

Die Chemie von Amino-imino-boranen

Von Heinrich Nöth*

Zweifach koordinierte Bor-Verbindungen zählen nicht länger zu „Exoten“ der Bor-Chemie: Dies belegen die Bis(dialkylamino)-bor(1+)-Ionen, die Alkylenborane und die Iminoborane. Letztere zeichnen sich durch hohe Reaktivität und chemische Variationsbreite aus. Eine Sonderstellung nehmen dabei die Amino-imino-borane ein, über die hier berichtet wird. Die Aminogruppe erhöht einerseits die Reaktivität der Iminoborane, andererseits trägt sie aber auch zur kinetischen Stabilisierung bei. Über Amino-imino-borane zugängliche neuartige Diaminoborane gehen häufig einen intramolekularen Ringschluß ein. Die so erhaltenen Heterocyclen eignen sich zur Erzeugung neuartiger Kationen des Bors. Über Cycloadditionsreaktionen erschließen Amino-imino-borane eine neue Heterocyclenchemie des Bors. Entwicklungsträchtig ist die noch in den Anfängen steckende Chemie der *N*-funktionalisierten Amino-imino-borane.

1. Einleitung

Unter den Elementen der ersten Achterperiode zeichnet sich Bor dadurch aus, daß es Koordinationszahlen über 4 erreicht. Viele Metallboride^[1], insbesondere aber Polyborane, Carborane und Metallaborane^[2], repräsentieren diese Topologie, die sich bindungstheoretisch mit Mehrzentrenbindungen erklären läßt^[3]. Diese Sonderstellung darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Bor-Atom in den meisten Verbindungen dieses Elements entweder dreifach koordiniert ist, den drei Valenzelektronen des Bor-Atoms entsprechend, oder vierfach koordiniert, bedingt durch die vier Valenzorbitale, die das Bor-Atom in seine Verbindungen einbringen kann.

Lassen sich noch niedrigere Koordinationszahlen realisieren? Eine erste Antwort geben Gasphasenstudien: Mit unterschiedlichen physikalischen Methoden sind Boroxane $X-B=O^{[4]}$, Borthiane $X-B=S^{[5]}$ und Borselenane $X-B=Se^{[6]}$ nachzuweisen. Diese Moleküle sind linear gebaut, sehr reaktiv und bisher nur in der Gasphase zu erzeugen. Die beiden letztgenannten Molekültypen widersprechen den Goubeau-Regeln für Systeme mit Mehrfachbindungen^[7]; in kondensierter Phase polymerisieren oder zersetzen sich diese Bor-Verbindungen. Um die Polymerisation zu verhindern, ist eine kinetische Stabilisierung erforderlich. Jedoch ist nicht voraussehbar, ob diese durch sterische Effekte allein oder nur mit elektronischer Hilfestellung gelingt. Wie die sich seit einigen Jahren stürmisch entwickelnde Chemie der zweifach koordinierten Bor-Verbindungen lehrt, sind beide Stabilisierungskonzepte tragfähig.

Von den bisher bekannt gewordenen Stoffklassen der Boroxane^[4,8], Iminoborane^[9], Bis(dialkylamino)bor(1+)-Ionen^[10] und Alkylidenborane^[11] haben vor allem Paetzold et al. die Diorganoiminoborane $R-B\equiv N-R'$ ^[9] besonders eingehend untersucht. Diese sind aber nicht nur isoelektrisch mit Diorganoacetylenen, sondern gleichen diesen auch in ihrem chemischen Verhalten. Durch Einführung einer Aminogruppe wird die Reaktivität der CC-Dreifach-

bindung von Alkinen bekanntlich erheblich gesteigert und modifiziert^[12]. Der Frage, ob dies auch für die Amino-imino-borane gilt, die mit den Inaminen^[12] isoelektronisch sind, geht der vorliegende Status-Report nach.

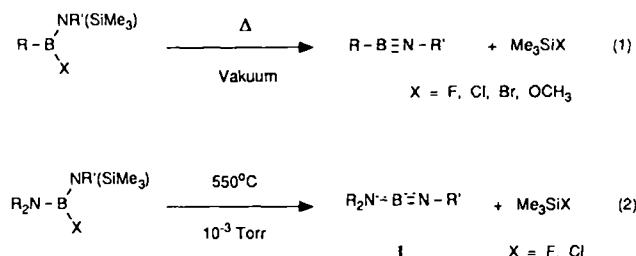
2. Synthesen

Von denkbaren Synthesestrategien kommen für Amino-imino-borane *a priori* Eliminierungsreaktionen in Frage, die in vier Kategorien eingestuft werden können:

- a) thermisch induzierte Eliminierung stabiler Moleküle aus geeigneten Boran-Vorstufen,
 - b) thermisch induzierte Spaltung von Ringen,
 - c) Umlagerungen und
 - d) chemisch induzierte Eliminierungsreaktionen.

2.1. Thermisch induzierte Eliminierung

Paetzold et al.^[9] entwickelten die Vakuum-Gasphasenpyrolyse von (Trimethylsilylamino)borhalogeniden gemäß Gleichung (1) zu einer effektiven Synthesemethode für Iminoborane $R-B\equiv N-R'$ ^[1]. Dieses Verfahren lässt sich auf die Synthese von Amino-imino-boranen **1** übertragen, wie Gleichung (2) zeigt. *tert*-Butylimino(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran **1a**, das erste in Substanz charakterisierte Amino-imino-boran, wurde auf diesem Wege in hoher Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten^[13, 14]. Weitere Beispiele^[15-17] listet Tabelle 1 auf. Sicherlich sind bei den Amino-imino-boranen die Grenzen dieses Verfah-



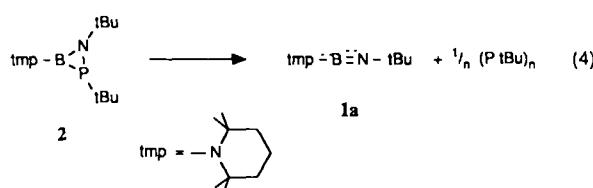
[*] Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[*] Hier und im folgenden werden in den Valenzstrichformeln keine Formalladungen angegeben. Wir folgen damit einer von Paetzold vorgeschlagenen Notation [9].

rens noch nicht ausgelotet. So gilt es z. B. zu prüfen, ob $\text{Me}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$, das im wesentlichen elektronisch stabilisiert sein sollte, charakterisiert und isoliert werden kann.

2.2. Thermisch induzierte Spaltung von Ringen

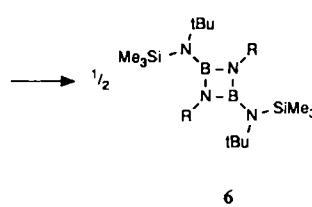
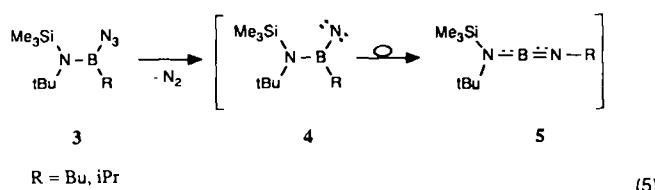
Die prinzipiell denkbare Zerlegung von Borazinen (1,3,5,2,4,6-Triazatriborinanen) und 1,3,2,4-Diazadiboretidinen in ihre monomeren Iminoboran-Einheiten durch Erhitzen in der Gasphase nach Gleichung (3) ist noch nicht gelungen. Daß aber diese Möglichkeit prinzipiell besteht, lehrt der bereits bei etwa 100°C einsetzende Zerfall des Azaphosphaboriridins **2**^[18]. Damit steht dieser dreiglied-



rige Heterocyclics als Quelle für das Amino-imino-boran **1a** zur Verfügung. Da **2** bisher in zwei Schritten aus **1a** gewonnen wird, kommt einer Reaktion im Sinne von Gleichung (4) allerdings nur dann präparative Bedeutung zu, wenn die Vorstufe leicht auf anderem Wege zugänglich ist.

2.3. Umlagerungen

Iminoborane $R-B\equiv N-R'$ entstehen bei der Pyrolyse von Azido-diorganoboranen. Als Zwischenstufe wird ein borylsubstituiertes Nitren $RR'B\ddot{N}$ angenommen, das sich zum Iminoboran umlagert¹⁹. Bei der Zersetzung des Amino-azido-borans **3** bei $400^{\circ}C$ ist weder der Nachweis des Nitrens **4** noch der des Amino-imino-borans **5** möglich, da

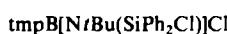


sich **4** sehr rasch zu **5** umlagert und **5** nach Gleichung (5) sehr rasch zum Diazadiboretidin **6** dimerisiert^[15]. Offenbar schützen die eingeführten Gruppen R (Butyl, Isopropyl) wegen ihres vergleichsweise geringen Raumbedarfs die Amino-imino-borane **5** nicht hinreichend vor einer Dimerisierung, denn selbst das Derivat **1b** (siehe Tabelle 1;

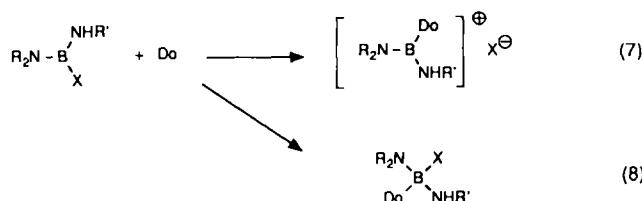
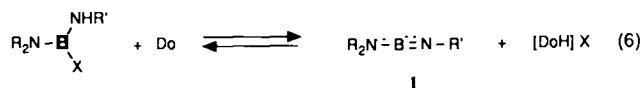
1b ≡ **5**, R = tBu) dimerisiert zu **6**^[16], wenn man versucht, es auf diesem Weg zu synthetisieren.

2.4. Halogenwasserstoffabspaltung

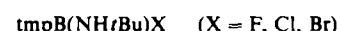
Prinzipiell eignen sich Aminoborane $\text{RB}(\text{NR}'\text{E})\text{X}$ und Diaminoborane $\text{R}_2\text{NB}(\text{NR}'\text{E})\text{X}$ dann als Quellen für Iminoborane bzw. Amino-imino-borane, wenn EX bei möglichst tiefer Temperatur eliminiert werden kann. Voraussetzung hierfür sind schwache NE -Bindungen (E = elektrophile Gruppe) und relativ schwache BX -Bindungen (X = nucleophile Gruppe), wobei eine starke EX -Bindung die Eliminierung thermodynamisch begünstigt. Zusammengenommen sind dies schwer erfüllbare Voraussetzungen, die aber im Diaminoboran



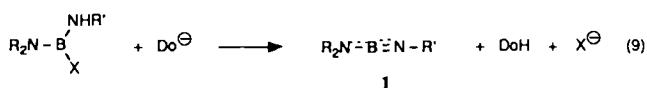
anzutreffen sind^[19]. Im Falle von EX = HF, HCl oder in Ausnahmefällen HBr ermöglichen starke Basen Do die Halogenwasserstoffeliminierung aus Diaminohalogenboranen $R_2NB(NHR')X$ gemäß Gleichung (6). Dabei ist eine



konkurrierende Substitutionsreaktion (7) und/oder Additionsreaktion (8) zu unterdrücken. Neutralbasen wie Trimethylamin, Pyridin, DBU oder 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin eignen sich nicht zur Dehydrohalogenierung von



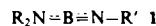
wohl aber starke anionische Basen Do^\ominus , da dann gemäß Gleichung (9) sehr schwach protonenaktive Verbindungen DoH (z. B. Kohlenwasserstoffe, Amine) anfallen, die naturgemäß gegenüber dem gebildeten Amino-imino-boran inert sein müssen.



Während *n*-Butyllithium meist zur Substitution des Halogens führt, bewerkstelligt *tert*-Butyllithium zumindest teilweise die Dehydrohalogenierung^[16, 20]. Mit Triphenylmethylkalium gelingt die HX-Abspaltung bereits bei -50°C ; jedoch vereiteln Trennprobleme den generellen Einsatz dieser Methode^[16]. Die besten Dehydrohalogenierungsagentien für Reaktion (9) sind sperrige Alkalimetallamide MNR_2 ^[16, 20, 21]. Von den Verbindungen Lithium-*te-*

tramethylpiperidin, Lithium-*tert*-butyl(isopropyl)amid, Lithium- oder Natriumbis(trimethylsilyl)amid sowie Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid hat sich letzteres besonders bewährt: Es ist eine starke, sterisch anspruchsvolle Base (Base 1 in Tabelle 1), und das bei Reaktion (9) gebildete Amin (DoH) ist relativ leicht flüchtig. Ferner verhindert sein Raumbedarf die Anlagerung an das gebildete Amino-imino-boran. Alle Verbindungen 1 in Tabelle 1 außer 1c und 1d sind nach Gleichung (9) erhältlich. Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß über die Dehydrohalogenierung nur Amino-imino-borane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, d.h. kinetisch stabilisierte Derivate, herstellbar sind.

Tabelle 1. Amino-imino-borane 1; ihre ^{11}B -chemischen Verschiebungen und ihre $^{11}\text{B}\equiv\text{N}$ -„Valenzfrequenzen“. Synthesemethoden: 1a nach Abschnitt 2.1, 2.2 oder 2.4; 1b nach Abschnitt 2.1 oder 2.4; 1c und 1d nach Abschnitt 2.1; 1e bis 1y nach Abschnitt 2.4 [a].



1	R_2N	R'	Base [b]	$\delta(^{11}\text{B})$	$\nu(^{11}\text{BN})$ [cm $^{-1}$]	Lit.
1a	tmp	<i>t</i> Bu	1, 2	5.2	1990	[14, 21]
1b	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBu})\text{N}$	<i>t</i> Bu	2	4.1	1980	[15, 16]
1c	iPr_2N	<i>t</i> Bu	—	3.3	1985	[17]
1d	tmp	SiMe ₃	—	17.4	1922	[14]
1e	tmp	<i>i</i> Pr	1, 2, 3, 4	4.8	—	[16]
1f	<i>t</i> Bu ₂ N	<i>t</i> Bu	1, 2	5.2	1990	[16]
1g	tmp	Ar ¹	1	12.1	1985	[16]
1h	tmp	Ar ²	1	12.0	1982	[14]
1i	tmp	Ar ³	3	12.9	1987	[14]
1k	BzI(<i>t</i> Bu)N	Ar ¹	3	4.8	—	[16]
1l	tmp	R'	1	5.1	—	[20]
1m	tmp	Si <i>i</i> Pr ₃	1	16.8	1922	[20]
1n	tmp	Ni <i>i</i> Pr ₂	1	—0.5	—	[20]
1o	tmp	tmp	1, 2	—0.7	2000	[20]
1p	tmp	Pr <i>t</i> Bu ₂	1	16.6	1935	[20]
1q	tmp	As <i>t</i> Bu ₂	1	17.5	1910	[20]
1r	tmp	B(NMeCH ₂) ₂	1	15.0	1970	[20]
1s	(Me ₂ Si) ₂ N	<i>t</i> Bu	1	4.4	—	[20]
1t	Me ₂ Si(<i>t</i> Bu)N	SiMe ₃	1	17.3	—	[20]
1u	Me ₂ Si(<i>t</i> Bu)N	Ar ¹	1	12.2	1985	[20]
1v	(Me ₂ Si) ₂ N	Ar ¹	1	11.7	—	[20]
1w	Me ₂ Si(<i>t</i> Bu)N	R'	1	5.1	1990	[20]
1x	(Me ₂ Si) ₂ N	R ¹	1	4.5	1995	[20]
1y	<i>t</i> Bu(<i>i</i> Pr)N	<i>t</i> Bu	1	6.7	1990	[20]

[a] Abkürzungen: tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino; BzI = Benzyl; Ar¹ = 2,6-Diisopropylphenyl; Ar² = Mesityl; Ar³ = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; R¹ = CMe₂CH₂*t*Bu. [b] 1 = LiN*t*Bu(SiMe₃), 2 = Litmp, 3 = *t*BuLi, 4 = Ph₃CK.

3. Physikalische und strukturelle Charakterisierung

Paetzold et al. haben Diorganoiminoborane vom Typ R-B≡N-R' eingehend mit physikalischen und theoretischen Methoden untersucht und den Dreifachbindungscharakter der BN-Bindung gesichert^[9]. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Amino-imino-borane 1 ermöglichen das Studium von Substituenteneinflüssen.

3.1. Infrarotspektren

Die ^{11}BN -Valenzschwingung von H-B≡N-H liegt bei 2009 cm $^{-1}$ ^[22], die von *t*Bu-B≡N-*t*Bu bei 1785 cm $^{-1}$ ^[23]. Die durch die *t*Bu-Gruppe bewirkte langwellige Verschiebung wird durch Kopplung von $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ mit der ^{11}BC - und NC-Valenzschwingung verursacht^[23]. Die ^{11}BN -Kraft-

konstanten beider Verbindungen (13.14 bzw. 12.79 N m $^{-1}$) unterscheiden sich nur unwesentlich.

In allen Amino-imino-boranen findet man eine prominente Bande im Bereich von 2000–1900 cm $^{-1}$, begleitet von einer weniger intensiven, höherfrequenten Bande, die $\nu(^{11}\text{BN})$ bzw. $\nu(^{10}\text{BN})$ zuzuordnen ist. Aus Tabelle 1 ist abzulesen, daß die Iminosubstituenten R' die Lage der prominenten Bande sehr viel stärker beeinflussen als die Aminosubstituenten R. Die Bande, die der B≡N-Valenzschwingung zuzuordnen ist, liegt sowohl bei 1a als auch bei 1f bei 1990 cm $^{-1}$, d.h. sehr nahe bei der Frequenz (2009 cm $^{-1}$), die H-B≡N-H charakterisiert (zum Vergleich sei an die Lage der Bande von *t*Bu-B≡N-*t*Bu bei 1785 cm $^{-1}$ erinnert). Dies geht zurück auf die Kopplung von $\nu(\text{B}(\text{NR}_2))$ mit $\nu(\text{B}\equiv\text{N})$. Der Austausch der *t*Bu-Gruppe von 1a durch die Me₃Si-Gruppe führt zu 1d und erniedrigt die Frequenz der betrachteten Bande um 68 cm $^{-1}$. Dies läßt bei gebotener Vorsicht darauf schließen, daß sich ein Substituentenwechsel am Aminostickstoff nur schwach auf die B≡N-Valenzschwingung auswirkt, im Gegensatz zum gleichen Vorgang am Iminostickstoff.

