

Beiträge zur Chemie des Bors, 161¹⁾

Reaktionen protonenaktiver Verbindungen mit (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran

Andreas Brandl und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 30. Oktober 1984

Das Aminoiminoboran **2** addiert protonenaktive Verbindungen HX ($\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OCOR}, \text{SH}, \text{SR}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NHNH}_2$) regiospezifisch an die formale BN-Dreifachbindung. Dabei entstehen gegen Substituentenaustausch inerte (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**3**–**7**, **12**, **13**, **15**, **16a, b**, **17**–**27**). Die Anlagerungsgeschwindigkeit hängt qualitativ von sterischen Faktoren ab ($\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{R} > \text{NHR}_2; \text{HOR} > \text{HSR} > \text{HNR}_2$). Bei sterischer Überfrachtung unterbleibt die Anlagerung an **2**. Bei HX -Überschuß ($\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OC(O)R}$) reagieren die durch 1:1-Addition entstandenen Borane unter Spaltung von BN-Bindungen, jedoch ist nicht vorhersehbar, welche der beiden BN-Bindungen in $\text{tmp}[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}] \text{BX}$ dabei gelöst wird.

Contributions to the Chemistry of Boron, 161¹⁾

Reactions of Protic Reagents with (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane

The aminoiminoborane **2** adds protic reagents of type HX ($\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OCOR}, \text{SH}, \text{SR}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NHNH}_2$) across the formal BN triple bond regiospecifically forming (*tert*-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranes (**3**–**7**, **12**, **13**, **15**, **16a, b**, **17**–**27**) which are inert towards ligand redistribution. The relative rates of addition are primarily governed by steric factors ($\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{R} > \text{NHR}_2; \text{HOR} > \text{HSR} > \text{HNR}_2$). Bulky amines NHNH_2 will not add to **2**. Excess HX ($\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OC(O)R}$) reacts with the boranes formed on 1:1 addition by breaking BN bonds; however, no prediction can be made concerning which BN bond in $\text{tmp}[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}] \text{BX}$ will be cleaved.

Das Aminoiminoboran **2** entsteht bei der Dehydrohalogenierung von (*tert*-Butylimino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)lithium, tmpLi , gemäß Gl. (1)²⁾. Diese HCl -Abspaltung verläuft nur deshalb erfolgreich, weil entstehendes Tetramethylpiperidin nicht mehr an die BN-Dreifachbindung von **2** anlagert. Um zu prüfen, ob sich auch andere Metallamide als tmpLi zur Dehydrohalogenierung von **1** eignen, galt es, das Verhalten sekundärer Amine gegenüber **2** zu untersuchen. Ausbleibende Addition des Amins macht das konjugierte Amid-Ion zu der für diesen Zweck geeigneten Base. In diesem Zusammenhang haben wir nicht nur Reaktionen sekundärer Amine gegenüber **2** studiert, sondern auch eine Reihe weiterer protonenaktiver Verbindungsklassen.

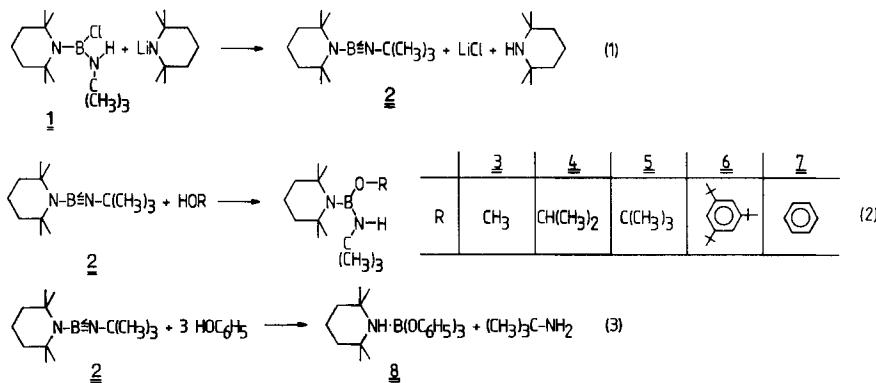
Reaktionen mit Wasser

Die Hydrolyse von **2** im alkalischen Medium führt zu den Aminen und Borat. Auch mit Wasser reagiert **2** in homogener Phase (THF) leicht, doch ließ sich auch bei langsamer 1:1-Umsetzung und geringer Wasserkonzentration kein einheitliches Reaktionsprodukt erzeugen: im ^{11}B -Kernresonanzspektrum der Reaktionslösung beobachtet man vier Signale ($\delta^{11}\text{B} = 31.9, 27.6, 24.8, 21.9$), von denen die beiden ersten auf BN_2O^- , die beiden anderen auf BNO_2 -Strukturelemente in den Produkten hinweisen.

Mit Wasser im Überschuß wird *tert*-Butylamin frei, und es entsteht ein in Pentan/THF unlösliches Produkt, das, in Dimethylformamid gelöst, ein ^{11}B -NMR-Signal bei 1.4 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum Signale des Tetramethylpiperidins (1.35 – 1.20 m, 1.07 s) zeigt. Die Einwirkung von Tetramethylpiperidin auf Borsäure (1:1) in Dimethylformamid liefert identische NMR-Spektren³. Offen bleibt, ob das in Lösung vorliegende Produkt als Addukt $\text{tmpH} \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ oder als Borat ($\text{tmpH}_2\text{B}(\text{O})(\text{OH})_2$) aufzufassen ist.

Reaktionen mit Alkoholen und Phenolen

Im Gegensatz zu Wasser reagieren Alkohole mit **2** im Molverhältnis 1:1 glatt nach (2). Die Alkoxybis(amino)borane **3** – **5** zeigen auch bei der Destillation keine Neigung zum Substituentenaustausch, der für Verbindungen dieses Typs charakteristisch ist^{4–6}. Grund dafür ist die sperrige tmp-Gruppe.



