

Beiträge zur Chemie des Bors, 165¹⁾

Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboran-Derivate

Ulrike Höbel^{a)}, Heinrich Nöth* und Helene Prigge^{b)}

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

Eingegangen am 15. März 1985

Es werden Verfahren zur Darstellung von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen R_2BX ($X = F, Cl, Br, I, OR', SCH_3, NH_2, NHR'$ und NR_2') beschrieben, die von den leicht zugänglichen (Dimethylamino)diorganylboranen **2a, b** ausgehen. Diese erhält man durch Alkylierung des (Dimethylamino)dioxaborolans **1a** mit $(CH_3)_2CHMgBr$ bzw. $(CH_3)_3CLi$. Der Einfluß der raumerfüllenden Gruppen R auf die Reaktivität wird an einer Reihe von Beispielen aufgezeigt.

Contributions to the Chemistry of Boron, 165¹⁾

Diisopropyl- and Di-*tert*-butylborane Derivatives

Methods for the preparation of diisopropyl- and di-*tert*-butylboranes R_2BX ($X = F, Cl, Br, I, OR', SCH_3, NH_2, NHR'$, and NR_2') are described. They use the readily accessible (dimethylamino)diorganylboranes **2a, b** which are conveniently obtained from the (dimethylamino)dioxaborolane **1a** by reaction with $(CH_3)_2CHMgBr$ and $(CH_3)_3CLi$, respectively. The influence of the bulky groups R on the reactivity of these boranes is demonstrated for a number of examples.

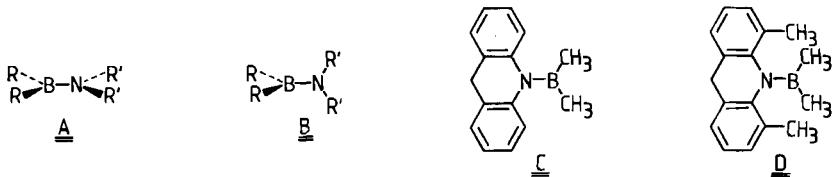
Monoaminoborane vom Typ **A** enthalten eine BN-Bindung, deren Bindungsordnung substituentenabhängig der einer Doppelbindung entsprechen kann. Experimentelle Belege dafür folgen aus Schwingungsspektren²⁾, Dipolmomenten³⁾, Rotationsbarrieren⁴⁾, Photoelektronenspektren⁵⁾ und Bindungsabständen⁶⁾. Ferner wurde ein direkter Zusammenhang zwischen π -Ladungsdichte am Bor-Atom und chemischer Verschiebung $\delta^{11}B$ festgestellt⁷⁾.

Eine weitere experimentelle Überprüfung ist durch Synthese von Modell-Aminoboranen möglich, in denen statt der planaren Konformation **A** eine „orthogonal“ Konformation **B** vorliegt. Bei Gültigkeit des π -Bindungsmodells sollte die BN-Bindung in Monoaminoboranen vom Typ **B** nicht nur über eine längere BN-Bindung verfügen, sondern in den ^{11}B -Kernresonanzspektren zu einem deutlichen Abschirmungsverlust am Bor-Kern führen.

Da **A** gegenüber **B** energetisch bevorzugt ist, kann die Konformation **B** nur durch sterische Effekte stabilisiert werden. Dies erfordert sowohl am Bor- als auch am Stickstoff-Atom raumerfüllende Substituenten. Sterisch anspruchsvolle Gruppen am N-Atom alleine scheinen hierfür nicht ausreichend zu sein, wie die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Verbindungen **C** und **D** zeigt⁸⁾.

^{a)} Teil der Staatsexamensarbeit, Univ. München 1982.

^{b)} Teil der Dissertation, Univ. München 1983.