Die beobachteten $^{11}\text{B}\equiv\text{N}$ -Frequenzen sind in Abbildung 1 gegen die nach der CNDO-Methode für die Modellverbindungen $\text{H}_2\text{N}=\text{B}\equiv\text{N}-\text{R}'$ berechneten Gesamtbindingssordnungen $P(\text{BN})$ ^[20] aufgetragen. Die relativ gute lineare Korrelation legt nahe, daß $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ und damit auch die Stärke dieser Bindung vor allem vom induktiven Effekt des Iminosubstituenten beeinflußt wird.

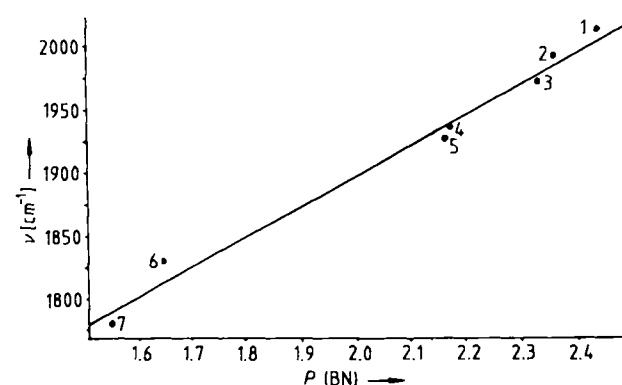


Abb. 1. Korrelation der $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ -Frequenz von Amino-imino-boranen 1 mit den für die Modellverbindungen $\text{H}_2\text{N}=\text{B}\equiv\text{N}-\text{R}'$ berechneten Gesamtbindingssordnungen $P(\text{BN})$. Die lineare Abhängigkeit schließt π -Bindungseffekte durch die Iminosubstituenten praktisch aus. In Nr. 3 muß der Einfluß der $\text{B}(\text{NH}_2)_2$ -Gruppe (berechnet) bzw. der Diazaborolidinylgruppe (gefunden) ebenfalls weitgehend induktiv sein – Folge der elektronischen Absättigung des Bor-Atoms durch π -Wechselwirkung mit den NH_2 -Gruppen bzw. den N-Ringatomen. BzI = Benzyl.

1: tmp=B≡N-tmp/H₂N=B≡N-NMe₂

1a

2: tmp=B≡N-tBu/H₂N=B≡N-Me

1b

3: tmp=B≡N-B(tBuNCH₂)₂/H₂N=B≡N-B(NH₂)₂

4: tmp=B≡N-PrBu₂/H₂N=B≡N-PM₂

1p

5: tmp=B≡N-Si*i*Pr₃/H₂N=B≡N-SiMe₃

1m

6: (*t*BuBzI₂)B⁹/Me₂N=B=NMe⁹

7: *t*BuBzI₂N=B=N(SiMe₃)⁹/H₂N=B=N(SiH₃)⁹

3.2. ^{11}B -Kernresonanzspektren

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Amino-imino-borane **1** weisen die gleiche Tendenz auf wie die $^{11}\text{B} \equiv \text{N}$ -Valenzschwingungen. $\delta(^{11}\text{B})$ spricht auf das Lösungsmittel ($\Delta\delta = \pm 1 \text{ ppm}$) nur wenig an, selbst auf Pyridin – ein Hinweis darauf, daß das Borzentrum in **1** sowohl elektronisch als auch sterisch blockiert ist.

Da die magnetische Abschirmung des ^{11}B -Kerns in Bor-Verbindungen mit steigender Koordinationszahl zunimmt^[24], überrascht die starke Abschirmung in den Amino-imino-boranen. Gleiches gilt auch für acetylenische C-Atome, d. h. den isoelektronischen Partner. Da bei der Abschirmung der ^{13}C -Kerne von Alkinen der paramagnetische Term zum Betrag der Abschirmkonstante eine erhebliche Rolle spielt, ist verständlich, daß die für Boran-Derivate geltende Korrelation zwischen $\delta(^{11}\text{B})$ und π -Elektronendichte^[25a,b] für Iminoborane ebenso wenig gelten kann^[9] wie für Amino-imino-borane. Die empirisch ermittelte Korrelation zwischen $\delta(^{11}\text{B})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ isoelektronischer Systeme mit dreifach koordiniertem Bor und Kohlenstoff^[25c] läßt überraschenderweise auch $\delta(^{13}\text{C})$ bzw. $\delta(^{11}\text{B})$ von Alkinen und Iminoboranen befriedigend ab-

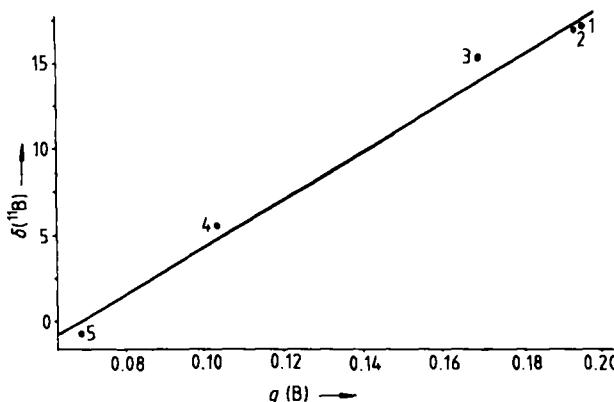


Abb. 2. Korrelation der $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte von Amino-imino-boranen **1** mit berechneten Nettoladungen $q(\text{B})$ an den Bor-Atomen. Da $\delta(^{11}\text{B})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ vergleichbarer Iminoborane und Acetylene über die Beziehung

$$\delta(^{11}\text{B}) = 0.393 \delta(^{13}\text{C}) - 30.73$$

miteinander verknüpft sind [25c], müssen die Abschirmkonstanten für beide Kerne gleichartig beeinflußt werden.

1: $\text{tmp} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{Si}i\text{Pr}_3 / \text{H}_2\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{SiH}_3$
1m

2: $\text{tmp} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{Pr}i\text{Bu}_2 / \text{H}_2\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{PH}_2$
1p

3: $\text{tmp} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{B}(i\text{BuNCH}_2)_2 / \text{H}_2\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{BH}_2$

4: $\text{tmp} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv i\text{Bu} / \text{H}_2\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{H}$
1a

5: $\text{tmp} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{tmp} / \text{H}_2\text{N} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{NH}_2$
1o

schätzen. Wie Abbildung 2 zeigt, besteht ferner eine lineare Korrelation zwischen den $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten der untersuchten Amino-imino-borane und der Nettoladung q an den Bor-Atomen.

3.3. Theoretische Studien

Nach ab-initio-Methoden hat unsubstituiertes Iminoboran $\text{H} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{H}$ die Symmetrie der Punktgruppe $C_{\infty v}$ ^[26,27] und eine berechnete BN-Bindungslänge von 127 pm^[26] bzw. 123 pm^[27]. Für das Dimethyl-Derivat $\text{Me} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{Me}$ folgen aus MNDO/1-Rechnungen die Punktgruppe C_{3v} und ein BN-Abstand von 119 pm^[28]. In Analogie zu den entsprechenden Acetylenen ist das HOMO des Iminoborans ein entartetes BN- π -Orbital; im Gegensatz zu den Acetylenen haben die Iminoborane jedoch Dipolmomente, bedingt durch die unterschiedliche Elektronegativität von Bor und Stickstoff. Dies hat zur Folge, daß sich die Atomdipole der HB- und HN-Bindungen bzw. der CB- und CN-Bindungen nicht mehr kompensieren. Die berechneten Dipolmomente sind allerdings klein: 0.86 D für $\text{H} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{H}$ ^[27] und 0.14 D für $\text{Me} \equiv \text{B} \equiv \text{N} \equiv \text{Me}$ ^[28].

Wie beeinflussen Substituenten die Iminoboran-Bindung (vgl. Nr. 1 in Tabelle 2), und wie wirkt sich dies auf die Nettoladung am Bor-Atom aus? Auskunft auf diese Frage geben die Daten in Tabelle 2, die aus STO-3G-Rechnungen^[29] stammen^[14]. Danach erhöht eine Fluorsubstitution die positive Ladung am Bor-Atom, schwächt aber zugleich die $\text{B} \equiv \text{N}$ -Bindung ein wenig (Nr. 2). Auch im unsubstituierten Amino-imino-boran (Nr. 3) liegt eine relativ hohe positive Partialladung am Bor-Atom vor, die sich durch Austausch der Amino- gegen eine Methylgruppe am Bor-Atom erheblich abschwächt (Nr. 4). Noch stärker wird die positive Ladung am Bor-Atom durch eine N -gebundene BH_2^- , BF_2^- oder Methylgruppe verringert, wie der Vergleich von Nr. 1 mit Nr. 5, 6 bzw. 7 lehrt. Maßgeblich hierfür ist weniger der induktive Effekt als eine BN- π -Wechselwirkung mit dem Substituenten. Eine B-ständige Amino-Gruppe erhöht hingegen die Ladungsdichte am Bor-Atom (vgl. Nr. 3 mit Nr. 1 und Nr. 8 mit Nr. 7).

Tabelle 2. Nach STO-3G berechnete BN-Bindungslängen d , π -Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ und Nettoladungen $q(\text{B})$ am Bor-Atom für einige B- und N-substituierte Iminoborane. Die π -Bindungsordnung ist definiert als $p_{\mu\nu} = \sum n_i C_{\mu i} C_{\nu i} S_{\mu\nu}$, wobei C die Orbitalkoeffizienten und S die Überlappungsmatrix für die Atome μ und ν darstellen. n ist die Zahl der Elektronen [29].

Nr.	$d(\text{BN}) [\text{pm}]$	$p_{\mu\nu}$	$q(\text{B})$
1	119.6	0.759	0.291
2	119.9	0.744	0.478
3	120.1	0.746	0.454
4	119.7	0.757	0.362
5	121.7	0.719	0.321
6	121.3	0.729	0.315
7	119.7	0.754	0.267
8	120.3	0.741	0.437

Zur Abschätzung der Reaktivität gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen dient der HOMO-LUMO-Abstand. Aus den in Abbildung 3 eingetragenen Werten für eine Reihe typischer BN-Verbindungen folgt, daß Bis(amino)bor-Kationen als starke Elektrophile zu kennzeichnen sind, Amino-imino-borane hingegen nucleophilen Charakter haben sollten^[14]. Wie gezeigt werden wird, sind die Amino-imino-borane in der Tat als elektronenreiche Systeme aufzufassen.

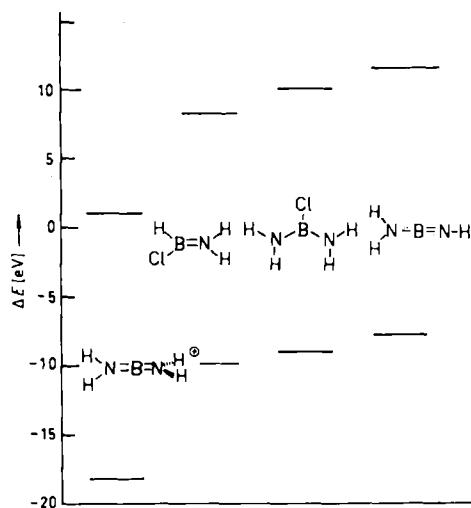
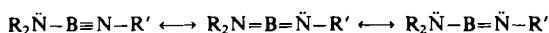


Abb. 3. HOMO-LUMO-Abstände ΔE einer Reihe typischer BN-Verbindungen. Alle HOMOs und LUMOs sind vom π -Typ, die N-Atome der Amino-Gruppen liegen sp^2 -hybridisiert vor.

3.4. Direkte Strukturinformationen

Die hohe BN-Bindungsordnung der Iminoborane, die sich aus den schwingungsspektroskopischen und theoretischen Untersuchungen an Iminoboranen ableiten läßt, wird durch Ergebnisse von Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt. Die BN-Bindungslänge der Verbindung $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$, die zu 125.8 pm^[28] bestimmt wurde, kann wegen eines Fehlordnungssphänomens nicht als relativer Bezugspunkt gewertet werden. Besser eignet sich hierfür $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ mit einem BN-Abstand von 122.1 pm^[30]. Welchen Einfluß übt eine Aminogruppe auf die Iminoboran-Gruppe aus? 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)imino]boran **1i**^[14] kristallisiert orthorhombisch mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Der gemittelte $\text{B}\equiv\text{N}$ -Abstand beträgt 125 pm, der gemittelte BN-Abstand zur tmp-Gruppe 138 pm. Letzterer entspricht der BN-Bindungslänge von Monoaminoboranen. Trotz der numerischen Übereinstimmung kann dieser Wert aber nicht demselben Mehrfachbindungsanteil entsprechen, da das Bor-Atom in den Monoaminoboranen dreifach, im untersuchten Amino-imino-boran hingegen nur zweifach koordiniert ist. Da der Kovalenzradius eines Bor-Atoms um 7 pm größer ist als der des Kohlenstoffatoms, der des Stickstoffs aber um 5 pm kleiner, sollten BN-Verbindungen geringfügig längere BN-Abstände aufweisen als ihre CC-Analoga; die ermittelten BN-Abstände sind aber fast immer deutlich länger als die der Kohlenstoff-Vergleichsverbindungen – Folge der Polarität der BN-Bindung. Hinzu kommt, daß es schwierig ist^[9,31], den Bezugsstandard für eine BN-Einfachbindung zu begründen. Soll man dafür die BN-Bindungslänge in $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$ wählen oder jene im kubischen Bornitrid? Letzteres dürfte zweckmäßiger sein.

Amino-imino-boran **1** kann man durch drei Resonanzformeln **A–C** beschreiben, wobei in den Formeln **A** und **B**



A

B

C

1

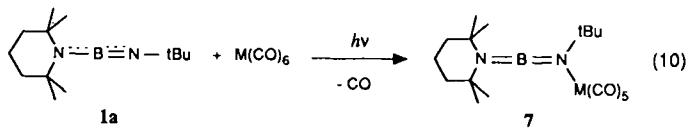
dem Bor-Atom eine negative Formalladung zugeordnet werden muß. In dieser Arbeit wird weitgehend die einfachste formelmäßige Repräsentation $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\ddot{\text{N}}-\text{R}'$ verwendet.

4. Reaktionen der Amino-imino-borane

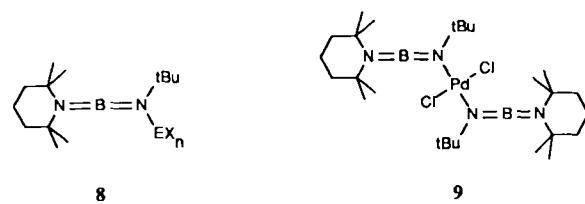
Die Chemie der Amino-imino-borane ist durch den ungesättigten Charakter der BN-Dreifachbindung gekennzeichnet und sollte in dieser Hinsicht der Chemie der Iminoborane $\text{R}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{R}'$ ^[9] ähnlich sein. Dementsprechend sind Additions- und Insertionsreaktionen^[32] sowie Cycloadditionsreaktionen zu erwarten. Darüber hinaus eröffnet aber die Amino-Gruppe zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten.

4.1. Additionen am Iminostickstoff

Die einfachste denkbare Reaktion von Amino-imino-boranen besteht in der Beanspruchung des Iminostickstoffs in einer einfachen Lewis-Säure-Base-Reaktion. Besonders gut eignen sich hierfür Carbonylmetallfragmente als Lewis-Säuren. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ reagieren nach Gleichung (10) mit **1a** zu den Pentacarbonylmetall-Komplexen **7**^[33]. Die Röntgenstrukturanalyse der Chromverbindung belegt eine Allen-analoge Struktur, jedoch mit zwei verschiedenen langen BN-Bindungen (129.5(6) pm zur $\text{NC}(\text{Cr})$ -Gruppe, 136.8(6) pm zur NC_2 -Gruppe).

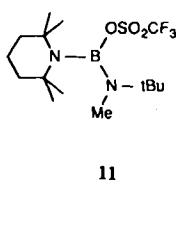
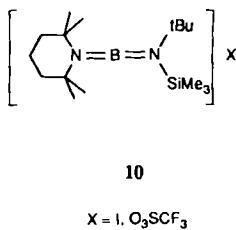


Auch mit geeigneten Metallhalogenid-Lewis-Säuren EX_n gelingt es, einfache 1:1-Addukte **8** abzufangen, etwa mit AlCl_3 , AlBr_3 , GaCl_3 ^[34], HgI_2 ^[35] oder PdCl_2 ^[36] (siehe auch Abschnitt 4.5.1). Dabei addiert z. B. PdCl_2 zwei **1a**-Moleküle zu **9**. Die Amino-imino-boran-Einheiten in **9** stehen nahezu senkrecht zur N_2PdCl_2 -Ebene. Die beiden BN-Bindungslängen betragen 132 und 135 pm, sind also etwas ausgeglichener als in **7**.



Die Addition von Carbenium-Ionen an den Iminostickstoff von **1a** gelang bisher nicht, wohl aber die Anlagerung des Trimethylsilyl-Kations. Die Umsetzung von Trimethylsilyliodid oder -triflat mit **1a** liefert glatt die Bor(1+)-Salze **10**. Entscheidend für die Stabilität dieser Salze ist die geringe Nucleophilie des Anions, aber auch der Raumsanspruch der Me_3Si -Gruppe, denn Methyltriflat reagiert mit **1a** unter Insertion zum Diaminoboryl triflat **11**^[37].