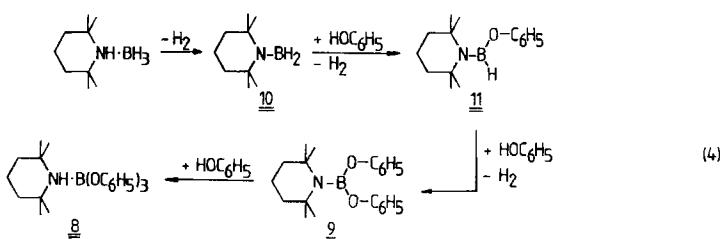
Die Additionsgeschwindigkeit verlangsamt sich beim Übergang von Isopropylalkohol zu *tert*-Butylalkohol beträchtlich: Isopropylalkohol addiert sich in 10 min bei 0°C quantitativ an **2**, während bei vergleichbarer Konzentration die Addition von *tert*-Butylalkohol in 30 min erst zu $\approx 50\%$ erfolgt war.

Die weitere Solvolyse von **3** – **5** mit den entsprechenden Alkoholen führt zu Borsäureestern. Diese Reaktionen laufen selbst unter Rückflußbedingungen sehr langsam ab. So führt beispielsweise die Umsetzung von **2** mit Methanol im Molverhältnis 1:10 nach 1 h in siedendem Hexan zu einem 4:1-Gemisch von **3** mit $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$.

Noch langsamer als *tert*-Butylalkohol addiert sich 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol an **2** zu **6**. Grund dafür ist u.a., daß man in stark verdünnter Lösung arbeiten muß, um die ansonsten zum Tragen kommende Dimerisierung von **2** zu unterbinden.

Wesentlich reaktiver als das *tert*-butylsubstituierte Phenol ist Phenol selbst. Dies hat zur Folge, daß die Darstellung von **7** vergleichsweise schwierig ist und nur bei geringer Konzentration der Reaktionspartner gelingt. Bei höheren Konzentrationen und bei rascher Zugabe von Phenol zu **2** reagiert das primär gebildete **7** mit Phenol weiter, wobei unter Abspaltung von *tert*-Butylamin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Triphenoxyboran (**8**) entsteht, das zur Charakterisierung auch aus den Komponenten dargestellt wurde.

Wahrscheinliche Zwischenstufe auf dem Weg von **7** zu **8** dürfte $\text{tmpB}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (**9**) sein. Dieses ließ sich aber bei der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verfolgung der entsprechenden Umsetzung nach (3) nicht nachweisen. Seine Darstellung gelingt auch nicht nach (4). Die Reaktion setzt bei $\approx 130^\circ\text{C}$ ein und liefert bei 160°C ein Gemisch von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)boran (**10**), Phenoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**11**) und Triphenoxyboran, d.h. Phenol reagiert mit gebildetem **11** rascher als mit **10**. Die Umsetzung von **11** mit Phenol bei 120°C führt gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum zu $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ und **8**, wobei freies $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ durch Zugabe von tmpH in **8** übergeführt werden kann⁷⁾.

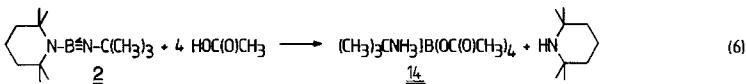
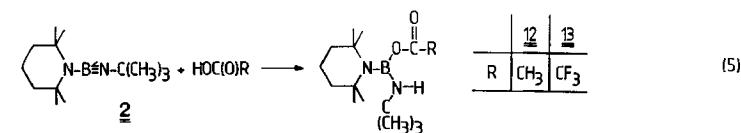


Das Freisetzen von *tert*-Butylamin nach (3) anstelle von tmpH ist überraschend, da durch die Abspaltung von Tetramethylpiperidin das Addukt stärker sterisch entlastet würde als durch die Abgabe von *tert*-Butylamin. Offenbar dominiert hier der Einfluß der Basenstärke.

Reaktionen mit Carbonsäuren

Die 1:1-Additionen von Carbonsäuren an **2** führen gemäß (5) zu den (Acyloxy)bis(aminoboraten) **12** und **13**, einer bisher unbekannten Substanzklasse. Im Gegensatz zu den dimeren Bis(acyloxy)aminoboraten, $\text{H}_2\text{NB}(\text{OC(O)R})_2$, sind die Verbindungen **12** und **13** monomer.

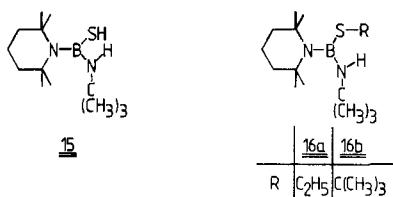
Ähnlich wie bei der Umsetzung von **2** mit Phenol führt auch die Einwirkung von **2** auf Essigsäure oder Trifluoressigsäure rasch über die Stufen **12** und **13** hinaus, wenn bei zu hoher Konzentration gearbeitet oder die Umsetzung zu rasch durchgeführt wird. Dabei entsteht ein Tetraacylatoborat, wobei man **14** nach (6) präparativ beim Einsatz von überschüssiger Essigsäure erhält.



Reaktion mit Schwefelwasserstoff und Alkanthiolen

Schwefelwasserstoff wird von **2** rasch aufgenommen.¹¹ B-NMR-spektroskopisch entstehen zwei Produkte. Ein Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 37.9$ ist eine farblose, zähe Flüssigkeit, die nach mehreren Tagen zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Die chemische Verschiebung entspricht der Verbindung **15**, die allerdings stark mit dem zweiten Produkt, $\delta^{11}\text{B} = 0.4$, verunreinigt ist. Dieser $\delta^{11}\text{B}$ -Wert entspricht dem Vorliegen von tetrakoordiniertem Bor.

