.46 (s, 9H, CMe₃ an 7), 1.35 (s, 9H, CMe₃ an 5), 1.30 (s, 6H, CMe₂ an 3a), 1.30 (s, 2H, BCH₂), 1.19 (d, ³J(HH) = 6.4 Hz, 6H, CHMe₂). ¹³C: 170.1 (s, 3a), 153.8 (s, 7), 152.7 (s, 5), 133.3 (br, 7a), 119.8 (s, 6), 117.6 (s, 4), 46.7 (s, CHMe₂), 41.2 (s, CMe₂ an 3a), 36.0 (s, CMe₃ an 7), 35.1 (s, CMe₃ an 5), 34.2 (br, BCH₂), 33.1 (s, CMe₂ an 3a), 31.7 (s, CMe₃ an 7), 31.4 (s, CMe₃ an 5), 26.1 (s, CHMe₂).

IIIb: ¹H: 7.33 (d, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, 1H, 6), 7.22 (d, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, 1H, 4), 5.0 (br, 1H, NH), 1.49 (s, 9H, CMe₃ an 7), 1.43 (br, 2H, BCH₂), 1.35 (s, 9H, CMe₃ an 5), 1.34 (s, 9H, NCM₃), 1.30 (s, 6H, CMe₂ an 3). ¹³C: 168.8 (s, 3), 153.8 (s, 7), 152.7 (s, 5), 134.8 (br, 7a), 120.3 (s, 6), 117.6 (s, 4), 50.7 (s, NCM₃), 42.0 (s, CMe₂ an 3a), 36.4 (br, BCH₂), 36.0 (s, CMe₃ an 7), 35.1 (s, CMe₃ an 5), 33.0 (s, CMe₂ an 3a), 32.3 (s, NCM₃), 32.0 (s, CMe₃ an 7), 31.5 (s, CMe₃ an 5).

IIIc: ¹H: 7.33 (d, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, 1H, 6), 7.24 (d, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, 1H, 4), 4.3 (br, 1H, NH), 1.47 (s, 9H, CMe₃ an 7), 1.35 (s, 9H, CMe₃ an 5), 1.31 (s, 2H, CH₂), 1.29 (s, 6H, CMe₂ an 3a), 0.23 (s, SiMe₃). ¹³C: 170.4 (s, 3a), 154.1 (s, 7), 153.2 (s, 5), 133.9 (br, 7a), 119.9 (s, 6), 117.5 (s, 4), 41.6 (s, CMe₂ an 3a), 37.5 (br, B-CH₂), 35.8 (s, CMe₃ an 7), 35.1 (s, CMe₃ an 5), 33.0 (s, CMe₂ an 3a), 32.1 (s, CMe₃ an 7), 31.4 (s, CMe₃ an 5), 1.3 (s, SiMe₃).

IVa: ¹H: 7.38 (s, 2H, 3/5), 3.76 (d v. sept., ³J(HH) = 6.5 Hz, ³J(HH) = 10.0 Hz, 1H, CHMe₂), 3.11 (d v. d, ³J(HH) = 10.0 Hz, ³J(HF) = 18.2 Hz, 1H, NH), 1.45 (d, ⁶J(HF) = 1.3 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1.15 (d, ³J(HH) = 6.5 Hz, 6H, CHMe₂). ¹³C: 153.7 (d, ³J(CF) = 2.1 Hz, 2/6), 149.5 (d, ⁵J(CF) = 1.0 Hz, 4), 128.5 (br, 1), 120.9 (s, 3/5), 41.9 (d, ⁴J(CF) = 2.3 Hz, CHMe₂), 37.6 (s, CMe₃ an 2/6), 34.9 (s, CMe₃ an 4), 33.0 (d, ⁵J(CF) = 2.5 Hz, CMe₃ an 2/6), 31.4 (s, CMe₃ an 4), 24.9 (s, CHMe₂).

IVb: ¹H: 7.39 (s, 2H, 3/5), 3.28 (d, ³J(HF) = 21.6 Hz, 1H, NH), 1.48 (d, ⁶J(HF) = 1.2 Hz, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.33 (s, 9H, NCM₃), 1.32 (s, 9H, CMe₃ an 4). ¹³C: 153.6 (d, ³J(CF) = 2.0 Hz, 2/6), 149.3 (d, ⁵J(CF) = 1.0 Hz, 4), 129.3 (br, 1), 121.0 (s, 3/5), 50.2 (d, ³J(CF) = 1.7 Hz, NCM₃), 37.7 (s, CMe₃ an 2/6), 34.9 (s, CMe₃ an 4), 33.1 (d, ⁵J(CF) = 2.6 Hz, CMe₃ an 2/6), 31.4 (d, ⁴J(CF) = 2.2 Hz, NCM₃), 31.4 (s, CMe₃ an 4).