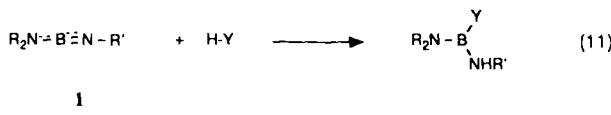
Diese Reaktionen sind typisch für Amino-imino-borane; Grund dafür ist die Stabilisierung der Diaminobor(1+)-Stufe, deren Bildung beim Einsatz von Iminoboranen



$R-B\equiv N-R'$ nicht möglich ist. Analoge Reaktionen mit Aminoalkinen sind unseres Wissens unbekannt^[12].

4.2. Reaktionen mit protonenaktiven Verbindungen

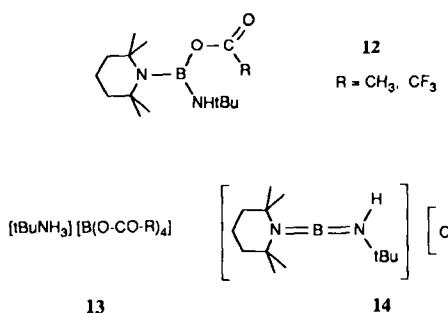
Die polare Iminoboran-Gruppe in Amino-imino-boranen 1 reagiert meist rasch und übersichtlich mit protonenaktiven Verbindungen HY unter Insertion in die H-Y-Bindung gemäß Gleichung (11). Allerdings ist eine durch



die Reaktionsbedingungen oder die Stöchiometrie kontrollierte Reaktionsführung erforderlich, da ein Reagensüberschuß meist zur Spaltung von BN-Bindungen führt.

4.2.1. Reaktionen mit Säuren

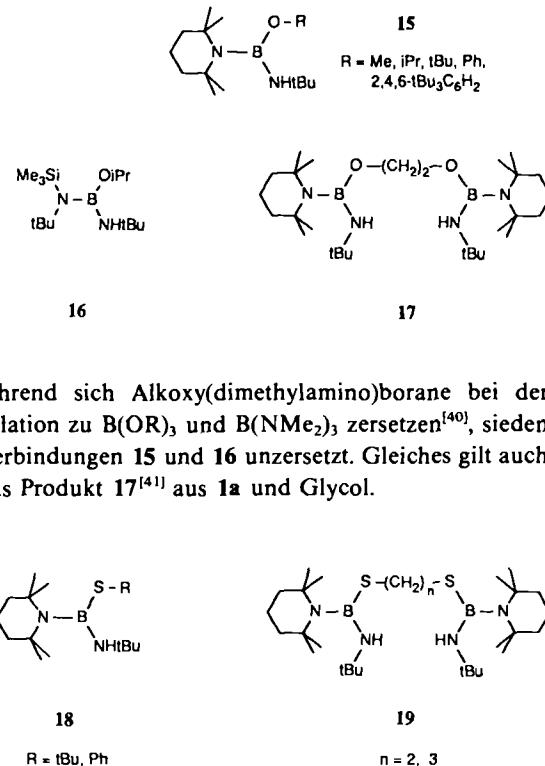
Chlorwasserstoff^[38] reagiert ebenso wie Trifluormethansulfonsäure^[37] im Molverhältnis 1:1 nach Gleichung (11) zu den entsprechenden Diamino(chlor)- bzw. Diamino(trifluormethylsulfonyloxy)boranen; in gleicher Weise setzt sich HCl mit **1b** um^[15]. Mit H-Y-Überschuß werden BN-Bindungen gelöst, zum Teil in unübersichtlicher Weise. Analoges gilt auch für Carbonsäuren, die mit **1a** im ersten Reaktionsschritt monomere Acyloxy(*tert*-butylamino)tetramethylpiperidinoborane **12** liefern. Überschüssige Carbonsäure führt letztlich zu den Tetracarboxylatoboraten **13**^[39].



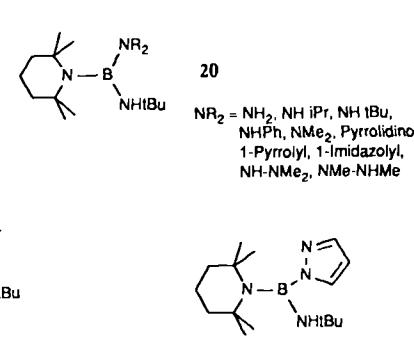
Mechanistisch dürften alle diese Reaktionen über die Stufe des *tert*-Butylamino(tetramethylpiperidino)bor(1+)-Ions führen, denn Tetracarbonylhydridocobalt^[36] liefert bei der 1:1-Umsetzung mit **1a** das thermisch instabile Salz **14**. Das mäßig nucleophile, sperrige Cobaltat-Ion kann nicht mehr am Bor-Zentrum des Kations unter Bildung eines Insertionsproduktes angreifen.

4.2.2. Reaktionen mit Alkoholen, Thiolen, Aminen und Phosphanen

Im Gegensatz zur unübersichtlichen Hydrolyse der Amino-imino-borane reagiert **1a** als Modellverbindung mit Alkoholen rasch zu den Alkoxy(diamino)boranen **15**^[39], es sei denn, der Organorest ist sehr sperrig wie im Falle von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol. Aus **1b** und Isopropylalkohol lässt sich **16** bereiten^[15].



Schwefelwasserstoff wird von **1a** rasch aufgenommen, aber das mutmaßliche Reaktionsprodukt **18**, R = H, gekennzeichnet durch ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 37.7$, zer- setzt sich leicht^[42]. Im Gegensatz dazu liefern Thiole^[39,41] und α, ω -Dithiole stabile, destillierbare Verbindungen **18** bzw. **19**. Damit liegt auch bei diesen Verbindungen das Gleichgewicht (12)

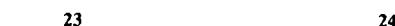


Durch Addition von Ammoniak, Aminen oder Hydrazinen an **1a**^[39] werden die Triaminoborane **20** und **22** zugänglich, die über drei verschiedenen substituierte Aminogruppen verfügen. Wiederum unterbleibt ein Ligandenaustausch – Folge der sterischen Überfrachtung der Moleküle. Aus gleichem Grund dimerisiert auch das Pyrazolylboran-Derivat **22**^[39] nicht. Verbindung **21** entsteht durch Addition von $\text{Me}_3\text{SiNHiPr}$ an **1a**^[19].

Diethylamin, Bis(trimethylsilyl)amin, *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin reagieren mit **1a** aus sterischen Gründen nicht. Dies ist die wesentliche Voraussetzung dafür, daß die Anionen dieser Amine erfolgreich zur Dehydrohalogenierung gemäß Gleichung (9) eingesetzt werden können.

Daß die Geschwindigkeit der Aminierung von **1a** stärker von sterischen Einflüssen als von der Basizität oder Nucleophilie der Amine diktiert wird, zeigt die quantitativ ermittelte Abstufung $\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{R} > \text{NHR}_2$. Im Vergleich mit Anilin (100% Umsatz in 30 min) reagiert Phenylphosphan langsam (50% Umsatz in 24 h)^[42], und zwar zu $\text{tmpB}(\text{PPh}_3)\text{-NH}_2\text{Bu}$ ^[42].

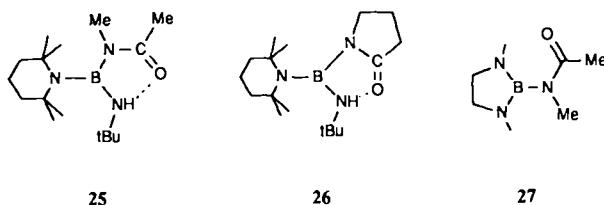
Alle Reaktionen von **1a** mit protonenaktiven Verbindungen verlaufen regiospezifisch, d. h. stets unter Protionierung des Iminostickstoffs. Mechanistisch könnte die Reaktion von **1a** mit Aminen mit einem nucleophilen Angriff des Stickstoffs am Bor-Zentrum beginnen. Da aber Pyridin $\delta^{(11)\text{B}}$ von **1a** praktisch nicht beeinflußt, ist dieser



Reaktionsweg wenig wahrscheinlich. Jedoch wird die latente Elektrophilie des Bor-Atoms von Amino-imino-boranen durch eine Protonierung des Iminostickstoffs erheblich gesteigert, die im Falle der Alkohole und Amine über eine Wasserstoffbrückenbindung induziert werden könnte. *Paetzold*⁹¹ schlägt hierfür einen cyclischen Übergangszustand **23** vor. Die Alternative **24** ist aber nicht auszuschließen.

4.2.3. Reaktionen mit Carbonsäureamiden

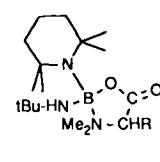
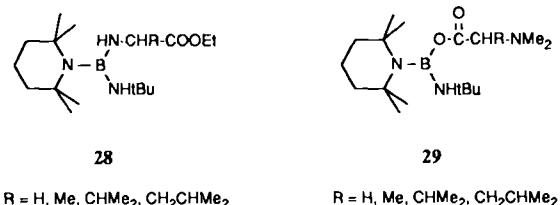
N-Methylacetamid reagiert mit **1a** quantitativ und rasch zum *N*-acylsubstituierten Triaminoboran **25**. Die Bildung des *O*-Isomers wird durch NMR-Spektren (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N) eindeutig ausgeschlossen^[44]. Analog verhält sich auch 2-Pyrrolidon als cyclisches Carbonsäureamid, das **26** liefert^[45]. Sowohl **25** als auch **26** entsprechen weitgehend dem von Meller et al.^[46] beschriebenen *N*-Methylacetamidoboran **27**.



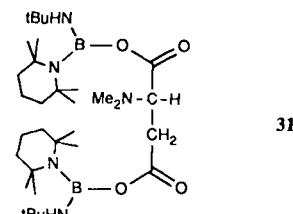
Die Frage, ob Acetamid in der Amid-Form oder als tau-
tomeres Imid mit **1a** reagiert, ist noch offen^[44]. Thermody-
namisch günstiger wäre zwar die Bildung der BO-Bin-
dung; offenbar diktiert aber die Säureamid-Mesomerie die
Reaktionsrichtung.

4.2.4. Reaktionen mit Aminosäuren und ihren Derivaten

1a eignet sich hervorragend zur Borierung von Aminosäuren unter milden Bedingungen^[47]. Damit unterscheidet es sich drastisch von den isoelektronischen Inaminen, die eine Kondensation der Aminosäuren bewirken^[12].



Aminosäureester verhalten sich gegenüber **1a** wie Amine: Es entstehen Triaminoborane des Typs **28** in Ausbeuten bis zu 85%. NMR-Spektren legen eine sterisch induzierte *anti*-Konformation der HNCH-Gruppierung nahe. *O*-borylierte Aminosäurederivate **29** erhält man aus *N,N*-Dimethylaminosäuren. ¹¹B-Kernresonanzdaten sprechen gegen einen Ringschluß zu **30**^[47]. Ferner wird keine Bildung von Boraten des Typs $[B(OCO-CHR-NMe_2)]^{\ominus}$ beobachtet - im Gegensatz zu der Reaktion von **1a** mit Carbonsäuren -, da die Verbindungen **29** in heterogener Reaktion entstehen, d. h. **1a** liegt stets im Überschuß vor. Zwischen den beiden Carbonsäurefunktionen der *N,N*-Dimethyl-L-asparaginsäure vermag **1a** nicht zu differenzieren: Als einziges Produkt entsteht **31**.



Nach diesen Befunden sollte **1a** sowohl mit der Amino- als auch der Carbonsäuregruppe von freien Aminosäuren reagieren. Tatsächlich konkurriert aber eine doppelte Borylierung zu **33** mit einer Amin-Abspaltung zu **34**, wie dem Reaktionsschema (13) zu entnehmen ist. Dabei dürfte das Monoborylierungsprodukt **32** die gemeinsame Zwischenstufe sein^[47].

Die Produktverteilung 33/34 wird durch den Raumanspruch der Organogruppe R gesteuert, wie die Daten der

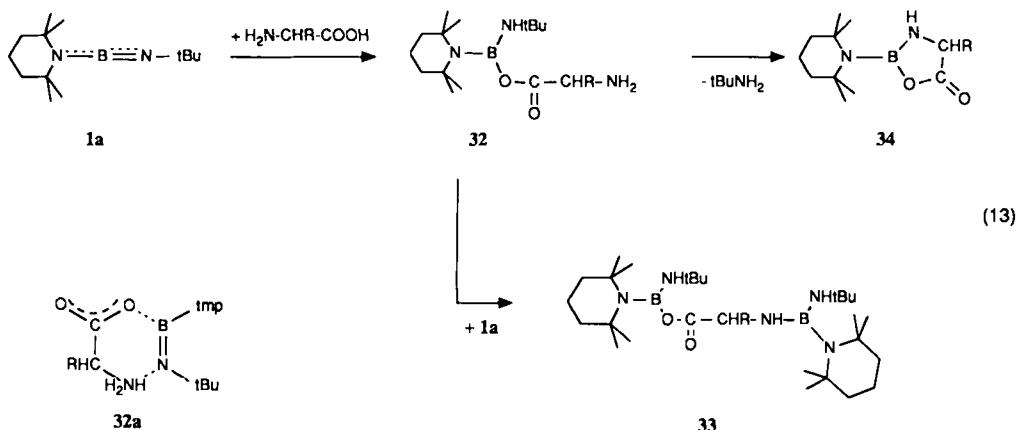


Tabelle 3. Produktverteilung [Mol-%] zwischen den borylierten Verbindungen 33 und 34 bei der Umsetzung von Aminosäuren mit 1a.

Aminosäure	33	34
Glycin	100	—
L-Alanin	50	50
L-Valin	20	80
L-Leucin	35	65
L-Isoleucin	5	95
L-Phenylalanin	20	80

Tabelle 3 zeigen. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Ergebnisse, die mit L-Leucin oder mit L-Isoleucin erhalten wurden.

Vermutlich bildet sich 32 aus der Zwitterionenform der Aminosäure über eine Protonierung des Iminostickstoffs von **1a**, wie dies Formel **32a** verdeutlicht. Carboxylat-Angriff auf das Bor führt zu **32**. Zunehmende Sperrigkeit des Substituenten an der Aminogruppe behindert den zweiten Borylierungsschritt zu **33**. Zum Zuge kommt dann die intramolekulare Kondensation zum Oxazaborolidinon-Derivat **34**, dessen nahezu planarer Fünfring an einem Beispiel röntgenographisch gesichert ist^[47].

4.3. Borierungsreaktionen

Lewis-acide Bor-Verbindungen gleichen in vielem protonenaktiven Verbindungen. So addieren Alkine nicht nur Halogenwasserstoffe^[12], sondern auch Boran-Derivate. Diese Borierung von Alkinen verläuft stereospezifisch und liefert *cis*-borylierte Alkene^[48]. Die im Vergleich mit der C=C-Bindung kleinere Rotationsbarriere der B=N-Bindung vereitelte bisher den Nachweis einer stereospezifischen Borierung der B≡N-Bindung, aber sie ermöglicht eine einfache Synthese neuer, auch *B*-funktionalisierter Diborylamine, wie *Paetzold*^[91] gezeigt hat. Im Falle von Amino-imino-boranen führt sie zu Diborylaminen, die isoelektronische Analoga des Butadiens sind – ein Formalismus, der strukturell allerdings nur bedingt gilt^[49].

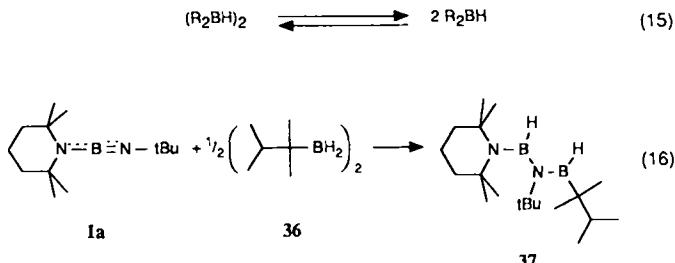
4.3.1. Hydroborierungsreaktionen

Die Verwendung von Diorganoboranen (in Form ihrer Dimere) statt Diboran ermöglicht eine bessere Kontrolle der Regiospezifität bei Umsetzungen mit ungesättigten CC-Systemen^[48]. Dieses Problem stellt sich bei Amino-im-

no-boranen nicht, da die Additionsrichtung und damit auch die Regiospezifität durch die Polarität der BN-Bindung vorgegeben werden. Die relative Inertheit der BC-Bindung ist Voraussetzung dafür, daß Diorganoborane (oder ihre Dimere) Amino-imino-borane **1** regiospezifisch nach Gleichung (14) hydroborieren. **1a** reagiert mit Dicyclohexyl- und Disiamylboran sowie 9-Borabicyclo[3.3.1]-nonan bei Raumtemperatur zu aminosubstituierten Diborylaminen vom Typ **35**^[50]. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der genannten Reihenfolge etwa im Verhältnis 1:12:48 zu. Dies ist insofern überraschend, als das sterisch am wenigsten belastete Diorganoboran, nämlich Dicyclohexylboran, am *langsamsten* reagiert.