Boran-Derivate mit sperrigen Organylgruppen am Bor-Atom sind mit Ausnahme der Dimesitylborane⁹⁾ vergleichsweise wenig untersucht. Letztere zeigen zwar in ihrem chemischen Verhalten eine Reihe von Eigenschaften, die für sterische Hinderung bei nucleophilen Substitutionsreaktionen typisch sind, jedoch belegen spektroskopische Untersuchungen¹⁰⁾, daß die BN-Bindungsverhältnisse eher dem Typ A entsprechen.

Di-*tert*-butylborane, die ebenfalls erhebliche sterische Effekte aufweisen sollten, sind in der Literatur noch kaum beschrieben. Dies gilt auch für Diisopropylborane. Wir berichten daher über die Darstellung und Reaktionen dieser Diorganylborane sowie in der nachfolgenden Arbeit¹¹⁾ über kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an diesen Verbindungen.

1. Synthese von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen R_2BX

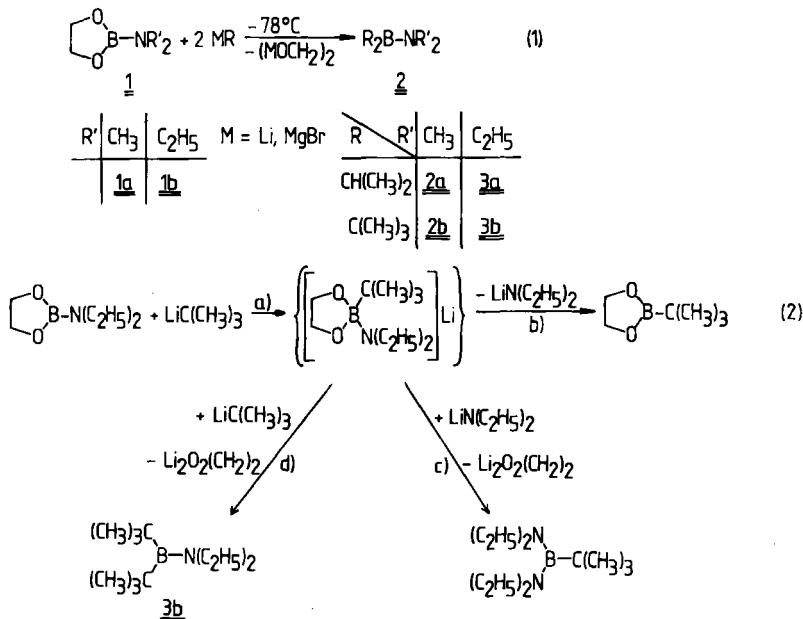
1.1. Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylborane

Diorganylborane R_2BX sind für zahlreiche Substituenten R bekannt im Gegensatz zu Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen¹²⁻¹⁴⁾. Einer der Gründe hierfür dürfte in der Schwierigkeit zu suchen sein, die *tert*-Butylgruppe isomerenfrei an das Bor-Atom zu binden¹⁵⁾.

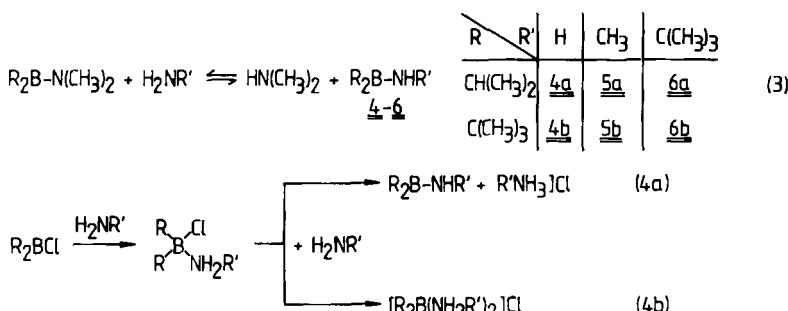
Während die isomerenfreie Einführung von *tert*-Butylgruppen in Borane durch Umsetzung von *tert*-Butyllithium mit Alkoxy- und Alkylthioboranen gelingt^{13,16)}, lassen sich Isopropylborane am besten durch Reaktion der Grignard-Verbindung mit Alkoxyboranen oder Borfluoriden darstellen. Die selektive Anbindung zweier Organylgruppen an ein Bor-Atom gelingt mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von 2-(Dialkylamino)-1,3,2-dioxaborolan mit Metallorganylen bei tiefen Temperaturen nach (1). Da das B-Atom in den Dioxaborolanen **1a, b** in einem Heterocyclus integriert ist, werden Austauschreaktionen, die zu Nebenprodukten wie $RB(NR'_2)_2$, $B(NR'_2)_3$, BR_3 oder $BR_4^- M^+$ führen, unterdrückt.