Va: ¹H: 7.43 (s, 2H, 3/5), 3.96 (d, ⁴J(HH) = 2.5 Hz, 1H, OH), 2.68 (br, 1H, NH), 1.48 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe₃ an 4), 0.21 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C: 152.7 (s, 2/6), 149.0 (s, 4), 133.3 (br, 1), 121.4 (s, 3/5), 37.8 (s, CMe₃ an 2/6), 34.9 (s, CMe₃ an 4), 33.4 (s, CMe₃ an 2/6), 31.4 (s, CMe₃ an 4), 0.6 (s, SiMe₃).

Vb (+ 60 °C): ¹H: 7.29 (s, 2H, 3/5), 2.46 (br, 1H, NH), 1.47 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1.29 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1.29 (s, 9H, OCMe₃), -0.08 (br, 9H, SiMe₃). ¹³C: 152.0 (s, 2/6), 148.3 (s, 4), 133.5 (br, 1), 121.5 (s, 3/5), 73.9 (s, OCMe₃), 38.4 (s, CMe₃ an 2/6), 34.7 (s, CMe₃ an 4), 34.0 (s, CMe₃ an 2/6), 31.5 (s, CMe₃ an 4), 30.9 (s, OCMe₃), 0.9 (s, SiMe₃).

Vc: ^1H : 7.35 (s, 2H, 3/5), 2.8 (br, 1H, CNH), 2.3 (br, 1H, SiNH), 1.51 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1.30 (s, 9H, NCMe_3), -0.25 (s, 9H, SiMe_3). ^{13}C : 152.1 (s, 2/6), 147.9 (s, 4), 136.0 (br, 1), 121.7 (s, 3/5), 48.8 (s, NCMe_3), 38.7 (s, CMe_3 an 2/6), 34.7 (s, CMe_3 an 4), 34.1 (s, CMe_3 an 2/6), 31.4 (s, CMe_3 an 4), 31.4 (s, NCMe_3), 1.3 (s, SiMe_3).

Vd: ^1H : 7.42 (s, 2H, 3/5), 4.1 (br, 1H, NH), 1.48 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe_3 an 4), 0.29 (s, 9H, SiMe_3). ^{13}C : 152.1 (s, 2/6), 149.5 (s, 4), 132.8 (br, 1), 121.8 (s, 3/5), 38.2 (s, CMe_3 an 2/6), 34.9 (s, CMe_3 an 4), 33.8 (s, CMe_3 an 2/6), 31.3 (s, CMe_3 an 4), 0.3 (s, SiMe_3).

VI: ^1H : 7.39 (s, 2H, 3/5), 4.22 (d, $^3J(\text{HF}) = 13.5$ Hz, 1H, NH), 1.44 (d, $^7J(\text{HF}) = 0.6$ Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 1.32 (s, 9H, CMe_3 an 4). ^{13}C : 148.3 (s, 4), 147.8 (d, $^4J(\text{CF}) = 0.8$ Hz, 2/6), 133.9 (d, $^3J(\text{CF}) = 4.4$ Hz, 1), 122.5 (s, 3/5), 36.2 (s, CMe_3 an 2/6), 34.9 (s, CMe_3 an 4), 31.9 (d, $^6J(\text{CF}) = 0.9$ Hz, CMe_3 an 2/6), 31.5 (s, CMe_3 an 4).

VII: ^1H : 7.26 (s, 2H, 3/5), 1.50 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1.30 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1.26 (s, 9H, BCMe_3). ^{13}C : 143.8 (s, 2/6), 143.8 (s, 4), 133.7 (s, 1), 121.3 (s, 3/5), 35.8 (s, CMe_3 an 2/6), 34.7 (s, CMe_3 an 4), 31.6 (s, CMe_3 an 4), 29.7 (s, CMe_3 an 2/6), 27.6 (s, BCMe_3), 14.5 (br, BCMe_3).

Kristallstruktur von IIB *

Gleich den bisher bekannten Strukturen [3,8] von Iminoboranen zeigt auch diese Struktur in ihrer zentralen CBNC-Kette [3] eine geringfügige Abweichung aus der Linearität am Bor (C(1)–B(1)–N(1): 175.7°). Diese Bindungsgeometrie und der B–N-Bindungsabstand von 123.2 pm unterstreichen wiederum den Dreifachbindungscharakter von Iminoboranen. Die hier gefundene B–N-Bindungslänge steht in guter Übereinstimmung mit ab-initio-MO-Berechnungen für $\text{HB}\equiv\text{NH}$ (123 pm) [9]. Die ungesättigte B–N-Bindung tritt in Wechselwirkung mit dem delokalisierten System des Supermesitylsubstituenten, so dass sich die verknüpfende Bindung verkürzt (C(1)–B(1): 151.9 pm gegenüber 160.4 pm in Va).