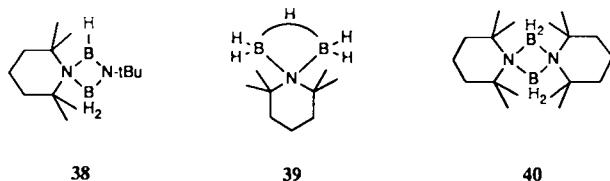


Zwanglos erklärt sich diese Reaktionsabstufung jedoch, wenn das Gleichgewicht (15) berücksichtigt wird und die Hydroborierungsgeschwindigkeit durch die Konzentration des im Gleichgewicht vorhandenen monomeren Diorganoborans diktiert wird. Je höher frequenter $v(BHB)$, desto stabiler ist die Hydridbrücke, desto geringer ist die Konzentration an Monomer im Gleichgewicht, und desto langsamer findet die Hydroborierung statt. Dies entspricht für die drei untersuchten dimeren Diorganoborane dem experimentellen Befund^[50]. Unter dieser Prämisse wird auch verständlich, daß Dithexyldiboran **36** das Amino-iminoboran **1a** nach Gleichung (16) nur sehr langsam zu **37** hydroboriert. Dabei wird nur ein Hydridwasserstoff je Thexylboran-Einheit zur Hydroborierung von **1a** genutzt^[50].



Im Gegensatz zu den genannten Beispielen beobachtet man ein komplexeres Reaktionsgeschehen bei der Hydroborierung von **1a** mit Diboran oder $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}^{[50,51]}$. Bei

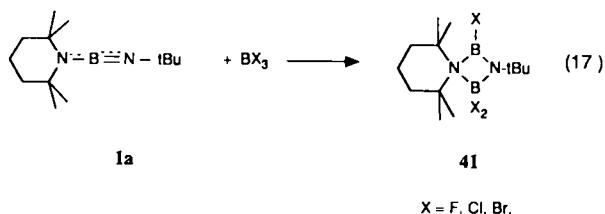
sorgfältiger Reaktionsführung fällt **38** als Hauptprodukt an: Die koordinativ ungesättigte N–BH₂-Gruppierung wird durch Koordination an das N-Atom der tmp-Gruppe abgesättigt. **38** ist thermisch jedoch nicht sonderlich stabil. So wird die tmpBH₂-Komponente durch „BH₃“ als μ -Aminodiboran-Derivat **39** abgefangen. Ferner entsteht **40** ne-



ben ($\text{HBN}(\text{Bu})_3$)^[14, 51]. Unter Verwendung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ lässt sich die Konzentration an freiem BH_3 soweit verringern, daß **38** zum Hauptprodukt (>80%) wird, d.h. das relativ geringe Angebot an schnell verfügbarem BH_3 unterdrückt Folge- und Nebenreaktionen^[50].

4.3.2. Halogenoborierungsreaktionen

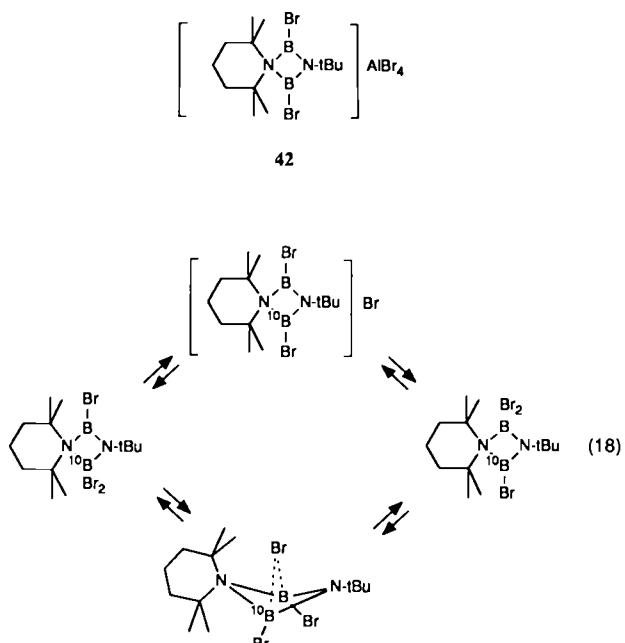
Die Bortrihalogenide $\text{BF}_3^{[14]}$, BCl_3 und $\text{BBr}_3^{[21]}$ halogenieren **1a** gemäß Gleichung (17) zu **41**. Anstelle von BBr_3 kann auch $\text{Br}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ eingesetzt werden^[50]. Die Bindung zwischen den beiden tetrakoordinierten Ringatomen



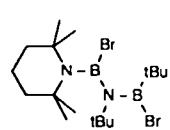
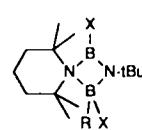
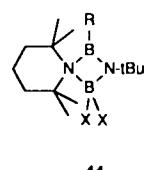
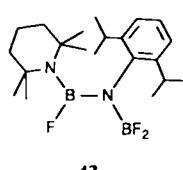
ist schwach, wie die lange BN-Bindung (172(1) pm) des Brom-Derivats^[21] belegt. Mit AlBr₃ läßt sich aus **41** (X = Br) ein Bromid-Ion zum Salz **42** abspalten. Daß nur ein einziges ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 36.8 ppm auftritt, zeigt Äquivalenz der beiden Bor-Atome an^[52]. Verwendet man zur Bromoborierung von **1a** ¹⁰BBr₃, dann ist die Intensität der beiden Bor-Signale von **41** (X = Br) sowohl im ¹¹B- als auch im ¹⁰B-NMR-Spektrum gleich. Dies entspricht einem Gleichgewichtssystem (18). Ob die Bromid-Wanderung dissoziativ oder über eine Bromid-Brücke unter Faltung des Vierrings erfolgt, ist noch nicht schlüssig entschieden. MNDO-Rechnungen begünstigen den intramolekularen Prozeß^[50].

Im Gegensatz zu **1a** liefert **1g** bei der Reaktion mit BF_3 ein Fluoroborierungsprodukt **43**, das in Lösung nur dreifach koordinierte Bor-Atome ($\delta^{(11)\text{B}} = 26.7, 18.7$) enthält^[44]. Dieses Ergebnis wird dann verständlich, wenn man einen *cis*-Angriff von BF_3 und eine sterisch bedingte hohe Rotationsbarriere um die zentrale BN-Bindung annimmt.

Aus **1a** und Methylbordibromid entsteht ausschließlich die Verbindung des Typs **44**^[52], unter anderem auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert^[14]. Im Gegensatz dazu liefern Phenylbordichlorid und -dibromid ein Isomerengemisch **44/45**^[51] (R = Ph, X = Cl, Br). Danach scheint die Organoborierung der Halogenoborierung den Rang abzulaufen. Der Einsatz von ¹⁰BMe₂ zeigt aber^[50], daß nur eine Halogenoborierung stattfindet, denn die Methyl-

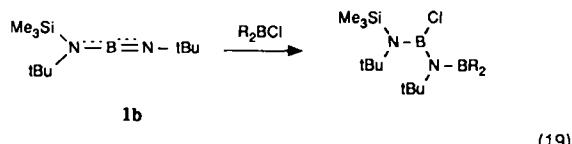


gruppe bleibt am ^{10}B -Atom gebunden. Somit muß ausgehend von **45** ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Br}$) ein Brom-Atom zu **44** wandern, das von der stärker aciden BBr_3 -Gruppierung festgehalten wird. Erst in siedendem Hexan wird auch die Methylgruppe beweglich. Daß im Fall $\text{R} = \text{Ph}$ und $\text{X} = \text{Cl}$ beide Isomere auftreten (im Verhältnis **44/45** = 3/1), geht darauf zurück, daß die PhBN_2 -Gruppe stärker aciden Charakter als die MeBN_2 -Gruppe hat. Bei PhBBr_2 dominiert das Isomer **45** ($\delta(^{11}\text{B}) = 31.0, 8.5$). Bei der Reaktion von $t\text{BuBBr}_2$ vereitelt die sperrige $t\text{Bu}$ -Gruppe eine intramolekulare Absättigung des Bromoborierungsprodukts **46** ($\delta(^{11}\text{B}) = 38.7, 26.0$)^[50].

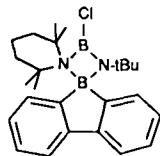
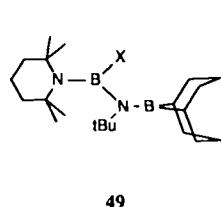
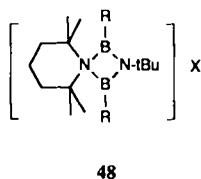


Iminoborane $R-B\equiv N-R$ werden von Dialkylborchloriden R_2BCl ($R' = iPr, Bu, tBu$) zu den Diborylaminen $R_2B-NR-BR(Cl)$ chloroboriert^[9]. Die Aminogruppe der Amino-imino-borane öffnet jedoch einen zusätzlichen Reaktionskanal. Gemäß Gleichung (19) resultiert für **1b** in der Kälte das erwartete Chloroborierungsprodukt, das aber leicht unter Me_3SiCl -Abspaltung zerfällt, wobei ein auch röntgenographisch gesichertes Diazaboretidin **47** als Endprodukt anfällt^[15].

Im Gegensatz hierzu bilden sich Salze des Typs 48 bei der Einwirkung von Diorganoborhalogeniden auf 1a. In Lösung steht 48 ($R = Et, X = Cl$) im Gleichgewicht



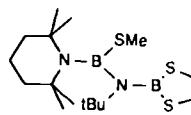
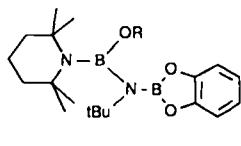
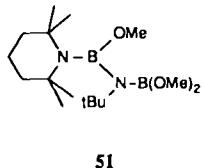
mit dem „einfachen“ Chloroborierungsprodukt $\text{tmp-BCl-N}(\text{iBu})-\text{BEt}_2^{[50]}$. Übernimmt man die Argumentation von *Eisch* et al.^[53], abgeleitet aus Ergebnissen der Borierung von Acetylenen, dann sind die Chloroborierungsprodukte der Amino-imino-borane die kinetisch kontrollierten Reaktionsprodukte, die Organoborierungsprodukte (oder ihre cyclischen Folgeprodukte **48**) dagegen die thermodynamisch kontrollierten Reaktionsprodukte.



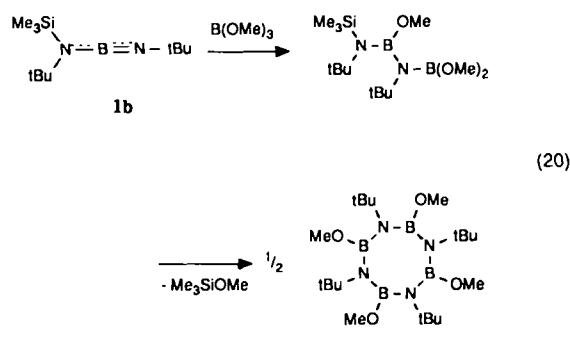
Unterdrückt man die Wanderung von Organogruppen aus Diorganoborhalogeniden durch Einbinden des Bors in ein Ringsystem, dann entstehen z. B. aus **1a** und 9-Borabi-cyclo[3.3.1]non-9-ylchlorid, -bromid und -triflat die Diborylamine **49**, während man mit 9-Chlor-9-borafluoren die Spiroverbindung **50** erhält^[50], da der Austausch von Kohlenstoff gegen Bor in einem planaren Fünfring aciditätserhöhend wirkt.

4.3.3. Alkoxy- und Alkylthioborierungsreaktionen

Borsäuremethylester $B(OMe)_3$ reagiert mit **1a** problemlos zum Methoxyborierungsprodukt **51**; dabei wird nur eine Methoxy-Gruppe übertragen. Verbindung **51** lässt



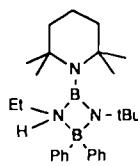
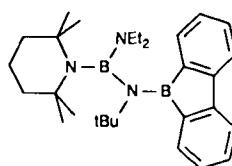
sich unzersetzt destillieren. $B(OPh)_3$ verhält sich analog. 2-Methoxy- und 2-Butoxy-1,3,2-benzodioxaborol alkoxyborieren **1a** spezifisch zu **52**, und 2-Methylthio-1,3,2-di-thioborolan reagiert ebenfalls regiospezifisch zu **53**^[50].



Interessanter ist das Verhalten von $B(OMe)_3$ gegenüber **1b**: Der bei $-40^\circ C$ glatten Methoxyborierung nach Gleichung (20) folgt bei $140^\circ C$ eine Me_3SiOMe -Abspaltung, die anstelle eines Diazadiboretidins dessen Dimer, das kristalline Tetrazatetraborocan **54**, zugänglich macht^[20].

4.3.4. Aminoborierungsreaktionen

Tris(dimethylamino)boran setzt sich mit **1a** auch unter Rückflußbedingungen nicht um; dieses Boran-Derivat ist für einen Angriff auf den Iminostickstoff aus elektronischen und sterischen Gründen nicht mehr geeignet. Gleichermaßen gilt auch für $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ und Ph_2BNEt_2 . Hingegen reagiert 9-Diethylamino-9-borafluoren mit **1a** unter Ami-noborierung zu **55**, da die planare 9-Borafluorenyl-

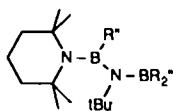


Gruppe geringere Raumansprüche als Ph_2B -Gruppen stellt. Daß die sterischen Bedürfnisse zusätzlich zur Lewis-Acidität, mit der sie naturgemäß gekoppelt sind, für eine erfolgreiche Aminoborierung maßgeblich sind, zeigt die glatte Reaktion von **1a** mit $\text{Ph}_2\text{B}-\text{NHEt}$ zu **56**, dessen Struktur röntgenographisch sichergestellt ist^[50]. Somit sind die Aminoborane gegenüber den Amino-imino-boranen **1** offenbar reaktiver als gegenüber den Iminoboranen $\text{R}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{R}$ ^[19], denn letztere werden erst von den stärkeren Säuren Hydroxylaminoboranen $\text{R}_2'\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ aminoboriert^[9, 54].

4.3.5. Organoborierungsreaktionen

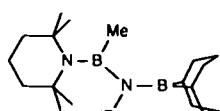
Während die Organoborierung von Iminoboranen $R-B\equiv N-R'$ mit Trialkylboranen BR_3' zu Pentaorganodiborylaminen $RR''B-NR'-BR_2'$ führt^[9], reagieren Aminoimino-borane wie **1a** mit Triorganoborananen zu aminosub-

stituierten Diborylaminen des Typs **57**. Die Geschwindigkeit der Organoborierung wird vor allem durch den Raumanspruch der Organogruppen R'' gesteuert: Die relativen Geschwindigkeiten für $R'' = \text{Me, Ph, Bu, iPr}$ stehen etwa im Verhältnis 1:16:24:336^[50].



57

$R = \text{Me, Bu, iPr, Ph}$

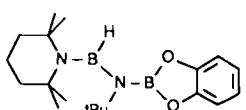


58

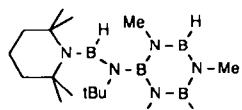
Die Organoborierung von **1a** mit 9-Methyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan liefert ausschließlich das Methylborierungsprodukt **58**, d.h. die Insertion von **1a** in eine Ring-BC-Bindung unterbleibt. **1b, c** lassen sich mit BET , leicht analog umsetzen^[15, 17].

4.3.6. Konkurrierende Borierungsreaktionen

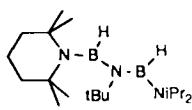
Eine borständige Organogruppe R wie in RBX_2 oder R_2BX ist aufgrund der Reaktivität der BC-Bindung von Organoboranen gegenüber Iminoboranen nicht inert. In den meisten Fällen schiebt sich das Iminoboran allerdings in die stärker polare BX-Bindung ein^[55]. Durch Untersuchung von Borierungsreaktionen mit gemischt substituierten Boranen RBX_2 bzw. YBX_2 erhält man nützliche Informationen über die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Substituenten R und X bzw. Y und X .



59



60

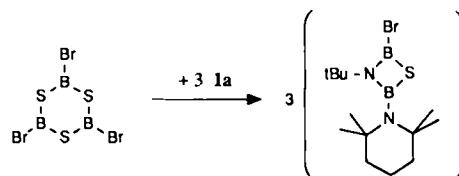


61

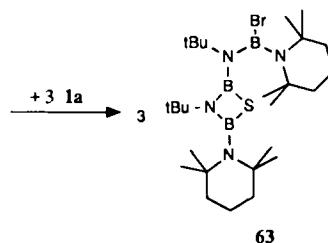
Benzodioxaborol dient als selektives Hydroborierungsagens; es hydroboriert **1a** spezifisch zu **59**^[51]. Gleichtes trifft auch für Bis(dimethylamino)boran, 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin sowie für 1,3,5-Trimethylborazin zu, das mit **1a** zu **60** führt^[50]. Von den drei genannten BN-Verbindungen reagiert $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ am langsamsten, während die beiden anderen bereits bei Raumtemperatur **1a** hydroborieren. Damit wird der Einfluß der Acidität des Borans auf die Reaktionsgeschwindigkeit unterstrichen.

Exotherm entsteht **61** aus **1a** und monomerem $i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$ ^[20]. Das Amino-imino-boran **1a** wird dabei regiospezifisch hydroboriert; **1a** ist somit viel reaktiver als Alkine, die sich nur bei erhöhter Temperatur und unter Druck mit der BH-Bindung von Alkoxy- oder Aminoboranen umsetzen^[57]. Für die Wanderungstendenz gilt somit $\text{H} > \text{OR} > \text{NR}_2$.

Diethoxyborchlorid reagiert bereits bei -50°C mit **1a** zu einem Isomerengemisch aus dem Ethoxy- und dem Chloroborierungsprodukt^[50]. Zu einer spezifischen Chloroborierung führt jedoch die Umsetzung mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol^[50]. 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan reagiert mit **1a** trotz der labilen BS-Bindung nur unter Chloroborierung^[50]. Von diesem einfachen Reaktionsschema weicht die Einwirkung von Tribromborathiin **62** ab: Mit **1a** resultiert das 1,3,2,4-Thiazadiboretidin-Derivat **63**, dessen Bildung man sich über das in Gleichung (21) formulierte Zwischenprodukt vorstellen kann, das **1a** zu **63** bromobiortiert^[58].