Während **2a, b** und **3a** mit 40 – 70% Ausbeute isolierbar sind, entsteht bei der Reaktion zu **3b** auch $(CH_3)_3CB[N(C_2H_5)_2]_2$. Offensichtlich ist die in Gl. (2) formulierte Borat-Zwischenstufe sterisch so belastet, daß nicht nur eine Ringöffnung, sondern sterische Entlastung auch durch Abspaltung von $LiN(C_2H_5)_2$ erfolgt, das konkurrierend in die *tert*-Butylierung eingreift und zu *tert*-Butylbis(diethylamino)boran führt. Ferner liefern 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren Hinweise, daß bei der destillativen Aufarbeitung die *tert*-Butylgruppen isomerisieren.

Die Umsetzung von **1a** mit dem im Vergleich zu $LiC(CH_3)_3$ reaktiveren $LiCH(CH_3)_2$ führte bei gleichen Reaktionsbedingungen zu einer noch größeren Produktpalette als bei der Reaktion nach (2). Erhalten bzw. nachgewiesen wurden 2-Isopropyl-1,3,2-dioxaborolan, Tris(dimethylamino)boran, Triisopropylboran und Bis(dimethylamino)isopropylboran neben dem Hauptprodukt **2a**.



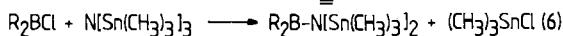
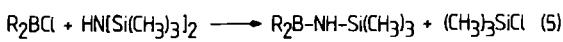
2a und **b** eignen sich nicht nur zur Synthese für zahlreiche weitere Diorganylborane (s. w. u.), sondern auch zur Gewinnung weiterer Aminodiorganylborane durch Umaminierung¹⁷⁾ gemäß (3). Die sterische Entlastung der Edukte durch Einführung von H_2N - bzw. $\text{R}'\text{HN}$ -Gruppen sowie die hohe Flüchtigkeit von Dimethylamin begünstigen die Verschiebung des Umaminierungsgleichgewichts zur Produktseite. Die Ausbeuten an **4a**–**6b** betragen 60–90%. Nach ^{11}B -NMR-Daten entsteht **6a** zwar in etwa 60proz. Ausbeute; es ließ sich jedoch nicht von unumgesetztem **2a** destillativ trennen.



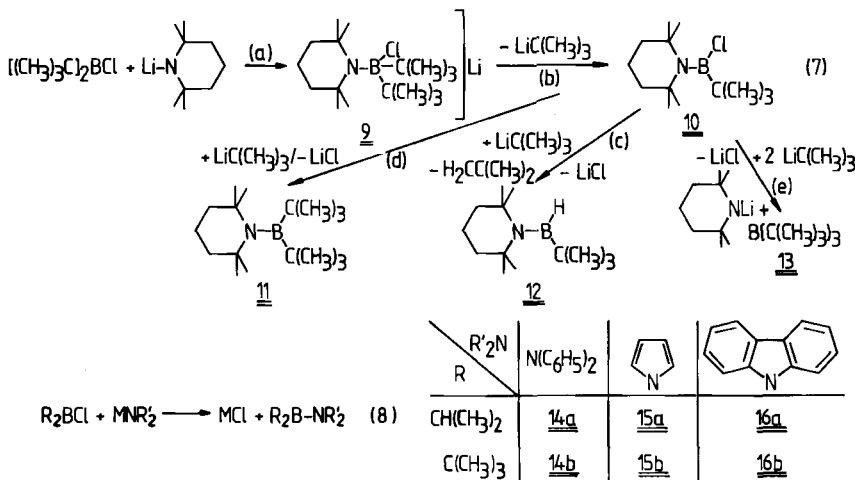
4a–**6b** erhält man auch durch Aminolyse der entsprechenden Diorganylborchloride nach (4). Nur im Falle von $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ und NH_3 und CH_3NH_2 fallen auch die Boroniumsalze¹⁸⁾ nach (4b) an; dies mindert die Ausbeuten an **4a** und **5a** auf 12 bzw. 35%. **6a** konnte hingegen mit 64proz. Ausbeute isoliert werden. Diese Ergebnisse unterstreichen den an sich bekannten Einfluß sterischer Faktoren auf den Aminolyseverlauf¹⁹⁾, hier allerdings seitens der R_2B -Gruppe.