Die Molekülstruktur von IIB ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter, Bindungsabstände und -winkel sind in den Tab. 2–4 zusammengestellt.

Kristallstruktur von Va *

Das Molekül liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene, die das Molekül u.a. in den Atomen C(61), C(6), Si(1) und C(11) durchläuft. Die aus dieser Anordnung resultierende hoch symmetrische Konformation des Moleküls erklärt sich aus einer minimalen sterischen Wechselwirkung der beiden *t*-Butylgruppen (C(5) und C(5A)) des Supermesitylsubstituenten mit der Hydroxy- und der Aminogruppe am Bor. Erwartungsgemäss stehen die aus der Additionsreaktion hervorgehenden neu eintretenden Substituenten *trans* zueinander. Aufgrund der voluminösen Substituenten bilden sich keine intermolekularen Wasserstoffbrücken

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

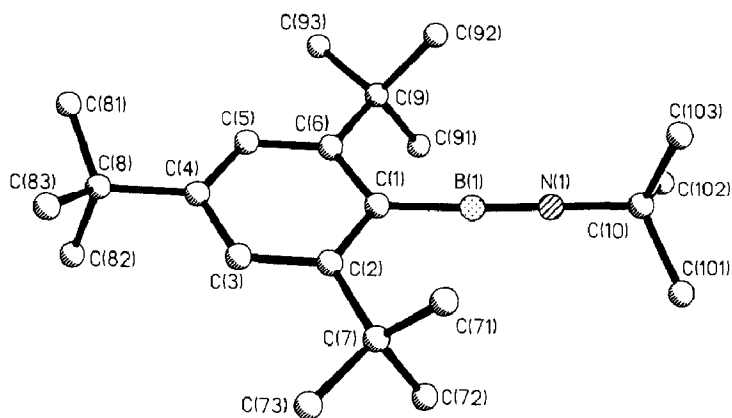


Fig. 1. Molekülstruktur von IIb.

aus. Dies unterstreicht die Stabilität der Verbindung gegenüber Kondensationsreaktionen.

Die Molekülstruktur von Va ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter sowie Bindungsabstände und -winkel sind in den Tab. 5–7 zusammengestellt.

Tabelle 2

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

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
B(1)	3214(9)	3766(2)	1366(4)	33(2)
N(1)	2231(6)	3772(1)	493(3)	34(1)
C(1)	4593(6)	3756(2)	2401(3)	23(1)
C(2)	5317(7)	3327(1)	2838(3)	23(1)
C(3)	6687(7)	3329(1)	3753(3)	29(2)
C(4)	7448(7)	3727(2)	4247(3)	25(1)
C(5)	6688(8)	4139(2)	3807(3)	26(2)
C(6)	5295(8)	4167(1)	2922(4)	26(2)
C(7)	4569(8)	2862(1)	2363(3)	26(2)
C(71)	5451(9)	2806(1)	1261(3)	36(2)
C(72)	1954(8)	2831(2)	2316(4)	42(2)
C(73)	5420(9)	2450(1)	3000(4)	38(2)
C(8)	8935(7)	3717(2)	5254(3)	29(1)
C(81)	10180(11)	4159(2)	5464(5)	101(3)
C(82)	7382(11)	3640(2)	6160(5)	84(3)
C(83)	10634(12)	3325(2)	5268(6)	113(3)
C(9)	4457(10)	4640(2)	2484(4)	29(2)
C(91)	1874(8)	4665(2)	2452(4)	39(2)
C(92)	5353(9)	4730(2)	1399(4)	34(2)
C(93)	5352(10)	5034(2)	3201(4)	46(2)
C(10)	1110(8)	3776(2)	-519(3)	31(2)
C(101)	-146(12)	3323(2)	-724(5)	66(2)
C(102)	-465(14)	4176(2)	-607(5)	78(3)
C(103)	2950(10)	3824(2)	-1340(5)	58(2)

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

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) von IIb

B(1)–N(1)	123.2(6)	B(1)–C(1)	151.9(6)
N(1)–C(10)	142.4(5)	C(1)–C(2)	142.8(6)
C(1)–C(6)	142.2(6)	C(2)–C(3)	138.9(6)
C(2)–C(7)	153.9(6)	C(3)–C(4)	138.3(6)
C(4)–C(5)	139.2(6)	C(4)–C(8)	152.3(6)
C(5)–C(6)	136.7(6)	C(6)–C(9)	155.8(6)
C(7)–C(71)	152.9(6)	C(7)–C(72)	154.4(7)
C(7)–C(73)	152.2(6)	C(8)–C(81)	150.1(7)
C(8)–C(82)	152.2(7)	C(8)–C(83)	151.9(8)
C(9)–C(91)	152.5(7)	C(9)–C(92)	152.5(7)
C(9)–C(93)	154.8(7)	C(10)–C(101)	153.2(8)
C(10)–C(102)	149.1(9)	C(10)–C(103)	154.7(8)