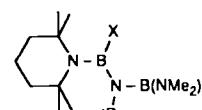


(21)



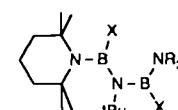
63

Diaminoborhalogenide und Aminobordihalogenide setzen sich mit **1a** nur unter Halogenoborierung um, d.h. es entstehen die Verbindungstypen **64** und **65** mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ und 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (nicht abgebildet)^[50] bzw. $\text{Me}_2\text{N}BCl_2$, $\text{Me}_2\text{N}BBr_2$, $\text{Et}_2\text{N}BCl_2$ ^[50], $\text{Et}_2\text{N}BBr_2$ ^[58], $i\text{Pr}_2\text{N}BCl_2$ ^[50], $i\text{Pr}_2\text{N}BBr_2$ ^[58] und $\text{tmp}BCl_2$ ^[18]. $\text{tmp}BF_2$ reagiert nicht mehr unter Fluoroborierung von **1a**^[50]. Ist die R_2N -Gruppe klein ($\text{R}_2\text{N} = \text{Me}_2\text{N}$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$), dann liegt in Lösung neben **65** noch **66**^[50] vor. Der Strukturtyp **66** dürfte im festen Zustand auch bei den Verbindungen dominieren, die in Lösung dem Typ **65** angehören.



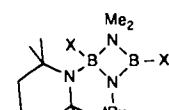
64

$\text{X} = \text{Cl, Br}$



65

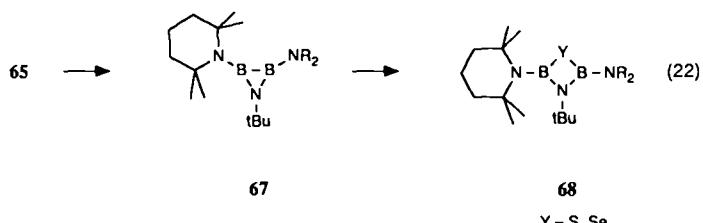
$\text{R}_2\text{N} = \text{Et}_2\text{N, iPr}_2\text{N, tmp}$



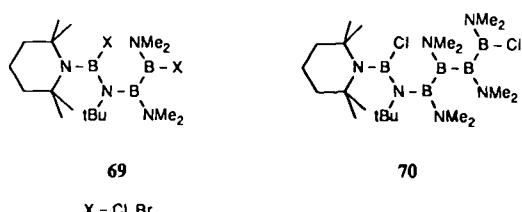
66

Die Halogenoborierungsprodukte **65** lassen sich mit Alkalimetallen zu Azadiboriridinen **67** enthalogenieren^[58-60], die sich leicht unter oxidativer Ringerweiterung^[58] mit

Schwefel oder Selen zu **68** umsetzen, wie die Reaktionsfolge (22) zeigt.



Von den beiden Bor-Halogen-Einheiten in Dichlor- und Dibrombis(dimethylamino)diboran $B_2(NMe_2)X_2$ wird nur eine zur Halogenoborierung von **1a** verwendet. Beide Produkte **69** zeigen keine Anzeichen einer intramolekularen BN-Koordination. Dies trifft auch für das Chloroborierungsprodukt **70** zu, das auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert ist^[58].



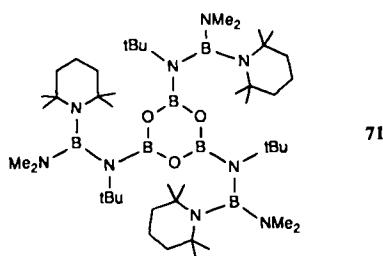
Die Chloraborierungsgeschwindigkeit fällt mit steigender sterischer Abschirmung der *B*-Halogen-Gruppe: Es gilt

$$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2 < \text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2 \quad \text{und}$$

$$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2 < \text{B}_4(\text{NMe}_2)_4\text{X}_2, (\text{X} = \text{Br}, \text{Cl})^{[58]}.$$

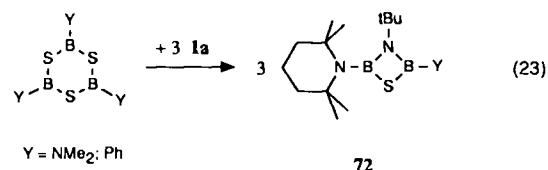
*t*Bu(Me₂N)BB(NMe₂)Cl ist gegenüber **1a** bereits inert.

Die Instabilität einfacher Alkoxy-amino-borane und Alkylthio-amino-borane lässt eine Bestimmung der relativen Wanderungstendenz der RO/R₂N- bzw. RS/R₂N-Gruppen nicht zu. Um sie zu ermitteln, ist man daher auf die Untersuchung stabiler Ringsysteme angewiesen. 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxa- bzw. -dithiaborolan wirken gegenüber **1a** als spezifische Aminoborierungsreagentien^[50]; von beiden Verbindungen setzt sich die stärker acide und stärker elektrophile Schwefelverbindung wesentlich schneller um.

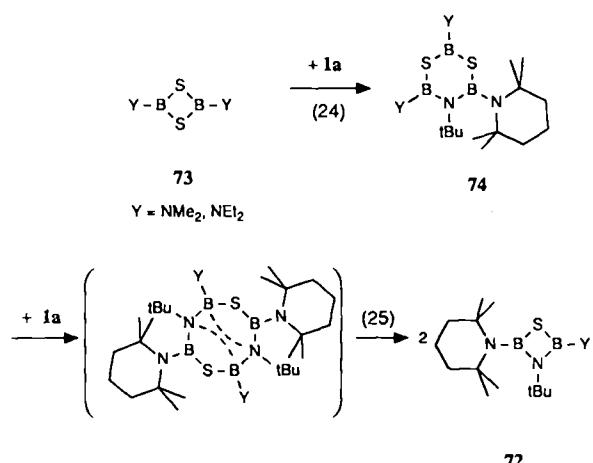


Tris(dimethylamino)boroxin erweist sich ebenfalls als Aminoborierungsagens; unabhängig vom Molverhältnis erhält man mit **1a** das Boroxin-Derivat **71**^[19]. Tris(dimethylamino)borthiin wird von **1a** nicht an den BN-Bindungen, sondern an den Ring-BS-Bindungen angegriffen: un-

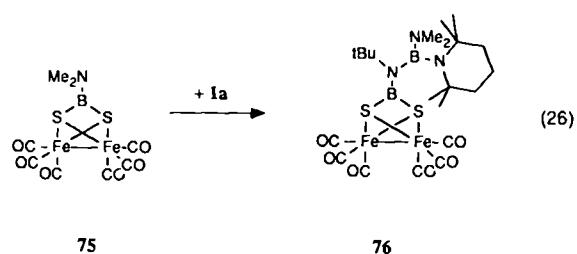
ter Ringabbau entsteht nach Gleichung (23) das Thiazadiboretidin 72, d. h. der sechsgliedrige Borthiin-Ring wird



unter Herausbrechen von X-B=S-Bruchstücken abgebaut. Der genaue Verlauf dieses Borthiinabbaus ist noch unbekannt. Möglicherweise schiebt sich **1a** in das Borthiin unter Ringerweiterung zum Achtring ein, aus dem sich **72** unter Bildung von **73** abspaltet. **73** reagiert mit **1a** unter Thoriborierung zu **74^[58]**, dessen Weiterreaktion zu **72** in Gleichung (25) skizziert ist. Es muß aber auch berücksichtigt werden, daß sich **1a** gemäß Gleichung (26) in die BN-Bindung der Cluster-Verbindung **75** zu **76** einschiebt^[58]:



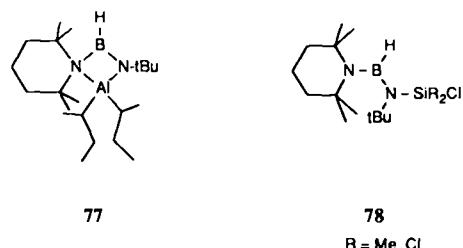
daraus geht hervor, daß in diesem Fall die BN-Bindung reaktiver als die BS-Bindung ist. Aufgrund des Sulfonium-Charakters seiner S-Atome verhält sich **75** anders als das Aminoborthiin (R_2NBS)₃. Während somit bei Aminoboroxinen die exocyclische BN-Bindung reaktiver als die Ring-BO-Bindung ist, trifft dies für Systeme mit exocyclischer BN- und endocyclischer BS-Bindung nicht allgemein zu.



Als Regel gilt jedoch, daß die BO-, BS- und BN-Bindungen von 1,3,2-Dioxaborolanen, 1,3,2-Dithiaborolanen und 1,3,2-Diazaborolidinen gegenüber dem Angriff von **1a** inert sind, denn sowohl die 2-Methyl- als auch die 2-Phenyl-Derivate setzen sich ausschließlich unter Organoborierung von **1a** um^[50]. Somit wird die Einschiebung der B≡N-Einheit in BY-Ringbindungen zu Siebenringssystemen nicht realisiert.

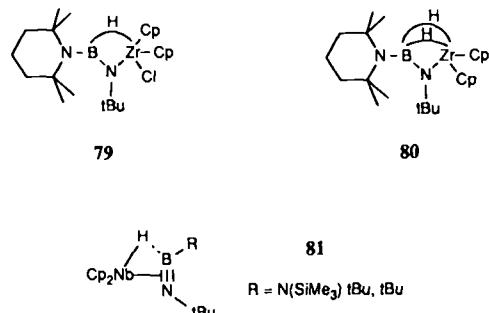
4.4. Hydrometallierungen

Die Hydroborierung ist ein Spezialfall der Hydrometallierung^[61]. Da Alkene und Alkine von Diisobutylalan sehr leicht hydroaluminiert werden, ist verständlich, daß sich auch die $B\equiv N$ -Einheit des Amino-imino-borans **1a** auf diesem Weg reduzieren läßt. Regiospezifisch bildet sich das ölige Produkt **77** mit tetrakoordiniertem Al-Atom ($\delta^{27}\text{Al} = 109$)^[50].



Während die Hydrosilylierung von Alkenen oder Alkinen meist eines Katalysators bedarf, erfordert die Hydrosilylierung von **1a** lediglich ein hinreichend acides Si-Zentrum. Me_3SiH lagert sich weder in Gegenwart von Radikalstartern noch von Hydrosilylierungskatalysatoren an **1a** an. Mit Me_3SiHCl und SiHCl_3 , entsteht **78** jedoch bereits bei Raumtemperatur auch ohne Katalysator. Die mögliche Chlorosilylierung (siehe Abschnitt 4.5.2), die in Konkurrenz zur Hydrosilylierung treten könnte, setzt sich nicht durch. Die Chlorosilylierung ist um etwa 55 kJ mol^{-1} günstiger als die Hydrosilylierung^[36]; auch statistisch gesehen sollte zumindest bei der Reaktion von SiHCl_3 mit **1a** die Chlorosilylierung dominieren. Da starke Lewis-Acidität des Silans Voraussetzung für den Reaktionserfolg ist, dürfte die Wasserstoffübertragung anionisch erfolgen. Die bessere Polarisierbarkeit des Wasserstoffs läßt unter dieser Voraussetzung verstehen, daß die Bildung von **78** der kinetischen Produktkontrolle unterliegt. Demzufolge müßte die Hydrometallierung von Amino-imino-boranen umso leichter stattfinden, je polarer die Wasserstoff-Metall-Bindung ist. Me_3GeH reagiert mit **1a** zwar noch nicht, wohl aber liefern Me_3SnH und Bu_3SnH die der Verbindung **78** entsprechenden Hydrostannierungsprodukte (mit SnR_3 statt SiR_2Cl), thermisch labile Flüssigkeiten, die bei der Destillation dehydrostannieren.

Auch von den Übergangsmetallhydiden Cp_2TiH ^[36], Cp_2ZrH_2 und Cp_2ZrHCl ^[51] wird **1a** hydrometalliert. **79** liegt laut Röntgenstrukturanalyse als hydridverbrückte Spezies vor; spektroskopische Daten ($^{11}\text{B-NMR}$, IR) belegen eine doppelte Hydridbrücke für **80**. Die Hydridbrücke in **79** ist insofern exzeptionell, als an ihr ein dreifach ko-



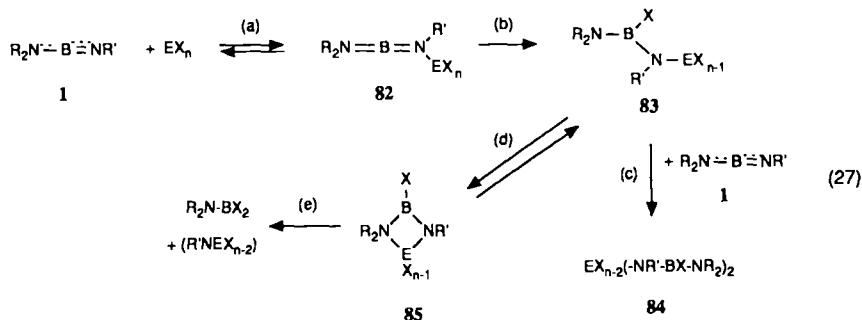
diniertes Bor-Atom beteiligt ist. In den Verbindungen **81**, die bei der Umsetzung von Cp_2NbH_3 mit **1b** bzw. $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ unter H_2 -Verlust entstehen, ist die Hydridbrücke erst sehr schwach ausgebildet ($d(\text{B}-\text{H}) = 137(3) \text{ pm}$). Das Bemerkenswerte an **81** ist die side-on-Koordination des Iminoborans^[62].

4.5. Halogenometallierung

Kovalente Elementhalogenide EX_n reagieren ebenfalls mit Amino-imino-boranen **1**. In Abhängigkeit von Lewis-Acidität, Polarität der Element-Halogen-Bindung, Raumanspruch des Amino-imino-boran-Fragments und des Halogens sowie der Lewis-Acidität der entstehenden $\text{N}-\text{EX}_{n-1}$ -Gruppe bleibt Reaktion (27) auf einer der Stufen **82-85** stehen^[63]. Als Modellverbindungen für diese Reaktionen dienten vor allem **1a** und **1g**.

4.5.1. Adduktbildung und Gleichgewichtslage

Die Lewis-Acidität des angreifenden Elementhalogenids bestimmt die Lage des Gleichgewichts (27a). Me_3SiCl , Me_3SiBr ^[14], Ph_3SiCl ^[19], Me_3GeCl , Me_2GeBr_2 ^[36], Me_3SnCl , Me_3SnBr ^[14], Cp_2TiCl_3 , Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 und $\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$ ^[36] reagieren mit **1a** nicht. Analog wird **1g** nicht von Me_3SiCl , Me_3SiBr , Me_3SiN_3 , Me_3SiCN , EtSiCl_3 ^[19], HgBr_2 , HgI_2 , CuCl , RhCl_3 , VCl_3 und MnCl_2 ^[64] angegriffen. Wie **1a** lagert **1g** aber AlCl_3 , AlBr_3 , GaCl_3 ^[64], AsI_3 , SbI_3 und BiCl_3 ^[65] zu Verbindungen vom Typ **82** an. Dieser Typ entsteht auch bei der Einwirkung von **1a** auf SnCl_2 , Me_2SnCl_2 , Me_2SnBr_2 , SnBr_4 ^[36], AsI_3 , SbBr_3 , SbI_3 , BiCl_3 ^[65], TiBr_4 , ZrCl_4 und $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{PhCN}$ ^[36]. Die Lewis-Säuren SnCl_2 , Me_2SnCl_2 und Me_2SnBr_2 sind an **1a** nur locker koordiniert, erkennbar an einem Lösungsgleichgewicht (27a), das man an einer Intensitätsabnahme der charakteristischen IR-Bande von **1a** um 1990 cm^{-1} oder durch Molekülebestimmung nachweisen kann. Danach ist **1a** · Me_2SnCl_2



in Benzol bei 0°C in 0.001 M Lösung zu 61% dissoziiert. **1a** · Me_2SnBr_2 liegt in Toluol bei -78°C nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als stabiles Addukt vom Typ **82** vor, wobei die Kopplungskonstante $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ von 81 Hz fünfbindiges Sn anzeigt^[66]. Bei 57°C ist der Komplex jedoch vollständig in die Komponenten dissoziiert.

1g ist sterisch anspruchsvoller als **1a**; nur so ist erklärbar, daß **1g** mit HgI_2 und $HgBr_2$ im Gegensatz zu **1a** nicht reagiert, desgleichen auch nicht mit TiI_4 oder $TiCl_4$ ^[44].

4.5.2. Insertionsreaktionen

Bei weniger polaren kovalenten Elementhalogeniden dominiert die Halogenometallierung zu **83**. Den borylaminino-substituierten Elementhalogeniden **83**, die dabei in meist übersichtlicher Weise entstehen und die auf anderem Wege nicht einfach zu gewinnen sind, kommt ein erhebliches Potential für Heterocyclen-Synthesen zu.

Borylamino-substituierte Silane vom Typ **83** resultieren aus **1a** mit SiF_4 , SiCl_4 , MeSiCl_3 ^[36], Me_2SiCl_2 , EtSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , Ph_2SiCl_2 , Si_2Cl_6 ^[19] und SiBr_4 ^[36]. Doppelte Einschiebung von **1a** zum Verbindungstyp **84** ist nur bei SiF_4 möglich^[36]. Si_2Cl_6 reagiert zwar mit **1a** ebenfalls im Molverhältnis 1:2, doch wird dabei lediglich die zweite SiCl_3 -Gruppe von **1a** angegriffen.

Auch **1g** wird halogenosilyliert. Insertionen zu Verbindungen vom Typ **83** finden mit SiCl_4 , SiBr_4 , PhSiCl_3 , Ph_2SiCl_2 und Si_2Cl_6 statt^[50, 64]; eine doppelte Insertion in die SiCl -Bindungen dieser Chlorsilane lässt sich mit **1g** nicht erzwingen.