Auch die Silazan-Spaltung durch Organylborhalogenide wird sterisch kontrolliert²⁰⁾. Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß Diisopropylborchlorid mit Hexamethyldisilazan über die Stufe 7a hinaus (Gleichung (5)) langsam bei 60°C zu Bis(diisopropylboryl)amin weiterreagiert, während die Umsetzung mit Di-*tert*-butylborchlorid selbst bei mehrtagigem Erhitzen auf 90°C auf der (Silylamino)-boran-Stufe 7b stehenbleibt.

Wesentlich leichter als die Silazan- erfolgt die Stannazan-Spaltung^{21,22)}. Bei Verwendung von Tris(trimethylstannylyl)amin erhält man nach (6) in guter Ausbeute die [Bis(trimethylstannylyl)amino]borane 8a, b. Dies zeigt, daß die hohe Polarität der SnN-Bindung und die relativ große SnN-Bindungslänge die Einführung der vergleichsweise sperrigen $[(CH_3)_3Sn]_2N$ -Gruppe an ein Boran selbst in Gegenwart zweier *tert*-Butylgruppen erlaubt. Allerdings beobachtete man bei der *langsam*en Bildung von 8b in erheblichem Maße auch Di-*tert*-butylmethylboran, d. h. es kommt die methylierende Wirkung der Trimethylstannylyl-Gruppe zum Tragen.



R	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
7a	8a	7b
		8b



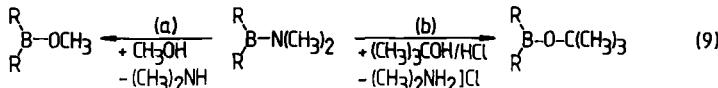
Versuche, Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylborane mit sterisch anspruchsvollen Aminogruppen (N(C₂H₅)₂, N[CH(CH₃)₂]₂, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) durch Reaktion von Diisopropylmethoxyboran oder Di-*tert*-butylborchlorid mit Lithiumamiden darzustellen, lieferten nur Produktgemische. Dabei spielt insbesondere im System Di-*tert*-butylborchlorid/Lithium-tetramethylpiperidid die Dehydroborierung nach (7c) eine erhebliche Rolle, da bereits bei -10°C vor allem das *tert*-Butyl(tetramethylpiperidino)boran 12 entsteht. Nachweisbar

sind ferner *tert*-Butylchlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**10**) und Tri-*tert*-butylboran (**13**), nicht jedoch Di-*tert*-butyl(tetramethylpiperidino)boran **11**. **9** nehmen wir als Borat-Zwischenstufe an, aus der sich $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ abspaltet, so daß über **10** die Folgeprodukte entstehen.

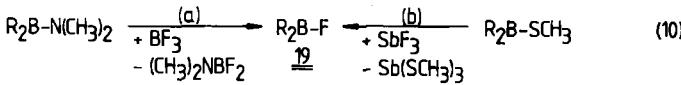
Verwendet man die Kaliumsalze von Diphenylamin, Pyrrol oder Carbazol, dann erhält man problemlos nach (8) die Aminoborane **14a**–**16b**.