Tabelle 4

Bindungswinkel (°) von IIb

N(1)–B(1)–C(1)	175.7(5)	B(1)–N(1)–C(10)	179.5(4)
B(1)–C(1)–C(2)	119.6(4)	B(1)–C(1)–C(6)	121.5(4)
C(2)–C(1)–C(6)	118.7(3)	C(1)–C(2)–C(3)	118.4(4)
C(1)–C(2)–C(7)	122.8(3)	C(3)–C(2)–C(7)	118.8(3)
C(2)–C(3)–C(4)	123.5(4)	C(3)–C(4)–C(5)	116.6(4)
C(3)–C(4)–C(8)	122.1(4)	C(5)–C(4)–C(8)	121.3(4)
C(4)–C(5)–C(6)	123.8(4)	C(1)–C(6)–C(5)	119.0(4)
C(1)–C(6)–C(9)	119.7(4)	C(5)–C(6)–C(9)	121.3(4)
C(2)–C(7)–C(71)	110.6(3)	C(2)–C(7)–C(72)	109.7(3)
C(71)–C(7)–C(72)	109.8(4)	C(2)–C(7)–C(73)	113.7(4)
C(71)–C(7)–C(73)	106.7(4)	C(72)–C(7)–C(73)	106.2(4)
C(4)–C(8)–C(81)	113.2(4)	C(4)–C(8)–C(82)	107.3(4)
C(81)–C(8)–C(82)	107.3(4)	C(4)–C(8)–C(83)	112.3(4)
C(81)–C(8)–C(83)	109.0(4)	C(82)–C(8)–C(83)	107.5(5)
C(6)–C(9)–C(91)	110.7(4)	C(6)–C(9)–C(92)	111.1(4)
C(91)–C(9)–C(92)	110.7(4)	C(6)–C(9)–C(93)	110.5(4)
C(91)–C(9)–C(93)	107.1(4)	C(92)–C(9)–C(93)	106.5(4)
N(1)–C(10)–C(101)	110.4(4)	N(1)–C(10)–C(102)	109.7(4)
C(101)–C(10)–C(102)	111.4(5)	N(1)–C(10)–C(103)	107.6(4)
C(101)–C(10)–C(103)	108.1(4)	C(102)–C(10)–C(103)	109.5(5)

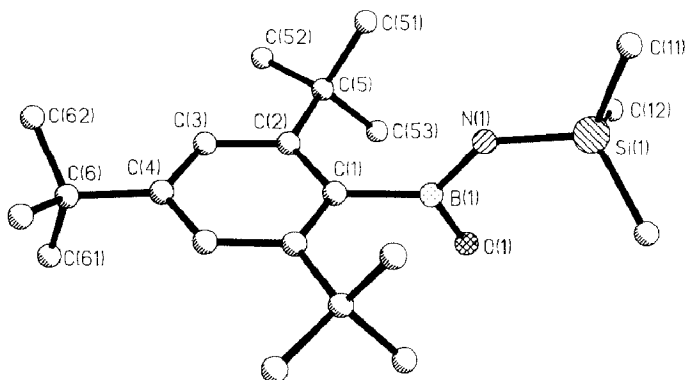


Fig. 2. Molekülstruktur von Va.

Tabelle 5

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

Atom	x	y	z	U_{eq}
B(1)	2283(8)	2500	3406(3)	35(1)
O(1)	4616(5)	2500	3301(2)	57(1)
N(1)	1641(5)	2500	4431(2)	35(1)
Si(1)	3309(2)	2500	5575(1)	32(1)
C(11)	1286(8)	2500	6630(3)	55(2)
C(12)	5111(6)	3513(2)	5672(2)	51(1)
C(1)	482(6)	2500	2442(3)	29(1)
C(2)	-350(4)	3319(2)	2009(2)	28(1)
C(3)	-1886(4)	3293(2)	1162(2)	28(1)
C(4)	-2657(6)	2500	715(3)	26(1)
C(5)	354(4)	4260(2)	2424(2)	34(1)
C(51)	-654(6)	4425(2)	3483(2)	54(1)
C(52)	-578(7)	5008(2)	1732(3)	66(1)
C(53)	2906(6)	4365(3)	2534(3)	72(1)
C(6)	-4214(6)	2500	-267(3)	31(1)
C(61)	-2804(10)	2500	-1168(4)	124(4)
C(62)	-5740(8)	3288(4)	-316(4)	158(2)