Im Gegensatz dazu addieren sich Ethan- und 1,1-Dimethylethanethiol an **2** langsam zu **16a, b**. Wie bei den Alkoxy-Verbindungen **3–5** sind auch **16a, b** unzersetzt destillierbar und zeigen im Gegensatz zu (Dimethylamino)(organylthio)boranen⁸⁾ keine Neigung zur Symmetrisierung.



Reaktionen mit Ammoniak, Aminen und Hydrazinen

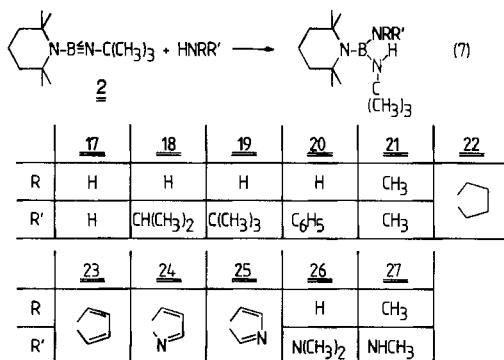
Durch Umsetzung von Ammoniak mit **2** erhält man das Trisaminoboran **17**, das je eine $\text{H}_2\text{N}-$, $\text{RHN}-$ und $\text{R}_2\text{N}-$ Gruppe trägt. **17** ist thermisch bis 150°C stabil und zeigt keine Neigung zur Abspaltung von NH_3 oder RNH_2 . Es gleicht damit dem kürzlich von Lappert et al.^{9a)} dargestellten Diamino(2,4,6-tri-*tert*-butylanilino)boran und nicht dem Aminoboran $\text{H}_2\text{NB}[\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ^{9b)}, das bereits bei 25°C Dimethylamin abspaltet.

Ohne Schwierigkeiten werden auch primäre Amine an **2** zu den Trisaminoboranen **18–20** addiert, die unzersetzt destillieren. Die primären Amine reagieren deutlich langsamer als Alkohole, wobei innerhalb der Gruppe der untersuchten Amine die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 > \text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2 > \text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ deutlich abnimmt. Noch langsamer setzen sich sekundäre Amine mit **2** um. Vergleichsweise rasch gelingt die Addition von Dimethylamin, Pyrrolidin, Pyrrol, Pyrazol und Imidazol zu **21–25**. Diethylamin reagiert in siedendem Pentan/Hexan innerhalb von 2 h nicht, und Diisopropylamin setzt sich erst in siedendem Toluol in einer allerdings unübersichtlichen Reaktion mit **2** um. Keine Umsetzung erfolgt mit Bis(trimethylsilyl)amin, *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin. Das Pyrazolylboran **24** und das Imidazolylboran **25**

sind monomere Verbindungen, was aufgrund der Untersuchungen von Niedenzu et al.¹⁰⁾ zu erwarten war.

Hexamethyldisilazan addiert sich auch nicht an die Iminoborane $C_4H_9 - B \equiv N - CR_3$ und $(CH_3)_2CH - B \equiv N - CH(CH_3)_2$ ¹¹⁾, deren Iminoboran-Einheit sterisch weniger abgeschirmt ist als in **2**. Die geringe Nucleophilie dieses Amins wie die des *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amins und des *tmpH* gegenüber **2** dürfte im wesentlichen sterische Gründe haben.

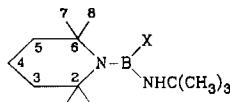
Daraus folgt, daß sich die Amid-Ionen $N[Si(CH_3)_3]_2^-$ und $N[Si(CH_3)_3]C(CH_3)_3^-$ ebenso wie für *tmp*⁻ gezeigt²⁾ zur HCl-Eliminierung nach (1) und damit zur Erzeugung von **2** eignen müßten. Die experimentelle Überprüfung bestätigte diese Folgerung.



Ohne Schwierigkeiten reagieren die Dimethylhydrazine $H_2NN(CH_3)_2$ und $CH_3HNNHCH_3$ zu den Hydrazinoboranen **26** und **27**.

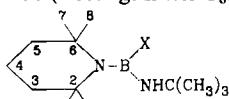
Die spektroskopischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen stehen mit den angegebenen Konstitutionen im Einklang. Die NMR-Daten finden sich in Tab. 1 und 2. In einigen Fällen weist die Aufspaltung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale für die Methylgruppen des Tetramethylpiperidino-Restes auf gehinderte Rotation um die zugehörige BN-Bindung hin. Bezüglich der IR-Daten sei auf Lit.¹²⁾ verwiesen.

Die 1:1-Addition protonenaktiver Verbindungen an **2** erlaubt die Darstellung gegenüber Substituentenaustausch stabiler (*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane. Diese sind auf diesem Wege leichter zugänglich als durch konventionelle Substitutionsreaktionen. Damit verhält sich **2** analog zu den von Paetzold et al.¹¹⁾ untersuchten Iminoboranen. Diese Verbindungen $RB \equiv NR'$ addieren nicht nur HCl, $HOC(CH_3)_3$ und $H_2NC(CH_3)_3$, sondern auch $HN(C_2H_5)_2$ und $HN(CH(CH_3)_2)_2$, so daß **2** weniger elektrophil als $RB \equiv NR'$ ist. Dies ist aus sterischen und elektronischen Gründen verständlich. In allen Fällen erfolgt die Addition von HX regiospezifisch an die Iminoboran-Bindung in **2**, obgleich nach STO-3G-Rechnungen für die Modellverbindung $H_2N - B \equiv NH$ ¹³⁾ die negative Ladung am Amino-Stickstoff jener des Imino-Stickstoffs gleicht. Aus sterischen Gründen dürfte jedoch die Protonierung am Imino-Stickstoff von **2** begünstigt