1.2. Alkoxydiisopropyl- und Alkoxydi-*tert*-butylborane

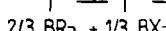
Von den zahlreichen Methoden zur Gewinnung von Alkoxydiorganylboranen²³⁾ eignen sich zur Darstellung der Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboran-Derivate

**17****18**

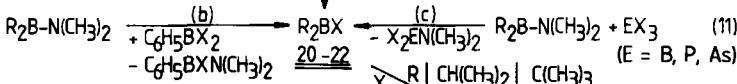
R	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	<u>17a</u>	<u>17b</u>
	<u>18a</u>	<u>18b</u>



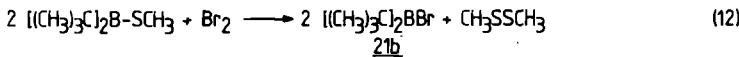
R	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
	<u>19a</u>	<u>19b</u>



(a)



X	R	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Cl		<u>20a</u>	<u>20b</u>
Br		<u>21a</u>	<u>21b</u>
I		<u>22a</u>	<u>22b</u>

21b

17a–**18b** die beiden in Gleichung (9) genannten. Im Gegensatz zur Methanolyse nach (9a) benötigt die Spaltung der BN-Bindung von **2a**,**b** mit *tert*-Butylalkohol Hilfestellung durch HCl zur Erhöhung der Elektrophilie des Borzentrums.

Während sich **17a** beim Erwärmen auf 50°C in $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCH}(\text{CH}_3)_2$ disproportioniert, fanden wir bei allen übrigen Alkoxyboranen keinen Substituentenaustausch. Dies zeigt wiederum den Einfluß sterischer Effekte auf, wobei die im Vergleich mit **17a** höhere kinetische Stabilität von **17b**, **18b** insofern überraschend ist, als *tert*-Butylborane vergleichsweise leicht dehydroborieren und Bor-Wasserstoff-Bindungen den Substituentenaustausch katalysieren.

1.3. Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborahalogenide

Die Aminoborane **2a**,**b** eignen sich hervorragend zur Darstellung von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborahalogeniden. So lieferte die Umsetzung mit BF_3 ²⁴⁾

nach (10a) problemlos die Diorganylborfluoride **19a, b**. Sehr reines Diisopropylborfluorid erhält man gemäß (10b) durch Fluorieren von Diisopropyl(methylthio)boran mit SbF_3 .

Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborchlorid **20a, b** entstehen bei Umsetzungen nach (11). Präparativ eignet sich die Komproportionierung²⁵⁾ (11a) besonders zur Darstellung von Diisopropylborchlorid, zumal Triisopropylboran leicht zugänglich ist²⁶⁾. (11b) bietet den besten Zugang zu Di-*tert*-butylborchlorid, **20b**. Obwohl sich dieses nach NMR-Untersuchungen quantitativ auch nach (11c) bildet, ließ sich kein von Nebenprodukten freies **20b** destillativ aus dem Reaktionsgemisch abtrennen.

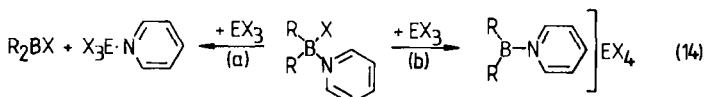
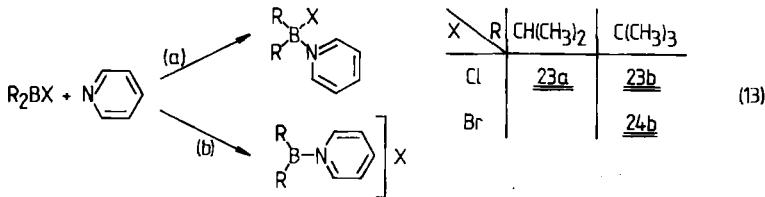
Nach den genannten Verfahren erhält man auch die Bromide **21a, b**. Für beide Verbindungen eignet sich die Bromierung von **2a, b** durch $C_6H_5BBr_2$ in Analogie zu Reaktion (11b). Umsetzungen mit BBr_3 und PBr_3 analog (11c) sind mit den gleichen Trennschwierigkeiten wie bei den Chloriden verbunden; hingegen erhält man reines **21b** bei der bromierenden BS-Spaltung²⁷⁾ nach (12).