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

Tabelle 6

Bindungsabstände (pm) von Va

B(1)–O(1)	139.1(5)	B(1)–N(1)	139.6(5)
B(1)–C(1)	160.4(6)	N(1)–Si(1)	174.3(3)
Si(1)–C(11)	185.3(5)	Si(1)–C(12)	185.1(3)
C(1)–C(2)	142.3(3)	C(2)–C(3)	139.4(3)
C(2)–C(5)	155.3(4)	C(3)–C(4)	138.5(3)
C(4)–C(6)	153.6(5)	C(5)–C(51)	153.8(4)
C(5)–C(52)	151.9(4)	C(5)–C(53)	151.7(4)
C(6)–C(61)	146.3(6)	C(6)–C(62)	148.1(6)

Tabelle 7

Bindungswinkel ($^\circ$) von Va

O(1)–B(1)–N(1)	113.8(3)	O(1)–B(1)–C(1)	123.5(3)
N(1)–B(1)–C(1)	122.7(4)	B(1)–N(1)–Si(1)	129.8(3)
N(1)–Si(1)–C(11)	105.4(2)	N(1)–Si(1)–C(12)	111.1(1)
C(11)–Si(1)–C(12)	109.8(1)	C(12)–Si(1)–C(12A)	109.6(2)
B(1)–C(1)–C(2)	120.8(2)	C(2)–C(1)–C(2A)	118.3(3)
C(1)–C(2)–C(3)	119.2(2)	C(1)–C(2)–C(5)	123.9(2)
C(3)–C(2)–C(5)	116.9(2)	C(2)–C(3)–C(4)	123.0(2)
C(3)–C(4)–C(6)	121.3(1)	C(3)–C(4)–C(3A)	117.3(3)
C(2)–C(5)–C(51)	110.1(2)	C(2)–C(5)–C(52)	112.1(2)
C(51)–C(5)–C(52)	105.2(2)	C(2)–C(5)–C(53)	112.1(2)
C(51)–C(5)–C(53)	108.8(3)	C(52)–C(5)–C(53)	108.2(3)
C(4)–C(6)–C(61)	108.5(3)	C(4)–C(6)–C(62)	112.2(3)
C(61)–C(6)–C(62)	109.4(3)	C(62)–C(6)–C(62A)	105.0(4)

Kristallstrukturdaten

Ib: C₂₂H₃₈BN, *M* = 327.4, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* 590.2(1), *b* 2914.7(5), *c* 1274.4(2) pm, β 92.55(2)°, *V* = 2.190 nm³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 0.993 g cm⁻³, *F*(000) = 728, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.073 pm, μ 0.05 mm⁻¹. Kristallgrösse 0.23 × 0.30 × 0.43 mm³, Messtemperatur -85°C. Stoe-Siemens AED Diffraktometer, 5708 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$, 1501 symmetrieunabhängige mit $F > 4\sigma(F)$, *R* = 0.075, *R*_w = 0.072, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 \cdot F^2$.

Va: C₂₁H₄₀BNOSi, *M* = 361.5, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*m*, *a* 591.1(1), *b* 1492.0(1), *c* 1294.1(1) pm, β 92.48(1)°, *V* = 1.140 nm³, *Z* = 2, ρ_{ber} = 0.965 g cm⁻³, *F*(000) = 400, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.073 pm, μ 0.11 mm⁻¹. Kristallgrösse 0.27 × 0.35 × 0.40 mm³, Messtemperatur -85°C. Stoe-Siemens AED Diffraktometer, 2125 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$, 1687 symmetrieunabhängige mit $F > 4\sigma(F)$, *R* = 0.066, *R*_w = 0.077, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007 \cdot F^2$.

Strukturbestimmung

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert (Programmsystem SHELX-76). Die O–H- bzw. N–H-Bindungsabstände sind mit schwachen “restraints” (90.0(1) pm) versehen, alle übrigen Wasserstoffatome wurden nach einem “Riding-Modell” verfeinert.