Tab. 1. ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der dargestellten (*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane

X	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]						$\delta^1\text{H}$ [ppm]						X	LM
	h	LM	NH	3-, 5-H	4-H	7-, 8-H	CCH ₃	1.22 s	3.53	1.23 s	4.60 sept,	1.14 d ^{a)}		
3 OCH ₃	25.6	70	A	2.70	1.35 m	1.60 m	1.12 s	1.22 s	3.53					B
	25.7	95	B											
4 OCH(CH ₃) ₂	24.9	75	D	2.60	1.35 m	1.60 m	1.13 s	1.23 s	4.60 sept,					B
	25.3	115	B							1.14 d ^{a)}				
5 OC(CH ₃) ₃	23.0	85	D	2.50	1.35 m	1.60 m	1.20 s	1.24 s	1.39 s					B
	23.4	120	B											
	22.9	125	C											
6 OC ₆ H ₅ (CMe ₃) ₂	25.1	215	A	1.90	1.60 m	1.60 m	1.29 s	1.03 s	1.47, 1.48,					E
	24.8	300	E						7.20 m					
									(9:18:2)					
7 OC ₆ H ₅	24.5	120	A	2.90	1.35 m	1.60 m	1.19 s	1.31 s	7.25 m					C
	24.9	205	C											
12 OCOCH ₃	25.3	105	A	3.20	1.45 m	1.60 m	1.29 s	1.19 s	1.87 s					C
	25.3	150	C											
13 OCOCF ₃	25.2	125	A	3.35	1.40 m	1.50 m	1.21 s	1.11 s						C
	25.2	103	C											
16a SC ₂ H ₅	37.5	90	A	3.80	1.50 m	1.50 m	1.20 s	1.31 s	2.75 q, 1.25 t					C
16b SC(CH ₃) ₃	34.7	85	A	3.50	1.50 m	1.50 m	1.26 s	1.35 s	1.43 s					B
	34.9	190	C											
17 NH ₂	26.0	75	D	2.50	1.40 m	1.60 m	1.26 s	1.09 s	2.10 br					C
	26.2	107	C											
18 NHCH(CH ₃) ₂	25.2	75	D	2.30	1.35 m	1.60 m	1.17 s	1.21 s	2.30 (NH),					C
	25.6	115	B					1.11 s	3.63 sept, 1.04 d					
19 NHC(CH ₃) ₃	24.5	113	B	2.20	1.30 m	1.60 m	1.22 s	1.28 s	1.28 s, 2.20					B
20 NHC ₆ H ₅	24.9	150	A	2.80	1.50 m	1.65 m	1.25 s	1.15 s	4.8 (NH), 7.25 m					C
	25.3	240	C											
21 N(CH ₃) ₂	26.7	65	D	2.35	1.40 m	1.60 m	1.24 s	1.24 s	2.65 s					C
	26.4	90	C											
22 -N-	25.3	90	A	2.55	1.40 m	1.60 m	1.28 s	1.19 s	3.27 m, 1.60 m					C
	25.5	115	C											
23 -N-	27.4	115	A	3.35	1.35 m	1.60 m	1.17 s	1.03 s	7.0 m, 6.39 m					C
	28.2	140	B					1.11 s						
	27.6	175	C											
24 -N-	26.9	115	A	3.70	1.40 m	1.50 m	1.31 s	1.13 s	7.80 m					C
	26.4	175	C											
25 -N-	27.0	115	A	3.45	1.35 m	1.45 m	1.07 s	0.93 s	7.40 m					C
26 NHN(CH ₃) ₂	24.3	90	A	3.00	1.60 m	1.60 m	1.24 s	1.32 s	2.25					C
27 N(CH ₃)NHCH ₃	24.8	90	A	—	1.60 m	1.60 m	1.27 s	1.40 s	2.80 s, 2.30 s					C
							1.19 s							C

Lösungsmittel: A = Hexan, B = Dichlormethan, C = C₆D₆, D = Pentan, E = CDCl₃.
 a) $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.1$ Hz. — b) $^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 287$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 41$ Hz.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der dargestellten (*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-borane (Lösungsmittel C_6D_6)