Die quantitative Bildung der Iodide **22a, b** stellten wir nur in NMR-Experimenten bei der 1:1-Umsetzung von Bortriiodid mit **2a, b** sowie von Di-*tert*-butylmethoxyboran mit Bi_3 ($\rightarrow I_2BOCH_3 + 22b$) fest. Beim Erwärmen der Reaktionsmischungen bilden sich *tert*-Butylbordiiodid ($\delta^{11}B = 41.4$) bzw. *tert*-Butylmethoxyboriodid ($\delta^{11}B = 38.5$). Im Gegensatz dazu erfolgt kein $I/(CH_3)_2CH$ -Austausch zwischen **22a** und $(CH_3)_2NBI_2$. Dies dürfte auf die leichter erfolgende Dehydroborierung der *tert*-Butylborane zurückzuführen sein.

2. Einige Reaktionen von Di-*tert*-butylhalogenboranen mit Basen

Die klassischen Untersuchungen von *Brown*²⁸⁾ und *Stone*²⁹⁾ haben den Einfluß sterischer Faktoren auf die Stärke der BN-Bindung in Amin-Boran-Addukten aufgezeigt. An das sterisch stark abgeschirmte Bor-Atom in Tris-*tert*-butylboran addieren wegen der erheblichen B-Spannung nur sterisch wenig anspruchsvolle Basen, etwa H^- , CH_3^- oder NH_3 ¹²⁾. Pyridin bewirkt bereits eine Abspaltung von Isobuten unter Dehydroborierung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Reaktivität von Di-*tert*-butylborchlorid prüften wir ihr Verhalten gegenüber Basen. Mit Trimethylamin – dem einfachsten tertiären Amin – erfolgt keine Reaktion; mit NH_3 und $HN-(CH(CH_3)_2)_2$ sind neben geringen Addukt-Anteilen ¹¹B-NMR-spektroskopisch in erster Linie die Substitutionsprodukte festzustellen (vgl. (4)). Die Darstellung des



Aminoborans **4b** ist also im Gegensatz zur analogen Isopropyl-Verbindung (Boronium-Salz-Bildung) durch Aminolyse des Chlorids möglich.

Setzt man die Dialkylhalogenborane **20a, b** und **21b** mit Pyridin um, so entstehen 1:1-Addukte nach (13a). Trotz der sperrigen Organylgruppen, insbesondere der *tert*-Butyl-Gruppe, kommt es also nicht zur Kationbildung gemäß (13b). In den 1:1-Addukten ist das Pyridin allerdings nicht sehr fest gebunden, denn eine Lewis-Säure (AlCl_3 , AlBr_3) spaltet kein Halogenid-Ion gemäß (14b) ab, wie dies etwa beim Addukt von Acridin an 9-Chlor-9-borafluoren der Fall ist³⁰⁾, sondern nur die Base Pyridin nach (14a).

Über die *N*-Metallierung von Aminodi-*tert*-butyl- und -diisopropylboranen, die zu stabilen *N*-metallierten Spezies führt und die im Gegensatz zu den bisher bekannten Beispielen³¹⁾ frei von Boraten sind³²⁾, werden wir demnächst berichten.