Beschreibung der Versuche

Die C,H-Bestimmungen wurden im analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH5-Spektrometer, die IR-Spektren mit einem Perkin Elmer-Gitterspektrometer (Modell 325) und die NMR-Spektren mit einem Bruker AM 250 Gerät (Standards: ¹H, ¹³C, ¹⁹Si: TMS, int., ¹¹B: BF₃ · O(C₂H₅)₂, ext., ¹⁹F: C₆F₆, int., ¹⁵N: MeNO₂, ext.; ¹H: 5% in CDCl₃, ¹³C, ¹¹B, ²⁹Si, ¹⁹F: 20% in CDCl₃, ¹⁵N: 50% in CDCl₃ über INEPT, Zuordnungen durch selekt. Entk. und zweidimensionale Korr.) aufgenommen. Alle Versuche wurden in einer Inertgasatmosphäre (N₂) durchgeführt. Von den Ausgangsverbindungen wurden die Alkyl-(trimethylsilyl)amino-difluorborane F₂BNSiMe₃R' (R' = CHMe₂, CMe₃, SiMe₃) durch Reaktion der entsprechenden Trimethylsilylamine mit BF₃ · OEt₂ in Gegenwart von Ethyl(diisopropyl)amin synthetisiert [10]. 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium liess sich nach einem bekannten Verfahren herstellen [11]. 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyldifluorboran wurde durch Reaktion von 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium mit BF₃ · OEt₂ erhalten.

Darstellung der Verbindungen Ia–c nach Gl. 1

Zur Suspension von 0.05 mol 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium in 100 ml Petrolether tropft man bei -50°C 0.05 mol Bis(trimethylsilyl)amino-difluorboran bzw. die entsprechenden Alkyl(trimethylsilyl)amino-difluorborane und rührt noch 2 h. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0.01 mbar destilliert (Ic) bzw. sublimiert (Ia,b).

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-fluor-[isopropyl(trimethylsilyl)amino]boran (Ia). C₂₄H₄₅-BFNSi (405.52), Sublp. 58°C/0.01 mbar, Schmp. 71°C, Ausb. 81%, Analyse [gef. (ber.) (%): C, 71.57 (71.09); H, 11.82 (11.18); MS: 405 M⁺ (8%), 390 M – Me⁺ (6%)].

[*t*-Butyl(trimethylsilyl)amino]-2,4,6-tri-*t*-butylphenyl-fluorboran (*Ib*). $C_{25}H_{47}BFN-Si$ (419.55), Sublp. $61^{\circ}C/0.01$ mbar, Schmp. $92^{\circ}C$, Ausb. 78%, Analyse: C, 72.22 (71.57); H, 11.84 (11.29); MS: $419 M^{+}$ (1%), $312 M - Me - Me_3SiF^{+}$ (10%).

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-fluor-[bis(trimethylsilyl)amino]-boran (*Ic*). $C_{24}H_{47}BFNSi_2$ (435.62), Sdp. $115^{\circ}C/0.01$ mbar, Ausb. 87%, Analyse: C, 66.84 (66.17); H, 11.51 (10.87); MS: $435 M^{+}$ (3%), $420 M - Me^{+}$ (2%).

Darstellung der Verbindungen *Ib*–*c* und *IIIa*–*c* nach Gl. 2 und 3

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Innenthermometer und aufgesetzter Mikrodestille werden je 0.03 mol *Ia*–*c* auf ca. $280^{\circ}C$ (*Ia*), $210^{\circ}C$ (*Ib*) bzw. $230^{\circ}C$ (*Ic*) erhitzt. Bei dieser Temperatur wird solange gerührt, bis die Fluortrimethylsilanabspaltung beendet ist. Anschliessend wird der verbleibende Rückstand bei 0.01 mbar sublimiert. Man erhält *IIIa*, *Ib* und *Ic* als weisse Feststoffe. Erhitzt man die Iminoborane *Ib* und *Ic* weiter auf ca. $350^{\circ}C$ (*Ib*) bzw. $250^{\circ}C$ (*Ic*), so erhält man die analog *IIIa* umgelagerten Produkte *IIIb* und *IIIc*. Das nach einer anderen Methode hergestellte Iminoboran *IIa* (s. Gl. 5) lagert sich bei ca. $220^{\circ}C$ zu *IIIa* um.

t-Butylimino-2,4,6-tri-*t*-butylphenylboran (*Ib*). $C_{22}H_{38}BN$ (327.36), Sublp. $68^{\circ}C/0.01$ mbar, Schmp. $105-107^{\circ}C$, Ausb. 79%, Analyse: C, 81.62 (80.72); H, 11.79 (11.70); MS: $327 M^{+}$ (10%), $312 M - Me^{+}$ (60%), IR: $\nu(^{10}BN) = 2060\text{ cm}^{-1}$, $\nu(^{11}BN) = 2005\text{ cm}^{-1}$.

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-trimethylsilyliminoboran (*Ic*). $C_{21}H_{38}BNSi$ (343.43), Sublp. $57^{\circ}C/0.01$ mbar, Schmp. $156^{\circ}C$, Ausb. 81%, Analyse: C, 73.83 (73.44); H, 11.92 (11.15); MS: $343 M^{+}$ (4%), $328 M - Me^{+}$ (50%), IR: $\nu(^{10}BN) = 1975\text{ cm}^{-1}$, $\nu(^{11}BN) = 1925\text{ cm}^{-1}$.