X	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]							X
	C-2, -6	C-3, -5	C-4	C-7, -8	CCH ₃	CCH ₃		
3 OCH ₃	50.7	40.7	19.1	32.0	48.4	30.4	51.4	
4 OCH(CH ₃) ₂	50.6	41.2	19.0	31.2	48.4	32.1	63.9 (CH), 25.1 (CH ₃)	
5 OC(CH ₃) ₃	51.0	39.7	19.3	29.8	48.4	32.4	72.7 (C), 31.8 (CH ₃)	
6 OC ₆ H ₂ (CMe ₃) ₂	52.8	39.8	16.5	32.4	49.6	36.0	151.2 (OC), 142.7, 140.9, 122.8, 34.3, 32.6, 31.5	
7 OC ₆ H ₅	51.4	39.5	18.2	31.3	48.8	32.2	156.6 (OC), 129.2, 121.5, 120.7	
12 OCOCH ₃	51.6	38.3	16.9	32.1	48.9	32.3	168.9 (CO), 23.2 (CH ₃)	
13 OCOCF ₃	51.9	37.8	16.5	31.7	49.3	31.9	155.3 (CO), 115.3 (CF ₃)	
16a SC ₂ H ₅	51.2	40.7	18.9	33.1	49.5	31.7	24.7, 16.9	
16b SC(CH ₃) ₃	51.6	39.5	19.1	33.6	52.0	32.7	41.7 (C), 29.3 (CH ₃)	
17 NH ₂	50.7	41.8	19.1	31.9	47.6	32.1		
18 NHCH(CH ₃) ₂	50.8	41.7	19.2	34.4	47.5	32.4	42.1 (CH), 26.9 (CH ₃)	
19 NHC(CH ₃) ₃	51.1	40.1	19.4	33.1	47.0	32.0	47.0, 32.0	
20 NHC ₆ H ₅	51.7	40.2	19.2	32.6	47.9	30.4	146.3 (NC), 128.9, 119.7, 119.0	
21 N(CH ₃) ₂	51.6	41.1	19.2	32.8	49.2	33.2	40.9	
22 -N(cyclohexyl)	51.4	41.2	19.4	33.0	48.7	33.7	49.4 (NC), 26.0 (CH ₂ C)	
23 -N(cyclohexyl)	52.3	38.9	17.0	32.4	50.0	32.2	125.0 (NC), 110.0 (CHC)	
24 -N(cyclohexyl)b	52.2	40.1	18.0	31.7	50.5	32.1	142.9 (a), 136.8 (c), 105.5 (b)	
25 -N(cyclohexyl)b	52.5	40.5	16.7	32.5	50.1	32.2	142.1 (a), 130.5 (c), 121.8 (b)	
26 NHN(CH ₃) ₂	51.0	41.2	19.2	31.5	48.6	33.1	50.8	
27 N(CH ₃)NHCH ₃	51.6	41.2	19.4	32.7	49.1	33.3	36.9, 35.1	
				28.7				

sein; dadurch wird zugleich die Additionsrichtung von HX festgelegt. Aber die Abhängigkeit der Reaktivität von sterischen Faktoren zeigt an, daß der nucleophile Angriff von X auf das Boratom in **2** die Addition einleitet; das Auftreten kationischer Intermediate $\text{tmp}=\text{B}=\text{NHC}(\text{CH}_3)_3^+$, in Analogie zur Addition von Trimethylsilyl-Verbindungen¹⁴⁾, wurde in keinem Fall beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, ferner dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft. Dank gebührt Frau U. Stara und Herrn Dipl.-Chem. P. Koelle für das Registrieren zahlreicher NMR-Spektren, Frau D. Ewald für die Aufnahme der Massenspektren und Frau G. Hanatschek für IR-spektroskopische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluß in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel waren wasserfrei und N_2 -gesättigt. Die Darstellung von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2**) folgte einer Literaturvorschrift²⁾. Die eingesetzten Reagenzien waren Handelspräparate. Sie wurden vor Gebrauch gereinigt. Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts durch.

NMR-Spektren: Varian FT 80, Jeol FX 90, Bruker WP 200, Standards: 1H , ^{13}C : TMS; ^{11}B : $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Positives Vorzeichen bei größerer Frequenz als der Standard-Frequenz.

— Molmassen wurden massenspektroskopisch (Varian CH7) ermittelt bei 70 bzw. 15 eV, Angaben beziehen sich auf ^{11}B , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{32}S .

Hydrolyse von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2**)

a) Zu 0.89 g (4.0 mmol) **2** in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Röhren eine Lösung von 70 mg (4.0 mmol) H_2O in 5 ml Tetrahydrosuran (THF) und 15 ml Hexan getropft. Nach Zugabe von jeweils einem Viertel der Wasserlösung erfolgte eine ^{11}B -NMR-Kontrolle. Die ^{11}B -NMR-Spektren wiesen jeweils neben unumgesetztem **2** (4.6 ppm) ein breites Signal bei 20–30 ppm auf. Bei guter Auflösung spaltete dieses in 4 Signale auf ($\delta^{11}B = 31.9, 27.6, 24.8, 21.9$). Bei der destillativen Austrennung (10^{-2} Torr, Ölbad bei 180°C) wurde nur ein einziger Flüssigkeitstropfen erhalten, der im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 31.6, 27.3, 24.6 und 22.5 ppm zeigte. Der Rückstand war uneinheitlich.

b) Bei einem 1.6-mmol-Ansatz (Pentan/THF) entstand eine trübe Lösung. Nach Abtrennen des Niederschlags war die Lösung borfrei. Das unlösliche, in Dimethylformamid gelöst, zeigte nur ein einziges ^{11}B -NMR-Signal bei 1.4 ppm ($h(1/2) = 25$ Hz). Protonenresonanzsignale lagen bei 1.35–1.20 (m) und 1.05 (s). Ein 1:1-Gemisch von Diisopropylamin und Borsäure in DMF führte zu $\delta^{11}B = 1.3$ ($h(1/2) = 25$ Hz); Borsäure selbst gibt ein Resonanzsignal bei 20.0 ppm ($h(1/2) = 350$ Hz).

(*tert*-Butylimino)methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**3**): Zu 1.85 g (8.3 mmol) **2** in 20 ml Pentan tropfte man unter Röhren in 10 min 0.33 ml (8.3 mmol) Methanol, gelöst in 5 ml Pentan. Nach dem Auftauen wurde nach 15 min destillativ aufgearbeitet. Ausb. 1.43 g **3** (68%), Sdp. 36°C/ 10^{-2} Torr.

$C_{14}H_{31}BN_2O$ (254.2) Ber. C 66.14 H 12.29 N 11.02
Gef. C 66.47 H 12.18 N 11.17 Molmasse 254

(*tert*-Butylimino)isopropoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**4**): Wie vorstehend aus 0.88 g (4.0 mmol) **2** und 0.30 ml (4.0 mmol) Isopropylalkohol in 15 ml Pentan bei 0°C. Ausb. 0.78 g **4** (70%), Sdp. 50°C/ 10^{-2} Torr.