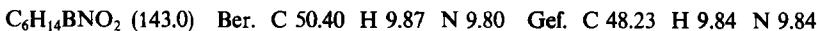
Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Chemetall GmbH* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Dank gilt Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter N_2 , z. T. in einer Hochvakuumapparatur, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. — Spektroskopische Untersuchungen: Bruker WP 200 (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N), Jeol FX 90 (^1H), Varian CH 7 (Massenspektren), Perkin-Elmer 326 (IR-Spektren). Standards für NMR-Untersuchungen: iTMS (^1H), CDCl_3 oder C_6D_6 (^{13}C), $\text{eBF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (^{11}B), NO_3^- (^{14}N).

2-(Dimethylamino)-1,3,2-dioxaborolan (1a)³³⁾: Die Lösung von 62.55 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (438 mmol) in 75 ml Hexan wird zum Sieden erhitzt (110°C Ölbad). Nun fügt man in 4 h 27.2 g (438 mmol) Ethylenglycol so zu, daß laufend Dimethylamin entweicht. Anschließend wird das Hexan abdestilliert. **1a** geht beim Sdp. 42°C/25 Torr über. Ausb. 44.5 g (88%). $\rho = 0.9872 \text{ g cm}^{-3}$. $\delta^{11}\text{B} = 24.7$ (C_6D_6). $\delta^1\text{H} = 2.73$ (3), 4.11 (2).

2-(Diethylamino)-1,3,2-dioxaborolan (1b): Wie vorstehend aus 41.04 g $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (181 mmol) und 11.21 g (181 mmol) Ethylenglycol in 48 h. Diethylamin wird über einen Kolonnenkopf abdestilliert. **1b** geht beim Sdp. 64°C/12 Torr über. Ausb. 18.9 g (73%). — m/z für Molekülpeak (% Ber., % Gef.): 142 (24.0, 25.5), 143 (100.0, 100.0), 144 (7.4, 9.0), 145 (0.6, 0.7). — $\delta^{11}\text{B} = 24.9$, $h_{1/2} 60 \text{ Hz}$. — $\delta^{14}\text{N} = -319$, $h_{1/2} 480 \text{ Hz}$. — $\delta^1\text{H} = 3.75$ (OCH_2 , 2), 3.06 (NCH_2 , 2; $J = 7.1 \text{ Hz}$), 0.98 (CH_3 , 3; $J = 7.1 \text{ Hz}$). — $\delta^{13}\text{C} = 65.30$ (OC , $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 147.0 \text{ Hz}$), 40.31 [NC , $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 134.1$, $^2\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 4 \text{ Hz}$], 15.54 [NCC , $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 125.5$, $^2\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 2.6 \text{ Hz}$].



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (Dialkylamino)diisopropyl- und (Dialkylamino)-di-*tert*-butylboranen aus Amino-1,3,2-dioxaborolanen: Eine Lösung von 100 mmol Dioxaborolan (**1a, b**) in ca. 30 ml Hexan wird auf -78°C abgekühlt. Unter Röhren tropft man dann die doppelte molare Menge $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ -Hexan bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ -Ether-Lösung (letztere frisch zubereitet) innerhalb von 2 h zu. Danach wird die gebildete Suspension 3 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abtrennen vom Unlöslichen wird dreimal mit je 20 ml Hexan nachgewaschen, vom Filtrat bei 50 Torr das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Analysendaten: siehe Tab. 1.

(Dimethylamino)diisopropylboran (**2a**): 11.5 g **1a** (100 mmol), 200 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ in 150 ml Ether; Ausb. 8.73 g (62%), Sdp. 49°C/2 Torr. — Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 140 (23.8, 24.2), 141 (100, 100), 142 (9.5, 9.1), 143 (0.4, 0).

Di-tert-butyl(dimethylamino)boran (2b): 11.7 g **1a** (101.5 mmol), 129 ml 1.57 M $(\text{CH}_3)_3\text{CLI}$ in Hexan (203 mmol); Ausb. 11.9 g (69%); Sdp. 45°C/4 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 168 (23.7, 27.0), 169 (100, 100), 170 (11.7, 11.0).