5,7-Di-*t*-butyl-1-isopropylamino-3-dimethyl-benzo[1]borolan (*IIIa*). $C_{21}H_{36}BN$ (313.13), Sublp. $58^{\circ}C/0.01$ mbar, Schmp. $90-92^{\circ}C$, Ausb. 94%, Analyse: C, 81.24 (80.50); H, 12.12 (11.58); MS: $313 M^{+}$ (20%), $298 M - Me^{+}$ (100%), IR: $\nu(NH) = 3440\text{ cm}^{-1}$.

5,7-Di-*t*-butyl-1-*t*-butylamino-3-dimethyl-benzo[1]borolan (*IIIb*). $C_{22}H_{38}BN$ (327.36), Sublp. $69^{\circ}C/0.01$ mbar, Schmp. $110^{\circ}C$, Ausb. 87%, Analyse: C, 80.76 (80.72); H, 10.91 (11.70); MS: $327 M^{+}$ (14%), $312 M - Me^{+}$ (70%), IR: $\nu(NH) = 3450\text{ cm}^{-1}$.

5,7-Di-*t*-butyl-3-dimethyl-1-trimethylsilylamino-benzo[1]borolan (*IIIc*). $C_{21}H_{38}BNSi$ (343.43), Sublp. $65^{\circ}C/0.01$ mbar, Schmp. $115^{\circ}C$, Ausb. 89%, Analyse: C, 73.91 (73.44); H, 11.87 (11.15); MS: $343 M^{+}$ (13%), $328 M - Me^{+}$ (60%).

Darstellung der Verbindungen *IVa*–*b* nach Gl. 4

Zu 0.03 mol frisch lithiiertem *t*-Butyl- bzw. Isopropylamin in 20 ml *n*-Hexan wird unter Eiskühlung die äquimolare Menge 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyldifluorboran, gelöst in 40 ml *n*-Hexan, getropft. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut und bei Raumtemperatur noch 2 h gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und aus dem Rückstand das jeweilige Aminoboran herausdestilliert.

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-fluor-isopropylaminoboran (*IVa*). $C_{21}H_{37}BFN$ (333.34), Sdp. $91^{\circ}C/0.01$ mbar, Ausb. 78%, Analyse: C, 76.35 (75.67); H, 12.11 (11.19), MS: $333 M^{+}$ (3%), $318 M - Me^{+}$ (3%), IR: $\nu(NH) = 3440\text{ cm}^{-1}$.

t-Butylamino-2,4,6-tri-*t*-butylphenyl-fluorboran (*IVb*). $C_{22}H_{39}BFN$ (347.37), Sdp. $103^{\circ}C/0.01$ mbar, Ausb. 69%, Analyse: C, 76.93 (76.07); H, 12.11 (11.32); MS: $347 M^{+}$ (3%), $332 M - Me^{+}$ (4%), IR: $\nu(NH) = 3425\text{ cm}^{-1}$.

Darstellung der Verbindung IIa und Alternativvorschrift für IIb nach Gl. 5

Man löst 0.03 mol IVa bzw. IVb in 20 ml n-Hexan und kühlt die jeweilige Lösung auf -50°C . Bei dieser Temperatur wird die äquimolare Menge t-Butyllithium langsam zugetropft und noch 1 h gerührt. Danach bringt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur und rührt weitere 2 h. Anschliessend werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0.01 mbar sublimiert.

2,4,6-Tri-t-butylphenyl-isopropyliminoboran (IIa). $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{BN}$ (313.33), Sublp. $45^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. 98°C , Ausb. 82%, Analyse: C, 81.08 (80.50); H, 11.67 (11.58); MS: $313 M^{+}$ (3%), $298 M - \text{Me}^{+}$ (25%), IR: $\nu(^{10}\text{BN}) = 2070 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(^{11}\text{BN}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$.

Verbindung IIb siehe oben.

Darstellung der Verbindungen Va–d nach Gl. 6

Zu je 0.01 mol IIc, gelöst in 20 ml n-Hexan, wird die jeweilige 10-fache Menge Wasser (Va), t-Butanol (Vb), t-Butylamin (Vc) getropft bzw. in die Lösung ein Überschuss an Chlorwasserstoff (Vd) eingeleitet. Anschliessend erhitzt man das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss (Va–c) bzw. rührt die entstehende Suspension noch 3 h (Vd). Das Lösungsmittel und überschüssiges Reagens werden im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0.01 mbar sublimiert (Va, Vb) bzw. destilliert (Vc, Vd).