$C_{16}H_{35}BN_2O$ (282.3) Ber. C 68.08 H 12.50 N 9.92
Gef. C 67.97 H 12.24 N 10.09 Molmasse 282

tert-Butoxy(*tert*-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**5**): Aus 1.20 g (5.4 mmol) **2** und 0.40 g *tert*-Butylalkohol in 20 ml Pentan. Nach 30 min betrug der ^{11}B -NMR-kontrollierte Umsatz 50%. Aufarbeitung nach 12 h. Ausb. 0.95 g **5** (59%), Sdp. 62°C/ 10^{-2} Torr.

$C_{17}H_{37}BN_2O$ (296.3) Ber. C 68.91 H 12.59 N 9.45
Gef. C 69.17 H 12.79 N 9.39 Molmasse 296

(*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)(2,4,6-tri-*tert*-butylphenoxy)boran (**6**): Zur Lösung von 1.21 g (5.4 mmol) **2** in 15 ml Hexan wurden 1.43 g (5.4 mmol) Tri-*tert*-butylphenol in 30 ml Hexan in 30 min unter Röhren getropft. Die gelbe Lösung färbte sich vorübergehend grün. Nach 24 h war ein 50proz., nach 48 h ein 80proz. Umsatz erreicht.

Von der Lösung wurde nach 5 d das Lösungsmittel abkondensiert und nach nicht erfolgreicher Sublimation der feste Rückstand aus 5 ml Hexan bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.08 g 6 (41%), Schmp. 71°C .

$\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{BN}_2\text{O}$ (484.6) Ber. C 76.83 H 11.86 N 5.78
Gef. C 76.12 H 11.39 N 5.67 Molmasse 484

(*tert*-Butylamino)phenoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (7): Zu 1.11 g (5.0 mmol) 2 in 20 ml Hexan tropfte man bei 0°C eine Suspension von 0.47 g (5.0 mmol) Phenol in 20 ml Hexan in 30 min gleichmäßig unter starkem Rühren zu. Hexan wurde danach i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.00 g (63%) 7, Sdp. $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{O}$ (316.3) Ber. C 72.15 H 10.52 N 8.82
Gef. C 71.97 H 10.56 N 8.97 Molmasse 316

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Triphenoxyboran (8)

a) Zu 0.71 g (3.2 mmol) 2 in 10 ml Pentan wurde bei -40°C unter Rühren eine Lösung von 0.30 g (3.2 mmol) Phenol in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h registrierte man im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 24.4 ppm (7) und 2.8 ppm ($h(1/2) = 25$ Hz). Nun wurde alles Flüchtige i. Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 20 ml Hexan digeriert. Die Lösung enthielt laut ^{11}B -NMR-Spektrum 8. Im Kondensat zeigte das Protonenresonanzspektrum neben CH_2Cl_2 ($\delta^1\text{H} = 5.33$) und Pentan (1.30 m, 0.91 m) ein Singulett bei $\delta = 1.13$ (*tert*-Butylamin). Ausb. an (unreinem) 8 0.46 g, Schmp. $\approx 93^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{BNO}_3$ (431.4) Ber. C 75.15 H 7.94 N 3.25 Gef. C 71.91 H 7.60 N 2.41

b) 0.10 g $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ und 0.06 ml 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (je 0.35 mmol) wurden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 30 min zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 2.8$, $h(1/2) = 25$ Hz. Der von CH_2Cl_2 befreite feste Rückstand schmolz bei 95°C . – NMR-Daten in C_6D_6 : $\delta^1\text{H} = 7.40$ –6.60 m (15, C_6H_5), 1.22 m (6, CH_2), 1.01 s (CH_3). – $\delta^{13}\text{C} = 158.2$, 129.4, 121.8, 119.8 (C_6H_5); 54.3 (C-2, -6), 36.5 (C-3, -5), 28.9 (C-7, -8), 16.8 (C-4).

Phenoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (11): 1.10 g (7.0 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Boran¹³⁾ und 1.32 g (14.0 mmol) Phenol wurden 3 h bei 160°C erhitzt. Danach war die Wasserstoffentwicklung beendet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum einer Probe, in CH_2Cl_2 gelöst, wies drei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 36.9$ (t, tmpBH_2), 29.9 (d, 11) und 16.8 ($\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$) auf. Die destillative Aufarbeitung lieferte bei $52^{\circ}\text{C}/8$ Torr tmpBH_2 und bei $85^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.71 g 11 (40%). Im Rückstand blieb $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, Schmp. 91 – 93°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BNO}$ (254.2) Ber. C 73.48 H 9.87 N 5.71 Gef. C 73.47 H 9.54 N 5.59

Reaktion von 11 mit Phenol: 0.20 g (0.8 mmol) 11 und 0.10 g (1.0 mmol) Phenol wurden 3 h bei 150°C zur Reaktion gebracht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung zeigte danach Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 29.9$ (d, 11), 16.8 (s, $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$) und 2.5 (s, 8). Nach Zugabe von 0.5 g Phenol war das Signal bei 29.9 nicht mehr beobachtbar, und das bei 2.5 hatte beträchtlich an Intensität gewonnen. Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin führte langsam zu einem einzigen Signal bei 2.5 ppm (8).