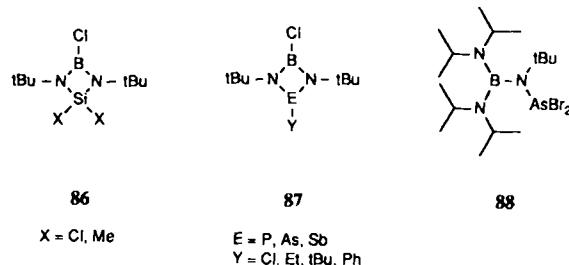
Die Struktur des Insertionsprodukts $1g \cdot Ph_2SiCl_2$ ist röntgenographisch gesichert; in Lösung zerfällt die Verbindung teilweise unter Abspaltung von Ph_2SiCl_2 und Rückbildung von $1g^{119}$. Dies ist die bisher bei niedrigster Temperatur ablaufende Chlorsilan-Abspaltung. Wenn es gelänge, diese Verbindung und ähnliche Ausgangsstoffe auf einem anderen Syntheseweg in hoher Ausbeute zugänglich zu machen, stünden hervorragende Amino-imino-boran-Quellen zur Verfügung.

Chlorosilylieren lassen sich auch **1c** mit Me_2SiCl_2 und EtMeSiCl_2 sowie **1b** mit SiCl_4 und Me_2SiCl_2 . Die Produkte der beiden letztgenannten Reaktionen spalten in Chloroform Me_3SiCl ab und kondensieren zu den Diazasilabor- etidinen **86**^[67].

Eine Halogenogermylie rung bzw. -stannylie rung von **1a** und **1g** zu Verbindungen **83** erreicht man mit GeCl_4 bzw. MeSnCl_3 ^[36, 64]; gleiches gilt für **1b** und GeCl_4 , Me_2GeCl_2 und SnCl_4 . Die Produkte sind im Gegensatz zu den Chlorsilylierungsprodukten in CHCl_3 stabil, zersetzen sich aber beim Erhitzen^[67].

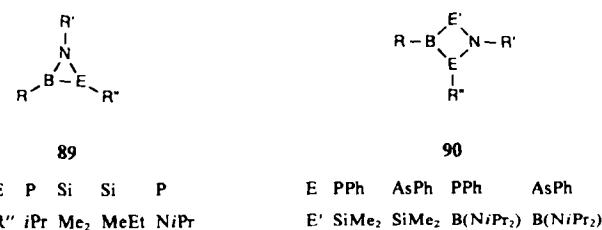
Borylamino-substituierte Phosphor(III)-, Arsen(III)-, Antimon(III)- sowie Schwefelhalogenide entstehen bei der Umsetzung von **1a**, **b**, **g** mit PCl_3 , PBr_3 , AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , SbF_3 , SbCl_3 , SCl_2 und S_2Cl_2 ^[41, 65, 67]. Von diesen zerfällt tmpBF-NtBu-AsF_2 bereits bei Raumtemperatur nach Gleichung (27e) in tmpBF_2 und das Diazadiarsetidin ($t\text{BuNAsF}_2$)^[65]. Obgleich die Strukturen der Insertionsprodukte vom Typ **83** in Lösung aufgrund ihrer NMR-Spektren eindeutig charakterisierbar sind, dürften zumindest einige im festen Zustand eher den Verbindungstyp **85** repräsentieren. Beleg hierfür sind die Röntgenstrukturdaten von tmpBCl-NtBu-ECl_2 ($E = \text{As, Sb}$)^[65]. Der koordinativen

EN-Bindung kommt bei der Antimon-Verbindung größeres Gewicht zu, weil Antimon ein stärkerer Acceptor ist.



Das bei -30°C aus **1b** und AsCl_3 erhaltene Produkt vom Typ **83** ist bei Raumtemperatur instabil und zersetzt sich unter Me_3SiCl -Abspaltung^[67]. Setzt man **1b** mit PCl_3 , AsCl_3 oder SbCl_3 in CHCl_3 um, dann erhält man anstelle von Verbindungen des Typs **83** sofort die viergliedrigen Heterocyclen **87**^[67].

Die chemospezifische Einschiebung der $B=N$ -Einheit von **1a**, **c**, **g** in die Element-Halogen-Bindung von $MePCl_2$ ^[44, 67], iPr_2PCl ^[20, 68], $PhPCl_2$ ^[44], $MeAsBr_2$ ^[67] und $tBuAsCl_2$ ^[44] zu Diaminoboranen **83** ist aufgrund der geringen chemischen Reaktivität der Element-Kohlenstoff-Bindungen verständlich. Diese Chemoselektivität bleibt erstaunlicherweise bei Umsetzungen von **1a**, **g** mit $(MeO)_2PCl$ sowie 2-Fluor-1,3,2-benzodioxaarsol und -stibol erhalten^[44]. Während die Produkte der Reaktion von **1a** mit Me_2NPCl_2 unaufgeklärt sind^[44], findet bei der Einwirkung von iPr_2NAsCl_2 auf **1c** nur eine Chloroarsylie rung statt. Analoges gilt für die Umsetzung von iPr_2NAsBr_2 , jedoch lagert sich das primäre Insertionsprodukt zu **88** um^[67]. $EtPCl_2$, $tBuPCl_2$, $PhPCl_2$ und Et_2NPCl_2 liefern mit **1b** keine abfangbaren Chlorophosphorylie rungsprodukte, sondern direkt die entsprechenden Heterocyclen **87**^[67].

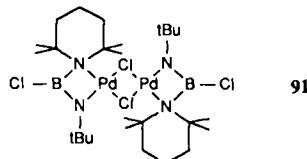


Viele der hier erwähnten Insertionsprodukte **83** können zu den dreigliedrigen Heterocyclen **89** enthalogeniert oder über nucleophile Substitutionsreaktionen in viergliedrige Heterocyclen **90** überführt werden und sind von diesem Standpunkt aus wertvolle Synthone^[67, 68].

4.5.3. Intramolekulare Stabilisierung

Eine Halogenotitanierung der B≡N-Einheit von **1g** beobachtet man mit $TiCl_4$, $TiBr_4$ und Me_2NTiCl_3 ^[19]; TiF_4 reagiert sehr langsam in siedendem Hexan über die Stufe **83** hinaus unter Abspaltung von $tmpBF_2$ ^[19, 64]. Im Gegensatz dazu stabilisiert sich das Insertionsprodukt von $TiCl_4$ in **1a** als Verbindung vom Typ **85**. Gleiches gilt für die Produkte der Umsetzung von **1a** mit $SnCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, sowie $PdCl_2 \cdot 2PhCN$ ^[36].

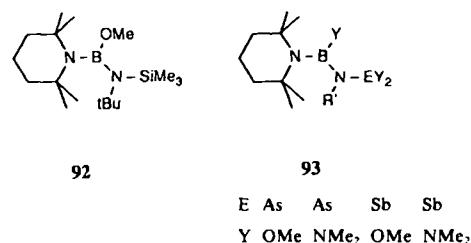
¹³C-NMR-Spektren von Verbindungen des Typs **85** zeichnen sich durch eine erhebliche Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = 10-20$ ppm) der an den Stickstoff der tmp-Gruppe gebundenen C-Atome aus. Bei Sn-Verbindungen liegt das ¹¹⁹Sn-Resonanzsignal im Bereich des fünffach koordinierten Zinns^[66]. Schließlich belegt diesen Bindungsmodus auch die Röntgenstrukturanalyse des zentrosymmetrischen Insertionsprodukts **91**^[36, 63].



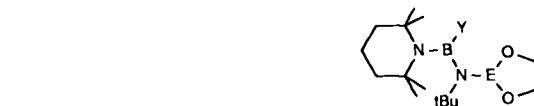
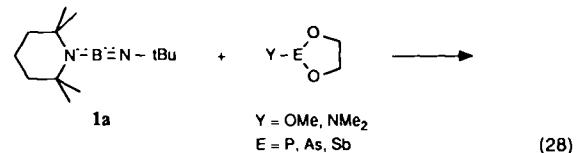
Diese intramolekulare Stabilisierung erfordert acide Metallzentren und wenig sperrige Substituenten, wie sie Chloride und das Amino-imino-boran **1a** zur Verfügung stellen. Es ist verständlich, daß sich der Verbindungstyp **85** bei der Umsetzung von Silicium-, Phosphor- und Arsenhalogeniden mit Iminoboranen $R-B\equiv N-R'$ nicht bilden kann – Reaktionen, über die kürzlich Paetzold et al. ausführlich berichteten^[67].

4.6. Aminometallierungen und Alkoxyimetallierungen

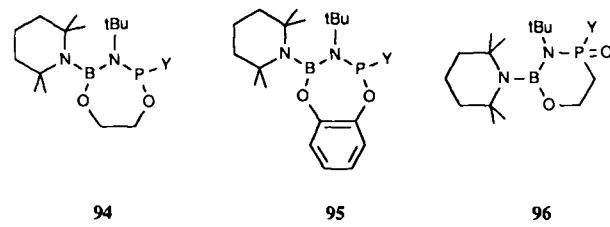
In der Reihe E-Hal, E-OR, E-NR₂ nimmt der Acceptorcharakter des Zentralatoms wegen der geringer werdenden Polarität der Bindung sowie der besser werdenden sterischen Abschirmung ab. Deshalb sollte die Insertion z. B. von **1a** in die Element-Stickstoff-Bindung eines kovalenten Amids schwieriger als die Insertion in eine Element-Halogen-Bindung sein. Da außer Me₃SiI die Trimethylsilylhalogenide mit **1a** nicht reagieren, überrascht es, daß sich Me₃SiOMe bereits bei Raumtemperatur bereitwillig mit **1a** zu **92** umsetzt. Es ist denkbar, daß die im Vergleich zu Halogen größere Nucleophilie der MeO-Gruppe hier eine Rolle spielt^[19].



P(OMe)₃, P(NMe₂)₃ sowie Sb(SMe)₃ reagieren mit **1a** nicht, wohl aber As(OMe)₃, Sb(OMe)₃, As(NMe₂)₃ und Sb(NMe₂)₃^[44]. Erhalten werden borylierte Amide **93** des Arsens und Antimons. **1g** verhält sich analog, jedoch gelingt in diesem Fall auch noch eine Aminoarsylierung mit As(NMe₂)₃^[44]. Die größere Elektrophilie des Phosphors, Arsens und Antimons in 1,3,2-Dioxaphospholans-, -arsolan- bzw. -stibolan-Derivaten ermöglicht Reaktionen nach Gleichung (28). Gleicher gilt für die entsprechenden Benzodioxa-Verbindungen. Stets wird die exocyclische Bindung gebrochen. Beim 2-Halogen- und 2-Methyl-Derivat des Dioxaphospholans und des Benzodioxaphosphols ist jedoch die Ring-PO-Bindung reaktiver, so daß Ringerwei-

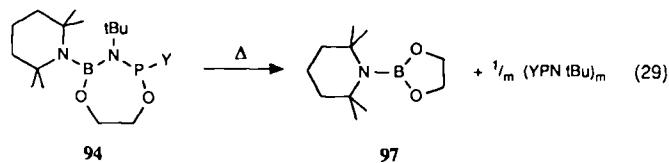


terung zu den Siebenringen **94** bzw. **95** stattfindet^[44]. Arbuzov-Umlagerungen zu **96** beobachtet man beim Erhitzen oder in Gegenwart von Carbenium-Ionen nicht^[44]; viel-



Y = Me, F, Cl, Br

mehr läuft dieser die Ringkontraktion zum 1,3,2-Dioxaborolan **97** nach Gleichung (29) den Rang ab^[44].



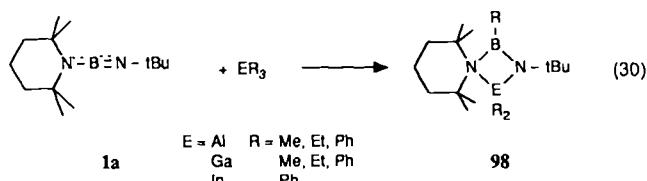
Bei Umsetzungen von 2-Chlor-1,3,2-benzodioxarsol und -stibol mit **1a** erhält man nur mehr **97** mit anelliertem Benzolring neben AsN- und SbN-Heterocyclen^[44]. Die Bildung der Benzodioxaborole erklärt sich zwangsläufig durch intramolekulare Ringverengung der Siebenringe vom Typ **95**. – Von Me₃SnNET₂ wird **1a** aminostannyliert^[20].

4.7. Azidierungsreaktionen

Borylazide R₂BN₃ und Trimethylsilylazid reagieren mit Iminoboranen R-B≡N-R' unter Azidierung des Bors; als Nebenprodukt fällt ein [2+3]-Cycloaddukt an^[69]. Letzteres wird bei der Umsetzung von Bu₂BN₃ oder Me₃SiN₃ mit **1b**^[15] oder von Me₃SiN₃ mit **1a** oder **1g** nicht gebildet^[19, 36].

4.8. Organometallierungen

Der Organoborierung von Amino-imino-boranen zur Seite zu stellen sind die Organoaluminierung, -gallierung und -indierung gemäß Gleichung (30). Diese Reaktionen



gelingen in Hexan sowohl mit den assoziierten Verbindungen (ER_3)_n als auch mit dem Etheraddukt $AlEt_3 \cdot OEt_2$ ^[50]. Eine Säure-Base-Adduktstufe, deren Bildung als primärer Reaktionsschritt erwartet wird, ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar; beobachtbar sind nur die Verbindungen **98**, deren cyclische Struktur vor allem durch die ^{13}C - und – bei **98**, $E = Al$ – die ^{27}Al -NMR-Spektren belegt wird.

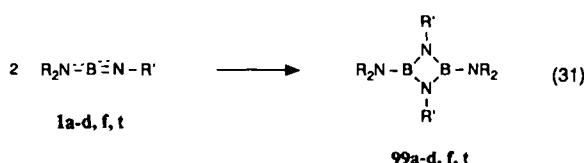
SnMe₄ vermag **1a** nicht zu methylstannylieren^[50]. Den Grund dafür sehen wir in der geringen Lewis-Acidität dieser metallorganischen Verbindung.

4.9. Cycloadditionsreaktionen

Anders als bei Alkinen und Inaminen^[12] bedarf die Oligomerisierung bei Iminoboranen im allgemeinen keiner hohen Aktivierungsenergie oder katalytischen Hilfestellung, obgleich manche Verbindungen katalytisch wirken^[9]. Grund dafür ist die Polarität der BN-Bindung. Abhängig vom Raumbedarf der Organogruppen R und R' der Iminoborane R-B≡N-R' stabilisieren sich diese, wie Paetzold^[9] in grundlegenden Studien gezeigt hat, zu den cyclodimeren Diazadiboretidinen, den cyclotrimeren Borazinen oder „Dewar-Borazinen“, den cyclotetrameren 1,3,5,7,2,4,6,8-Tetrazatetraborocanen oder zu polymeren Iminoboranen.

4.9.1. Dimerisierung von Amino-imino-boranen

Bei den Amino-imino-boranen **1** beschränkt sich die Oligomerisierung bisher auf eine monotone Dimerisierung zu den Diazadiboretidinen **99** nach Gleichung (31)^{14, 17, 20, 21}. Iminoborane $R-N\equiv B-R'$ verhalten sich anders. Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse der beiden Diazadiboretidine **99a**^[38] und **99f**^[20] liegen in beiden Fällen planare, leicht rautenförmig verzerrte B_2N_2 -Vierringe vor (vgl. ^[19]). Die BNC_2 -Ebene der planar koordinierten Aminostickstoffatome steht in diesen Verbindungen nahezu senkrecht zur B_2N_2 -Ebene (Substituenten von **1** (und **99**) siehe Tabelle 1).



Die Dimerisierungsgeschwindigkeit der Amino-imino-borane ist sterisch kontrolliert. Während sich reines, flüssiges **1a** nur wenige Stunden monomer hält^[21], liegt das ebenfalls flüssige **1l** auch nach mehreren Monaten noch monomer vor^[20]. Die Initiierung der Dimerisierung von **1h** erfordert etwa 100°C, unterbleibt jedoch bei **1i**^[14]. Hingegen dimerisiert **1d** in wenigen Minuten^[20]. In flüssigem **1f** ist die Dimerisierung erst nach zwei Tagen nachweisbar^[16], die bei flüssigem **1c** spontan erfolgt^[17]. Dies sind eindeutige Belege dafür, daß die Amino-imino-borane **1** durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert werden.

Die für geometrieoptimierte Moleküle berechneten Gesamtenergien weisen den Diazadiboretidin-Modellmolekülen einen erheblichen Stabilitätsgewinn $E_{\text{stab.}}$ zu (vgl. Tabelle 4)^[14]. Danach kommt den Amino-imino-boranen

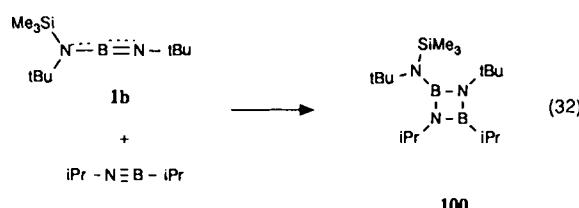
Tabelle 4. Stabilitätsgewinn $E_{\text{Stab.}} = E_{\text{Ges. Dimer}} - 2 E_{\text{Ges. Monomer}}$ [kJ mol⁻¹] einiger Modell-Amino-imino-borane (Typ 1) durch Dimerisierung zu Diazadi-boretidinen (Typ 99).

$H-B\equiv N-H$	$F-B\equiv N-H$	$H_2N-B\equiv N-H$
-386	-499	-495
$Me-B\equiv N-H$	$H-B\equiv N-Me$	$H-B\equiv N-NH_2$
-300	-245	-286

thermodynamisch eine größere Tendenz zur Dimerisierung zu als den Iminoboranen $R-B\equiv N-R'$.