2,4,6-Tri-t-butylphenyl-hydroxy-trimethylsilylaminoboran (Va). $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{BNOSi}$ (361.45), Sublp. $80^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. 173°C , Ausb. 97%, Analyse: C, 69.24 (69.78); H, 11.99 (11.15); MS: $361 M^{+}$ (10%), $346 M - \text{Me}^{+}$ (4%), IR: $\nu(\text{OH}) = 3665 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}) = 3420 \text{ cm}^{-1}$.

t-Butoxy-2,4,6-tri-t-butylphenyl-trimethylsilylaminoboran (Vb). $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{BNOSi}$ (417.56), Sdp. $118^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar, Ausb. 71%, Analyse: C, 70.33 (71.91); H, 12.10 (11.59); MS: $417 M^{+}$ (5%), $172 M - \text{R}^{+}$ (25%), IR: $\nu(\text{NH}) = 3420 \text{ cm}^{-1}$.

t-Butylamino-2,4,6-tri-t-butylphenyl-trimethylsilylaminoboran (Vc). $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{BN}_2\text{Si}$ (416.57), Sublp. $75^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. $120\text{--}122^{\circ}\text{C}$, Ausb. 68%, Analyse: C, 71.67 (72.08); H, 11.88 (11.86); MS: $416 M^{+}$ (5%), $401 M - \text{Me}^{+}$ (6%), IR: $\nu(\text{NH}) = 3440, 3380 \text{ cm}^{-1}$.

2,4,6-Tri-t-butylphenyl-chlor-trimethylsilylaminoboran (Vd). $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{BCINSi}$ (379.89), Sdp. $85^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar, Ausb. 68%, Analyse: C, 66.86 (66.40); H, 10.46 (10.35); MS: $379 M^{+}$ (10%), $364 M - \text{Me}^{+}$ (8%), IR: $\nu(\text{NH}) = 3380 \text{ cm}^{-1}$.

Darstellung der Verbindung VI

Zu 0.14 mol $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, vorgelegt in 150 ml Diethylether, werden unter Eiskühlung zunächst 0.07 mol Ethyl(diisopropyl)amin und anschliessend 0.07 mol 2,4,6-Tri-t-butylanilin, gelöst in 50 ml Diethylether, getropft. Die Kühlung wird entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur noch 2 Tage gerührt. Danach wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat weiterverarbeitet. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und sublimiert den verbleibenden Rückstand bei 0.01 mbar.

2,4,6-Tri-t-butylphenylamino-difluorboran (VI). $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{BF}_2\text{N}$ (309.25), Sublp. $70^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. 98°C , Ausb. 72%, Analyse: C, 67.77 (69.91); H, 9.84 (9.78); MS: $309 M^{+}$ (90%), $294 M - \text{Me}^{+}$ (100%), IR: $\nu(\text{NH}) = 3440 \text{ cm}^{-1}$.

Darstellung der Verbindung VII nach Gl. 7

0.03 mol VI werden in 50 ml n-Hexan gelöst und die Lösung auf -50°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 0.06 mol t-Butyllithium langsam zugetropft und noch 1 h gerührt. Man lässt auftauen und weitere 3 h rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0.01 mbar sublimiert.

t-Butyl-2,4,6-tri-*t*-butylphenyliminoboran (VII). $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{BN}$ (327.36), Sublp. $60^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mbar}$, Ausb. 60%, MS: 327 M^{+} (2%), $312\text{ M} - \text{Me}^{+}$ (4%), IR: $\nu(^{10}\text{BN}) = 2050\text{ cm}^{-1}$, $\nu(^{11}\text{BN}) = 1995\text{ cm}^{-1}$.

Dank

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

Literatur

- 1 P. Paetzold, Adv. Inorg. Chem., 31 (1987) 123.
- 2 H. Nöth, Angew. Chem., 100 (1988) 1664.
- 3 M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese und M. Polk, Chem. Ber., 119 (1986) 1117.
- 4 M. Armbrrecht und A. Meller, J. Organomet. Chem., 311 (1986) 1.
- 5 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4587.
- 6 M. Hesse und U. Klingebiel, Angew. Chem., 98 (1986) 638.
- 7 H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, Ch. Narula und A. Konstantinov, Pure and Appl. Chem., 55 (1983) 1453.
- 8 P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber., 117 (1984) 1089.
- 9 N.C. Baird und R.K. Datta, Inorg. Chem., 11 (1972) 17.
- 10 G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, J. Organomet. Chem., 36 (1972) 257.
- 11 M. Weidenbruch und K. Kramer, J. Organomet. Chem., 291 (1985) 159.