Acetoxy(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (12): Zu 1.38 g (6:2 mmol) 2 in 20 ml Hexan wurden bei 0°C unter Rühren in 1 h 0.37 g (6.2 mmol) Eisessig, in 20 ml Hexan gelöst, getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. gingen nach Abkondensieren des Hexans 1.36 g 12 (78%) bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr als hydrolyseempfindliche Flüssigkeit über.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2$ (282.2) Ber. C 63.84 H 11.07 N 9.93
Gef. C 64.35 H 10.99 N 10.34 Molmasse 282

(*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)(trifluoracetoxyl)boran (**13**): Wie bei **12** beschrieben aus 0.89 g **2** und 0.46 g CF₃CO₂H (je 4.0 mmol) in 40 ml Hexan. Ausb. 1.00 g **13** (74%), Sdp. 50°C/10⁻² Torr.

C₁₅H₂₈BF₃N₂O₂ (336.2) Ber. C 53.59 H 8.39 N 8.33
Gef. C 53.70 H 8.34 N 8.40 Molmasse 336

tert-Butylammonium-tetraacetatoboran (**14**): Durch Zutropfen von 0.86 g (14.3 mmol) wasserfreier Essigsäure in 20 ml Hexan zu einer Lösung von 0.80 g (3.6 mmol) **2** in 10 ml Hexan bildete sich ein Niederschlag von **14**, Ausb. 1.17 g (100%), Schmp. 121–122°C. Im Kondensat wurde ¹H-NMR-spektroskopisch 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin nachgewiesen. – δ¹¹B (CH₂Cl₂) = -0.5, h(1/2) = 15 Hz.

C₁₂H₂₄BNO₈ (321.1) Ber. C 44.88 H 7.53 N 4.36 Gef. C 44.25 H 7.80 N 5.20

(*tert*-Butylamino)(ethylthio)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**16a**): Wie nachstehend aus 0.92 g **2** (4.1 mmol) und 0.3 ml C₂H₅SH in insgesamt 25 ml Hexan. Ausb. 0.66 g **16a** (57%) vom Sdp. 75°C/10⁻² Torr.

C₁₅H₃₃BN₂S (284.3) Ber. C 63.34 H 11.70 N 9.85 Gef. C 63.54 H 11.75 N 9.80

(*tert*-Butylamino)(*tert*-butylthio)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**16b**): Eine Lösung von 1.02 g (4.6 mmol) **2** und 0.5 ml (4.6 mmol) 1,1-Dimethylethanthiol in 15 ml Hexan zeigte nach 30 min Röhren zwei ¹¹B-NMR-Signale bei 34.9 und 3.9 ppm im Verhältnis 3:2. Nach 2 h hatte sich **16b** quantitativ gebildet. Die destillative Aufarbeitung lieferte 1.00 g **16b** (70%) vom Sdp. 95°C/10⁻² Torr. – δ¹¹B = 34.9.

C₁₇H₃₇BN₂S (312.4) Ber. C 65.37 H 11.94 N 8.97
Gef. C 65.55 H 11.91 N 9.06 Molmasse 312

Amino(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**17**): Zu einer Lösung von 0.93 g (4.2 mmol) **2** in 10 ml Pentan wurden bei -196°C 4.2 mmol NH₃ kondensiert. Unter Röhren wurde aufgetaut und **17** (0.55 g, 55%) durch Destillation isoliert, Sdp. 53°C/10⁻² Torr.

C₁₃H₃₀BN₃ (239.2) Ber. C 65.27 H 12.64 N 17.57
Gef. C 65.99 H 12.70 N 17.43 Molmasse 239

(*tert*-Butylamino)(isopropylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**18**): Darstellung wie bei **3** aus 1.02 g (4.6 mmol) **2** und 0.39 ml (4.6 mmol) Isopropylamin in 15 ml Pentan. 2 h Rückfluß. Ausb. 0.79 g **18** (61%), Sdp. 60°C/10⁻² Torr.

C₁₆H₃₆BN₃ (281.3) Ber. C 68.32 H 12.90 N 14.94
Gef. C 68.41 H 13.07 N 14.93 Molmasse 281

Bis(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**19**): Analog **3** aus 0.64 g (2.9 mmol) **2** und 0.30 ml (2.9 mmol) *tert*-Butylamin in 15 ml Pentan. Nach 5 h Kochen unter Rückfluß etwa 80proz. Umsatz, nach weiteren 2 h quantitativ. Ausb. 0.52 g **19** (61%), Sdp. 80°C/10⁻² Torr, Lit.¹³⁾ Sdp. 83°C/10⁻² Torr. – δ¹¹B (CH₂Cl₂) = 24.5, Lit.¹³⁾ δ¹¹B = 24.5.

Anilino(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**20**): Analog **3** aus 0.91 g (4.1 mmol) **2** und 0.37 ml (4.1 mmol) Anilin in 25 ml Hexan. 30 min Rückfluß. Ausb. 0.70 g **20** (55%), Sdp. 90°C/10⁻² Torr.

C₁₉H₃₄BN₃ (315.3) Ber. C 72.38 H 10.87 N 10.33
Gef. C 72.14 H 10.78 N 10.53 Molmasse 315

(*tert*-Butylamino)(dimethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**21**): Auf eine Lösung von 0.89 g (4.0 mmol) **2** in 15 ml Pentan wurden bei -196°C 4.1 mmol Dimethylamin

kondensiert. Unter Rühren taute man in 1 h auf. Die fraktionierende Destillation lieferte 0.62 g **21** (58%) vom Sdp. 67°C/10⁻² Torr.