Nach STO-3G-Rechnungen ist die Dimerisierung von Iminoboranen nach einem Einstufenprozeß thermisch erlaubt^[14, 20], während sie für die isoelektronischen Kohlenstoff-Verbindungen verboten ist^[70]. Ein nicht konzertierter Zweistufenprozeß lässt sich für die Dimerisierung der Iminoborane nach MNDO-Rechnungen ausschließen^[14, 20]. Aus den berechneten Potentialkurven ergeben sich folgende Aktivierungsenergien E_A für diesen Prozeß [kJ mol⁻¹]: H-B≡N-H 96.3, Me-B≡N-Me 146.5, Me-B≡N-SiH₃ 134, H₂-B≡N-Me 121^[20].

Experimentell wird die von Gleichung (31) geforderte zweite Reaktionsordnung für die Dimerisierung von **1a** bestätigt. Die Dimerisierung wird vom Lösungsmittel etwas beeinflußt: So findet sie in Toluol bei 20°C etwa doppelt so schnell statt wie in CCl_4 ^[71].



Eine Codimerisierung von **1b** gelingt mit dem reaktiven Iminoboran *i*Pr–B≡N–*i*Pr. Die Cycloaddition dieser beiden Iminoborane führt nach Gleichung (32) zum unsymmetrisch substituierten Diazaboretidin **100**^[15].

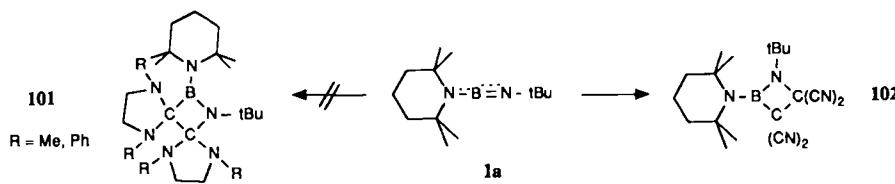
4.9.2. $|2 \pm 1|$ -Cycloadditionsreaktionen

Über [2 + 1]-Cycloadditionsreaktionen von Amino-imino-boranen sollten neue Dreiringsysteme zugänglich sein. Jedoch reagiert aus Diphenyldiazomethan thermisch oder photochemisch erzeugtes Diphenylcarben nicht mit **1a**. Da sich auch aus Diazomethan erzeugtes Methylen nicht mit **1a** zum Azaboriridin umsetzt, sondern lediglich Polymethylen liefert, kann das Ausbleiben der Umsetzung mit Diphenylcarben nicht sterisch bedingt sein^[36].

Dodecamethylcyclohexasilan liefert photochemisch Dimethylsilandiyl^[72], das mit **1a** reagiert; jedoch gelang die Trennung der Reaktionsprodukte bisher nicht^[36]. Aus 7-Germanobornadienen nach *Neumann* et al. freigesetztes Dimethylgermandiyl^[73] reagiert mit **1a** nicht unter [2+1]-Cycloaddition^[36].

4.9.3. $|2 \pm 2|$ -Cycloadditionsreaktionen

Mit Alkenen und Alkinen: Konzertierte [2 + 2]-Cycloadditionen sind bekanntlich bei reinen Kohlenstoffsystemen thermisch verboten, aber photochemisch erlaubt^[70]. Dies trifft für die isoelektronischen BN-Bindungssysteme wegen

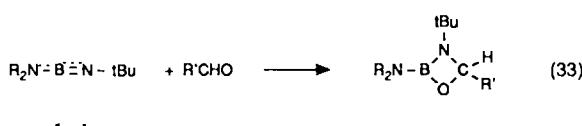


ihrer geringeren Symmetrie nicht mehr streng zu. Wegen der Polarität der BN-Bindung sind mehrstufige Reaktionsabläufe nicht auszuschließen.

Elektronenreiche 2,2'-Biimidazolidinyldien-Derivate setzen sich mit **1a** bei 70°C nicht zu **101** um, im Gegensatz zum elektronenarmen Tetracyanethylen, das innerhalb weniger Minuten zum 1,2-Azaboretidin **102** cycloaddiert und dessen Vierring gemäß Röntgenstrukturanalyse nicht planar ist^[36], im Gegensatz zu den isoelektronischen Cyclobutenen. Sowohl die Ring-CC-Bindung (159 pm) als auch die Ring-BC-Bindung (171 pm) von **102** sind länger als die Standard-Einfachbindungen; der Ring-BN-Bindung (141 pm) ist ein Doppelbindungsanteil zuzuschreiben.

Nichtaktivierte Alkine wie Acetylen und Diphenylacetylen, aber auch Methoxyacetylen, liefern mit **1a** keine [2+2]-Cycloaddukte. Sie beschleunigen jedoch etwas dessen Dimerisierung^[36]. Die Einwirkung von Dehydrobenzol, aus 1-Brom-2-fluorbenzol und Magnesium erzeugt^[74], führt zu keinem definierten Produkt^[36]. Auch Hexafluorbutin versagt sich einer Cycloaddition mit **1a** im Gegensatz zu Acetylendicarbonsäuremethylester, der aber einen anderen Reaktionsweg bevorzugt (siehe Abschnitt 4.9.6).

Mit Carbonyl-Verbindungen: Paetzold et al. fanden (vgl. ^[9]), daß Iminoborane R-B≡N-R' mit Aldehyden

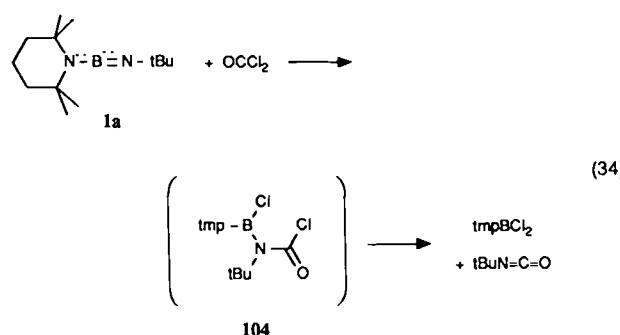


1a → 103: R₂N = tmp, R' = H

1b → 103: R₂N = tBu(Me₃Si)N,

R' = Ph, MeCH=CH, CH₂=CMe

und Ketonen zu Oxazaboretidinen reagieren, wobei Ketone mit enolisierbaren Protonen Amino-vinyloxy-borane RB(NHR)OCR"=CR₂" zugänglich machen. Diese Reaktionsweise [siehe Gleichung (33)] trifft auch für das Amino-imino-boran **1b** zu, das mit Aldehyden die Heterocyclen

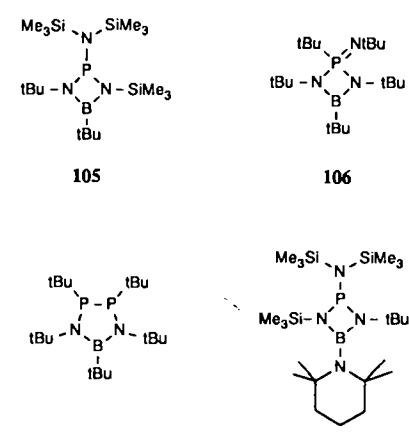


103 in sehr guten Ausbeuten liefert^[15]. Crotonaldehyd und 2-Methylacrylaldehyd reagieren somit nicht als 1,4-dipolare Systeme. Formaldehyd liefert mit **1a** glatt das destillierbare [2+2]-Cycloaddukt^[36].

Benzophenon reagiert mit **1a** nicht, Aceton erst bei 57°C, aber aus seiner Enolform heraus, zum Produkt tmpB(NH₂)-OC(Me)=CH₂^[36]. Phosgen setzt sich hingegen bereits in der Kälte heftig nach Gleichung (34) um. Die destillative Aufarbeitung ergibt aber tmpBCl₂, das vermutlich über das Produkt **104** entsteht^[36]. Somit dominiert in diesem Fall der Chlortransfer über die Cycloaddition, wahrscheinlich deshalb, weil sich die RN-C(O)Cl-Gruppe gut resonanzstabilisieren kann.

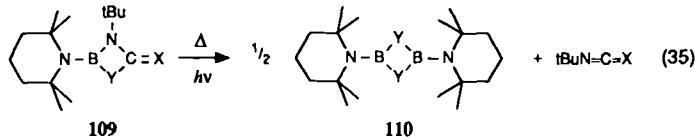
Mit Iminoalkenen: Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, reagieren Amino-imino-borane rasch mit NH-Funktionen. Um [2+2]-Cycloadditionen mit Iminoalkenen beobachten zu können, die bei Iminoboranen R-B≡N-R' bereits bekannt sind^[9], verbot sich daher eine Umsetzung mit Verbindungen vom Typ HN=CR₂ sowie mit Imin-Enamin-tautomeren Azomethinen. In Analogie zu Benzophenon setzt sich MeN=CPh₂ jedoch nicht mit **1a** zu einem 1,3,2-Diazaborolidin um^[36].

Mit Iminophosphoranen: Die [2+2]-Cycloaddition von tBu-B≡N-tBu mit dem Amino-imino-phosphoran (Me₃Si)₂N-P=N-SiMe₃ verläuft regioselektiv zum 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidin **105**^[75]. Die Umsetzung von tBu-N=P-tBu mit tBu-B≡N-tBu findet hingegen etwa im Molverhältnis 1.5:1 statt. Dabei entsteht der Heterocyclus **106** als Oxidations- und das Diazadiphosphaborolidin **107** als Reduktionsprodukt^[76].

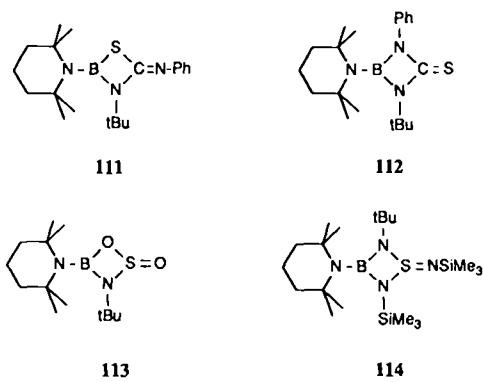


Durch Cycloaddition von (Me₃Si)₂N-P=N-SiMe₃ mit **1a** bildet sich rasch und regiospezifisch der Heterocyclus **108**, dessen ¹¹B- und ³¹P-Atom durch transanulare Wechselwirkungen^[36] sehr gut abgeschirmt sind, wie der Vergleich mit den Spektren der entsprechenden 1,3,2,4-Diazaboretidine bzw. 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine lehrt.

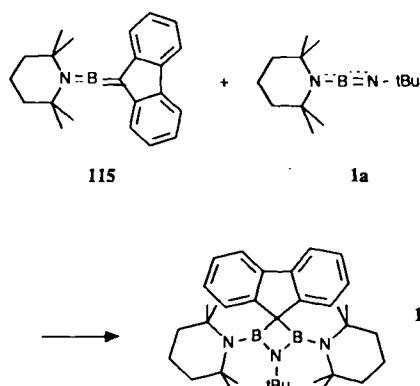
Mit Allenen: Die Heteroallene CO_2 , COS , CS_2 und CSe_2 cycloaddieren an **1a** rasch zu den Vierringen **109**. COS liefert dabei regiospezifisch das 1,3,2-Thiazaborolidin-4-on (**109**, $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{S}$), d. h. es bleibt die thermodynamisch bevorzugte CO -Bindung erhalten. Die Heterocyclen **109** sind thermisch instabil und zerfallen unter Cycloreversion nach Gleichung (35) zu den Diboretanen **110**^[77].



[2 + 2]-Cycloaddukte von **1a** mit $\text{MeN}=\text{C}=\text{O}$, $t\text{Bu}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ sowie Dicyclohexylcarbodiimid erweitern die Palette neuer borhaltiger viergliedriger Heterocyclen^[36]. Bei der Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit **1a** entsteht ein 7:3-Isomerengemisch von **111** und **112**^[36]. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ hingegen erwies sich als unreakтив^[36].



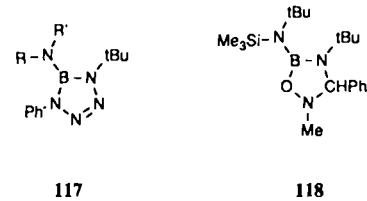
Auch $\text{SO}_2^{[41]}$ und $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2^{[20]}$, gewinkelte Heteroaldehyde, reagieren rasch mit **1a** zu den Cycloaddukten **113** bzw. **114**. Bei der Zersetzung von **113** bei etwa 200°C entstehen u. a. $(\text{tmpBO})_2$ und $(\text{tmpBO})_3^{[41]}$. Aus sterischen Gründen unterbleibt eine Cycloaddition zwischen **1a** und $\text{S}(\text{NtBu})_2^{[41]}$.



Zu den Heteroallenen kann auch das Amino-alkylen-boran **115** gezählt werden; seine Cycloaddition mit **1a** macht das röntgenstrukturanalytisch gesicherte nichtplanare 1,2,4-Azadiboretidin **116** mit starker 1,3-Wechselwirkung zugänglich^[78].

4.9.4. $[2 + 3]$ -Cycloadditionsreaktionen

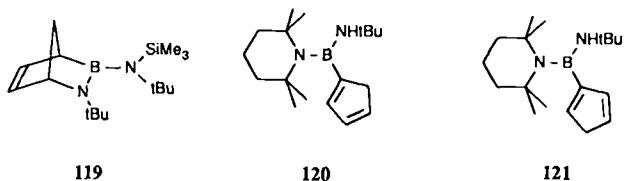
Im Gegensatz zu Me_3SiN_3 , das mit **1a** und **1b** unter Azi-dosilylierung reagiert – erklärbar durch den nucleophilen Angriff des Iminostickstoffs auf das Silicium-Atom – setzt



sich Phenylazid als 1,3-Dipol mit **1b, c** zu den Dihydro-tetrazaborolen **117** um^[15, 17]. *N*-Methylbenzylidenamin-*N*-oxid führt analog zum 1,2,4,5-Oxadiazaborolidin **118**^[15].

4.9.5. $[2 + 4]$ -Cycloadditionsreaktionen

Das Iminoboran $C_6F_5-B\equiv N-tBu$ reagiert als Dienophil mit Cyclopentadien zu einem Diels-Alder-Addukt^[79]. **1b** soll analog dazu **119** liefern^[15], jedoch ergibt **1a** kein Diels-Alder-Addukt, sondern wird nur zum Isomerengemisch **120/121** protoniert, wobei die Strukturzuordnung ^{11}B -entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren erforderte^[36]. Daß Cyclopentadien gegenüber Amino-imino-boranen lediglich protonenaktiv wirkt, ist mittlerweile auch für die Umsetzung dieses Dien mit **1b, c** gesichert^[17].



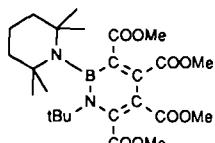
Keine [2 + 4]-Cycloaddition findet auch zwischen **1a** und 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylgermol oder -stannol sowie 2,5-Dimethylfuran statt^[36].

4.9.6. Reaktionen mit Acetylendicarbonsäuremethylester

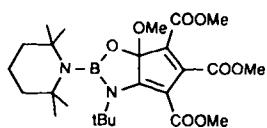
Alkine $R-C\equiv C-H$ sind meist zu schwache Protonensäuren, um mit Amino-imino-boranen unter CH-Einschiebung zu reagieren. Auch ist ihre CC-Dreifachbindung gegenüber diesen Verbindungen nicht reaktionsbereit. Eine Ausnahme macht Propiolsäuremethylester, der **1a** zu

$$\text{tmpB(NHtBu)} - \text{C}\equiv\text{C} - \text{C(O)OMe}$$

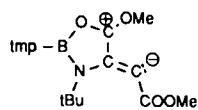
protoniert. Im Gegensatz dazu setzt sich Acetylendicarbonsäuremethylester mit **1a** im Molverhältnis 2:1 um. Die NMR-Daten des Reaktionsprodukts ließen sich im Sinne eines Azaborabenzol-Derivats **122** interpretieren^[36,63]; jedoch belegt die Röntgenbeugungsanalyse eindeutig die bicyclische Struktur **123**^[36]. Demnach greift das Amino-imino-boran **1a** mit seinem Imino-Stickstoff an einem Alkin-Kohlenstoff an. Über die 1,3-dipolare Zwischenstufe **124** lagert sich dann, offenbar in einem raschen zweiten Reaktionsschritt, ein weiteres Moleköl des Esters zu **123** an.



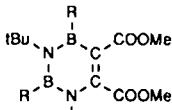
122



123



124



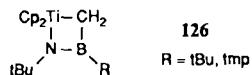
125

R = Me, Et

Eine analoge Reaktion ist von Iminoboranen des Typs $R-B\equiv N-tBu$ nicht bekannt, wohl aber addieren ihre Dimere Acetylendicarbonsäuremethylester im Molverhältnis 1:1 zum nicht vollständig planaren Diazadiborabenzol-Derivat 125^[80].

4.10. Reaktionen mit übergangsmetallorganischen Verbindungen

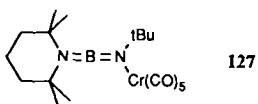
Das Iminoboran $tBu-B\equiv N-tBu$ ^[81] und das Amino-imino-boran 1a^[82] addieren sich an elektronenarme Carbenkomplexe des Titans in einer [2+2]-Cycloaddition zu den Metallacyclen 126. Eine Cycloreversion wie beim Hafnium-Komplex – der damit einen eleganten Weg zu Alkyldien-amino-boranen $R_2N-B=CR_2$ ^[83] eröffnet – findet nicht statt.