$C_{15}H_{34}BN_3$ (267.3) Ber. C 67.41 H 12.82 N 15.72
Gef. C 67.73 H 12.44 N 15.63 Molmasse 267

Umsetzung von 2 mit Diethylamin: Zu 0.74 g (3.3 mmol) **2** in 10 ml Pentan fügte man 0.34 ml (3.3 mmol) Diethylamin in 5 ml Pentan. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß war keine nennenswerte Umsetzung im ¹¹B-NMR-Spektrum erkennbar. Nun wurden 10 ml Toluol zugefügt und das Pentan abdestilliert. Nach 3 h Kochen unter Rückfluß zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum einen breiten Signalberg bei 20–30 ppm. Die Destillation lieferte wenig Flüssigkeit bei 60–65°C/10⁻² Torr, die ¹¹B-NMR-Signale bei 26.8, 30.9 und 45.1 ppm aufwies. Der Rückstand zeigte Signale bei 34.5, 28.1 und 22.2 ppm. Das Signal bei $\delta^{11}B = 34.5$ geht auf dimeres **2** zurück.

Analoges gilt für die Umsetzung von **2** mit Diisopropylamin.

(tert-Butylamino)(1-pyrrolidinyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (22): Analog **3** aus 0.91 g (4.1 mmol) **2** in 15 ml Pentan und 0.34 ml (4.1 mmol) Pyrrolidin in 5 ml Hexan; 1 h Rückfluß. Ausb. 0.65 g **22** (54%), Sdp. 96°C/10⁻² Torr.

$C_{17}H_{36}BN_3$ (293.3) Ber. C 69.62 H 12.37 N 14.33
Gef. C 69.92 H 11.84 N 14.14 Molmasse 293

(tert-Butylamino)(1-pyrrolyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (23): Wie vorstehend aus je 4.5 mmol **2** und Pyrrol in Pentan/Hexan. Ausb. 0.66 g **23** (51%), Sdp. 85°C/10⁻² Torr.

$C_{17}H_{32}BN_3$ (289.3) Ber. C 70.59 H 11.15 N 14.53
Gef. C 70.56 H 11.35 N 14.36 Molmasse 289

(tert-Butylamino)(1-pyrazolyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (24): Aus 1.01 g (4.6 mmol) **2** in 20 ml Hexan und einer Suspension von 0.31 g (4.6 mmol) Pyrazol in 10 ml Hexan. Nach 1 h lag eine klare Lösung vor. Destillative Aufarbeitung lieferte 0.78 g **24** (59%) vom Sdp. 90°C/10⁻² Torr.

$C_{16}H_{31}BN_4$ (290.3) Ber. C 66.21 H 10.77 N 19.30
Gef. C 66.40 H 10.31 N 20.13 Molmasse 290

(tert-Butylamino)(1-imidazolyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (25): Analog **24** aus 0.95 g (4.3 mmol) **2** und 0.29 g Imidazol in 30 ml Hexan. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Produkt wurde aus 10 ml Pentan umgelöst. Ausb. 0.68 g **25** (55%), Schmp. 73–74°C.

$C_{16}H_{31}BN_4$ (290.3) Ber. C 66.21 H 10.77 N 19.30
Gef. C 64.91 H 10.82 N 19.21 Molmasse 290

(tert-Butylamino)(N',N'-dimethylhydrazino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (26): Aus 1.00 g **2** (4.5 mmol) in 10 ml Hexan und 0.34 ml *N,N*-Dimethylhydrazin in 5 ml Hexan. 30 min bei 20°C. Ausb. 0.77 g (61%) **26**, Sdp. 65°C/10⁻² Torr.

$C_{15}H_{35}BN_4$ (282.3) Ber. C 63.82 H 12.50 N 19.85 Gef. C 63.83 H 12.32 N 19.71

(tert-Butylamino)(N,N'-dimethylhydrazino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (27): Wie vorstehend aus 1.00 g (4.5 mmol) **2** und 0.33 ml *N,N'*-Dimethylhydrazin in insgesamt 15 ml Hexan. Destillation nach 30 min. Ausb. 0.64 g **27** (50%), Sdp. 80°C/10⁻² Torr.

$C_{15}H_{35}BN_4$ (282.3) Ber. C 63.82 H 12.50 N 19.85 Gef. C 66.58 H 12.70 N 19.20

- ¹⁾ 160. Mitteil.: *D. Männig und H. Nöth*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., eingereicht.
- ²⁾ *H. Nöth und S. Weber*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1983).
- ³⁾ Eine Lösung von $\text{B}(\text{OH})_3$ in Dimethylformamid zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei 20.0 ppm, $\delta(1/2) = 350$ Hz.
- ⁴⁾ *W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce*, J. Chem. Soc. **1957**, 381.
- ⁵⁾ *R. K. Bartlett, H. S. Turner, R. J. Warne und M. A. Young*, J. Chem. Soc. **1966**, 479.
- ⁶⁾ *I. Kronawitter und H. Nöth*, Chem. Ber. **105**, 2423 (1972).
- ⁷⁾ In der Hitze zerfällt **8** in die Komponenten, die in Lösung nur langsam wieder zum Addukt abreagieren.
- ⁸⁾ *K. Niedenzu, R. B. Read und S. S. Selig*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **10**, 373 (1980).
- ⁹⁾ ^{a)} *P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert und H. D. Williams*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 662. — ^{b)} *J. R. Bowser, R. H. Neilson und R. L. Wells*, Inorg. Chem. **17**, 1882 (1978).
- ¹⁰⁾ *K. Niedenzu und W. Weber*, J. Organomet. Chem. **195**, 27 (1980).
- ¹¹⁾ *P. Paetzold, C. von Plotho, H. Schwan und H. U. Meier*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 610 (1984).
- ¹²⁾ *A. Brandl*, Diplomarbeit, Univ. München 1984.
- ¹³⁾ *S. Weber*, Dissertation, Univ. München 1984.
- ¹⁴⁾ *H. Nöth und S. Weber*, Chem. Ber. **118**, 2144 (1985).

[335/85]