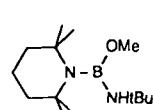
126

R = tBu, tmp

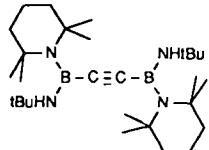
Im Gegensatz dazu reagiert der elektronenreiche Fischer-Carbenkomplex $[(CO)_5Cr=C(OMe)Me]$ mit 1a etwa im Molverhältnis 4:1. Dabei entstehen die Produkte 127–129, für deren Bildung der Vinyliden-Komplex $[(CO)_5Cr=C=CH_2]$ als Zwischenstufe diskutiert wird. Ein Teil der postulierten Reaktionsschritte ist durch Markierung mit Deuterium gesichert^[82].



127

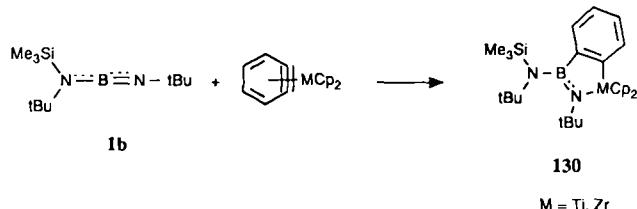


128



129

Welche Variationsbreite ein Studium der Chemie von Amino-imino-boranen mit metallorganischen Verbindungen aufdecken kann, zeigt überzeugend die Reaktion von 1b mit Dehydrobenzol-Komplexen: Es resultieren Azaborametallaindane 130, von denen die Titan-Verbindung ei-



130

M = Ti, Zr

nen nahezu planaren Fünfring aufweist^[84]. In gleicher Weise setzen sich auch Alkine mit dem Dehydrobenzol-Komplex um^[85].

4.11. Reaktionen mit starken Basen

Die sterische und elektronische Abschirmung des Bor-Atoms in Amino-imino-boranen bewirkt, daß sich protoneninaktive Neutralbasen wie Ether, Tetrahydrofuran und Pyridin nicht an 1a anlagern. Mit starken Anionbasen RLi wie MeLi, BuLi oder *t*BuLi reagiert 1b aber glatt zu *N*-Lithio-bis(amino)-boranen



deren Li-Atom von Tetramethylethyldiamin komplexiert wird, ohne daß sich die NLi-Bindung löst^[86]. Analoge Reaktionen finden zwischen 1a und Grignard-Verbindungen statt. Im Prinzip handelt es sich auch hier wieder um Insertionsreaktionen, d. h. eine Organolithierung der Iminoboran-Einheit. Ob bei dieser Reaktion zunächst das Carbanion am Bor-Atom angreift oder das Lithium am Imino-Stickstoff, ist eine offene Frage.

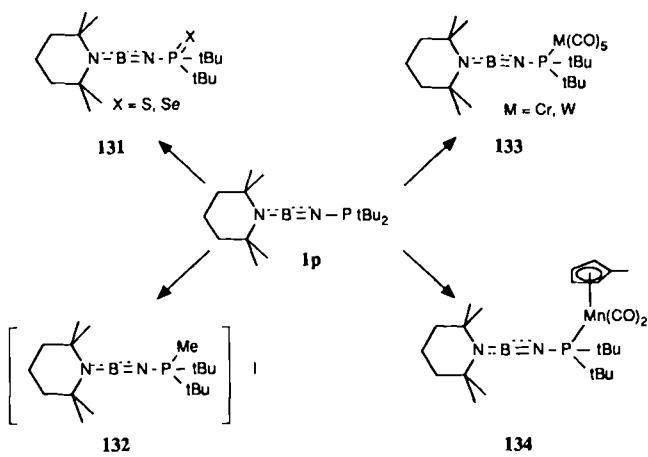
Nicht immer folgt aber die Einwirkung von RLi auf Amino-imino-boranen dem genannten Weg, denn *t*BuLi spaltet von 1a die tmp-Gruppe ab. Es entsteht das Diazadiboretidin $(tBu-N\equiv B-tBu)_2$ ^[14] – ein Hinweis darauf, daß entweder die Reaktionsbedingungen oder die sterische Überlastung den Reaktionsverlauf beeinflussen.

4.12. Reaktionen am Iminosubstituenten

Die *N*-Funktionalisierung der Iminoborane erschließt ähnlich der *B*-Funktionalisierung neue Reaktionskanäle. Die Chemie der *N*-funktionalisierten Amino-imino-boranen ist aber mit Ausnahme der des Di-*tert*-butylphosphoran-Derivats 1p noch nicht untersucht worden. Als Phosphoran-Derivat lagert 1p sehr leicht Schwefel oder Selen an das P-Atom zu den Verbindungen 131 an. Die Oxidation des Phosphors beeinflußt die Abschirmung des Bor-Kerns nur wenig; $\delta^{(31)P}$ liegt nun aber im typischen Bereich der $R_2N-P(S)tBu$ -Gruppe. Aus der Lage der $\nu(B\equiv N)$ -Bande geht hervor, daß die Oxidation diese Bindung schwächt, denn X = S bewirkt eine langwellige Verschiebung um 55 cm^{-1} und X = Se um 95 cm^{-1} ^[20].

Methyliodid überführt 1p ($\nu(B\equiv N) = 1935 \text{ cm}^{-1}$) in das Phosphonium-Salz 132, dessen $\nu(B\equiv N)$ -Bande bei 1870 cm^{-1} liegt.

Von den Reaktionsmöglichkeiten, die sich einem Carbonylmetall-Fragment bieten – side-on-Koordination an die BN-Dreifachbindung, Addition an den Imino-Stickstoff, Dimerisierung und Komplexierung sowie *P*-Koordination – schlagen $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{MeCpMn}(\text{CO})_2$ nur den



letztgenannten Weg ein (vgl. 133 und 134)^[20]. Damit dominiert das Phosphor-Atom als Koordinationsstelle über den Imino-Stickstoff, so daß auch hier das HSAB-Konzept Gültigkeit hat. $\nu(B \equiv N)$ verschiebt sich durch die Anlagerung der Carbonylmetall-Fragmente nur um 5–25 cm^{-1} langwellig und verändert somit das Amino-imino-boran-Bindungssystem weit weniger als die Methylierung zum Salz 132.

Nach MNDO/CNDO-Rechnungen (siehe Tabelle 5) an $\text{H}_2\text{N}-\text{B} \equiv \text{N}-\text{PMe}_2$ als Modellverbindung beeinflußt weder die Sulfidierung des Phosphors noch die Bildung des Phosphoniumsalzes die BN-Bindungsordnung der $\text{H}_2\text{N}-\text{B}$ -Gruppe merklich, jedoch schwächt die Salzbildung die $\text{B} \equiv \text{N}$ -Bindung erheblich und stärkt die PN-Bindung. Die positive Nettoladung am Bor-Atom verstärkt sich; dementsprechend sollten sich 133 und 134 elektrophil am Bor-Atom angreifen lassen.

Tabelle 5. Berechnete Bindungsenthalpien ΔH [kJ mol^{-1}], Dipolmomente μ [D], Gesamtbindungsordnungen P , Nettoladungen q am B- und Imino-N-Atom sowie HOMO-LUMO-Abstände ΔE [eV] für drei phosphorhaltige Amino-imino-borane $\text{H}_2\text{N}-\text{B} \equiv \text{N}-\text{X}$.

X	ΔH	μ	P	q	ΔE
PMe_2	-239.9	1.68 [a]	1.18	$\text{B}-\text{NH}_2$	0.006 B
		3.22 [b]	2.25	$\text{B} \equiv \text{N}$	-0.46 N
			1.28	$\text{P}=\text{N}$	
PMes_2	+492.8	—	1.31	$\text{B}-\text{NH}_2$	0.22 B
		17.1 [b]	1.99	$\text{B} \equiv \text{N}$	-0.58 N
			1.49	$\text{P}=\text{N}$	
$\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$	-107.2	4.86 [a]	1.19	$\text{B}-\text{NH}_2$	0.08 B
		2.29 [b]	2.19	$\text{B} \equiv \text{N}$	-0.50 N
			1.27	$\text{P}=\text{N}$	

[a] MNDO. [b] CNDO.

5. Schlußbemerkung

Die sich entwickelnde Chemie der Imino-borane im allgemeinen^[9] und der Amino-imino-borane im besonderen hat frühere Spekulationen bestätigt, daß diese Verbindungen als Zwischenprodukte bei Heterocyclensynthesen, speziell der Borazine^[87], auftreten können. Wichtiger ist jedoch, daß selbst die kinetisch stabilisierten Verbindungen dieser Art als ungesättigte Systeme über hohe Reaktivität und große Variationsbreite ihrer Chemie verfügen, durch welche neue Stoffklassen zu erschließen sind. So zeichnet sich auch ab, daß sie sich besonders gut zur Borierung biochemisch interessanter Stoffe eignen, die der Entwicklung

neuer, für die Neutronentherapie geeigneter Agentien und Verbindungen^[88] dienlich sein können.

Amino-imino-borane 1 erhöhen die Variationsvielfalt der Iminoboran-Chemie, wie gezeigt, erheblich, bedingt durch allenartige Zwischenstufen und neue Koordinationsmöglichkeiten. Der Aminogruppe käme dann Schutzgruppenfunktion zu, wenn es gelänge, sie von den Reaktionsprodukten zu entfernen, um dadurch neue Reaktionstellen zu schaffen. Diese Funktion erfüllt die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinogruppe nicht; die $\text{Me}_3\text{Si}(\text{iBu})\text{N}$ -Gruppe ist in dieser Hinsicht bereits besser geeignet, die Me_2N -Gruppe wäre wahrscheinlich ideal, trägt aber voraussichtlich nicht zur kinetischen Stabilisierung der Amino-imino-borane bei.

Vom Standpunkt des präparativen Chemikers dürften Amino- und Imino-funktionalisierte Amino-imino-borane besonders attraktiv werden, insbesondere im Hinblick auf die Synthese kleiner Ringe und auf Reaktionen, deren Produkte aus der Gasphase abgeschieden werden (Chemical Vapor Deposition, CVD).

Der vorstehende Bericht enthält Ergebnisse von Untersuchungen, die bisher nur in Doktorarbeiten niedergelegt sind. Sie sollen baldmöglichst auch allgemein zugänglich gemacht werden. Zur Entwicklung des Gebietes im Münchener Laboratorium trugen bei: G. Geisberger, P. Kölle, D. Männig, C. K. Narula, K. Neukirchinger, E. Salzbrenner, M. Schwartz, B. Stoeber, E. Striedl, W. Rattay und S. Weber. Ihnen sei auch an dieser Stelle für Engagement, Interesse, Sorgfalt und für viele anregende Diskussionen herzlicher Dank ausgesprochen. Dank gebührt vor allem auch meinem Kollegen, Prof. Dr. Peter Paetzold, Technische Universität Aachen, für gute Kooperation. Ohne zusätzliche materielle Unterstützung hätten wir die Chemie der Amino-imino-borane nicht umfassend untersuchen können: Dafür danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und, last but not least, der Chemetall mbH.

Eingegangen am 29. August 1988 [A 699]

- [1] V. I. Matkovich (Hrsg.): *Boron and Refractory Borides*, Springer, Berlin 1977.
- [2] E. L. Muetterties: *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1967; R. N. Grimes: *Carboranes*, Academic Press, New York 1970; *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum, New York 1982; S. Hermanek (Hrsg.): *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapore 1987.
- [3] W. N. Lipscomb: *Boron Hydrides*, Benjamin, New York 1963; K. Wade: *Electron Deficient Compounds*, Nelson & Sons, London 1971.
- [4] K. Kawaguchi, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 93 (1982) 38; D. C. Frost, C. Kirby, W. M. Lau, A. McDowell, W. P. C. Westwood, *J. Mol. Struct.* 100 (1983) 87.
- [5] R. W. Kirk, P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1967, 18; E. F. Pearson, R. V. McCormick, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1619; E. F. Pearson, C. L. Norris, W. H. Flygare, *ibid.* 60 (1974) 1761; H. W. Kroto, R. J. Suffolk, N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* 22 (1973) 495; C. Kirby, H. W. Kroto, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 10; C. Kirby, H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* 83 (1980) 1.
- [6] C. Kirby, H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* 83 (1980) 130; T. A. Cooper, M. A. King, C. Kirby, H. W. Kroto, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 354.
- [7] J. Goubeau, *Angew. Chem.* 69 (1957) 77.
- [8] M. Grotelkaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 121 (1988) 809.
- [9] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.
- [10] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* 85 (1985) 399.
- [11] J. Henkelmann, G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1065; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659; B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; A. Berndt, H. Klusik, *ibid.* 95 (1983) 895 bzw. 22 (1983) 877; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1069.

- [12] G. Viehe: *The Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [13] Gemeinsam mit P. Paetzold durchgeführte Untersuchungen.
- [14] S. Weber, *Dissertation*, Universität München 1984.
- [15] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3205.
- [16] P. Kölle, *Diplomarbeit*, Universität München 1984.
- [17] K. H. von Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotto, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 61.
- [18] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [19] B. Stöber, unveröffentlichte Ergebnisse 1987–1988.
- [20] P. Kölle, *Dissertation*, Universität München 1987.
- [21] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1460.
- [22] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1766.
- [23] P. Klaebbe, D. Bougeard, B. Schrader, P. Paetzold, *Spectrochim. Acta A* 41 (1985) 53.
- [24] G. R. Eaton, W. N. Lipscomb: *NMR-Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*, Benjamin, New York 1969.
- [25] a) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 413; b) F. A. Davies, M. J. S. Dewar, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1968) 706; c) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3089.
- [26] D. R. Armstrong, D. T. Clark, *Theor. Chim. Acta* 24 (1972) 30.
- [27] C. Baird, R. K. Datta, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 17.
- [28] P. Paetzold, C. von Plotto, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, K. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1989.
- [29] W. J. Hehre, W. A. Lathan, M. D. Newton, R. Ditchfield, J. A. Pople, *Program 236, Quantum Chemistry Program Exchange*, Indiana University, Bloomington, IN; W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657; P. C. Harikaran, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213.
- [30] M. Haase, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1117.
- [31] Dieses Problem diskutierte kürzlich auch P. Paetzold (siehe [9]). Er empfiehlt folgende Bezugslängen: $\geq B-N \leq 158$ pm, $B=N \leq 141$ pm, $-B=N- \leq 126$ pm.
- [32] Unter dem Begriff Addition sei hier die Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten verstanden, d.h. das Bor-Atom bleibt zweifach koordiniert. Bei Insertionsreaktionen werden das Bor- und das Stickstoffatom der Iminogruppe dreifach koordiniert.
- [33] H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* 120 (1987) 859.
- [34] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2554.
- [35] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1371.
- [36] U. Wietelmann, *Dissertation*, Universität München 1986.
- [37] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2144.
- [38] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4716.
- [39] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3759.
- [40] I. Kronawitter, H. Nöth, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2423.
- [41] E. Striedl, *Diplomarbeit*, Universität München 1988.
- [42] A. Brandl, *Diplomarbeit*, Universität München 1984.
- [43] K. Niedenzu, R. B. Read, S. S. Seelig, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 10 (1980) 373.
- [44] A. Brandl, *Dissertation*, Universität München 1987.
- [45] K. Neukirchinger, *Dissertation*, Universität München 1986.
- [46] A. Meller, W. Maringgele, *Chem. Ber.* 111 (1978) 538.
- [47] G. Geisberger, *Diplomarbeit*, Universität München 1987.
- [48] H. C. Brown: *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York 1975.
- [49] D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-M. Rotsch, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 1.
- [50] M. Schwartz, *Dissertation*, Universität München 1987.
- [51] D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 998.
- [52] H. Nöth, S. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 984.
- [53] J. J. Eisch, L. J. Gonsior, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 53.
- [54] P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* 114 (1981) 298.
- [55] Eine Entscheidung, ob eine kinetische oder thermodynamische Produktkontrolle vorliegt, ist schwierig zu treffen, da bei den Borierungsreaktionen zwar eine B–X-Bindung gelöst, aber eine neue wieder geknüpft wird, die Stärke der BN-Bindung aber in der Reihe Monoamino-, Diamino-, Triaminoborane abnimmt [56]. Bei Aminoboraten mit sehr sperrigen Substituenten sollte dieser Effekt größer als bei den thermochemisch untersuchten (Dimethylamino)boraten sein.
- [56] H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* 1954, 2324.
- [57] R. Köster, H. Bellut, S. Hattari, L. Weber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 720 (1968) 32.
- [58] W. Rattay, *Dissertation*, Universität München 1987.
- [59] F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1533.
- [60] F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 32.
- [61] F. O. Stark, J. R. Falender, A. Wright in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982, S. 330.
- [62] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 958.
- [63] H. Nöth, *Nova Acta Leopold.* N. F. 264 (1985) 277.
- [64] B. Stöber, *Diplomarbeit*, Universität München 1986.
- [65] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1321.
- [66] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, V. I. Bakhmutov, A. B. Permin, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 72 (1974) 71; A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, R. J. Puddephat, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1136.
- [67] K. H. von Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1045.
- [68] P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 475.
- [69] P. Paetzold, C. von Plotto, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2819; H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *ibid.* 117 (1984) 1954.
- [70] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York 1970.
- [71] E. Salzbrenner, *Diplomarbeit*, Universität München 1987.
- [72] P. F. Gaspar, *React. Intermed.* 1 (1978) 229; 2 (1981) 335.
- [73] W. P. Neumann, M. Schriever, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3273.
- [74] G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* 89 (1952) 1334.
- [75] P. Paetzold, C. von Plotto, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1089.
- [76] D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 121 (1988) 565.
- [77] D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3748.
- [78] B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 449.
- [79] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3811.
- [80] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 195.
- [81] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1724.
- [82] H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* 120 (1987) 863.
- [83] P. Paetzold, persönliche Mitteilung.
- [84] B. Heßner, I. Manners, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1065.
- [85] H. Massai, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (1968) 750; J. Mattia, M. B. Humphrey, R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3257.
- [86] P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 51.
- [87] E. Wiberg, *Naturwissenschaften* 35 (1948) 182, 212.
- [88] H. Soloway in S. Hermanek (Hrsg.): *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapore 1987.