(Diethylamino)diisopropylboran (3a): 11.6 g **1b** (80.8 mmol), 162 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ in 120 ml Ether; Ausb. 5.74 g (43%), Sdp. 56°C/8 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 168 (23.7, 24.3), 169 (100, 100), 170 (11.7, 10.8).

Tab. 1. Analysenergebnisse der Verbindungen **2a**–**15b**

	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
		C	H	N
2a	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BN}$ (141.07)	Ber. 68.12 Gef. 68.50	14.29 14.30	9.93 10.67
2b	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}$ (169.12)	Ber. 71.02 Gef. 71.11	14.30 14.21	8.28 8.71
3a	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}$ (169.12)	Ber. 71.02 Gef. 70.94	14.30 15.01	8.28 8.39
4a	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BN}$ (113.01)	Ber. 63.77 Gef. 63.57	14.27 14.00	12.39 13.03
4b	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BN}$ (141.07)	Ber. 68.18 Gef. 67.55	14.20 13.59	9.94 10.10
5a	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{BN}$ (127.04)	Ber. 66.18 Gef. 67.36	14.28 13.86	11.03 10.85
5b	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BN}$ (155.09)	Ber. 69.70 Gef. 70.35	14.30 13.46	9.03 9.28
6a	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}$ (169.12)	Ber. 71.02 Gef. 71.00	14.30 13.98	8.28 7.65
6b	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BN}$ (197.12)	Ber. 73.10 Gef. 72.39	14.31 13.37	7.10 6.85
7a	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (185.20)	Ber. 58.37 Gef. 58.27	13.06 12.40	7.56 7.69
14b	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{BN}$ (293.04)	Ber. 81.97 Gef. 79.29	9.55 9.15	4.78 5.16
15a	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BN}$ (163.07)	Ber. 73.66 Gef. 74.54	11.13 11.52	8.59 7.85
15b	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{BN}$ (191.13)	Ber. 75.41 Gef. 73.22	11.60 10.58	7.33 5.91

Di-tert-butyl(diethylamino)boran (3b): 3.9 g **1b** (27 mmol), 34.6 ml 1.56 M $(\text{CH}_3)_3\text{CLI}$ -Lösung in Hexan; Ausb. 1.35 g (25%), Sdp. 60°C/1 Torr. Nach $^1\text{H-NMR}$ mit $\approx 10\%$ *tert*-Butylbis(diethylamino)boran verunreinigt.

Reaktion von 2-(Dimethylamino)-1,3,2-dioxaborolan (1a) mit Isopropyllithium: 13.58 g **1a** (118.3 mmol) in 50 ml Hexan werden bei -70°C innerhalb von 2 h mit 147.9 ml einer 1.6 M $(\text{CH}_3)_2\text{CHLi}$ -Lösung in Hexan (236.6 mmol) unter kräftigem Rühren versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach Erwärmung auf Raumtemp. hält man 1 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Unlösliche abgesaugt, dreimal mit je 20 ml Hexan nachgewaschen und vom Filtrat bei $25^\circ\text{C}/100$ Torr das Lösungsmittel abkondensiert. Die Destillation des Rückstands bei $60^\circ\text{C}/29$ Torr über eine 75-cm-Drehband-Kolonne lieferte 6.72 g einer farblosen Flüssigkeit, die sich laut $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum als Produktgemisch folgender Zusammensetzung erwies: $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 82.3$, 50%), **2a** (45.6, 36%) und $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (27.4, 14%).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Aminodiisopropyl- und Aminodi-tert-butylboranen durch Transaminierung: In die Lösung von **2a** oder **2b** (≈ 20 mmol) in Hexan oder

Pentan leitet man trockenes Amin (NH_3 , H_2NCH_3) so lange ein, bis die auftretende Wärmetönung abklingt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und destilliert. Flüssige Amine werden in äquimolaren Mengen zur Aminoboran-Lösung getropft und freiwerdendes Dimethylamin bei 80°C abgetrieben. Analysendaten: siehe Tab. 1.

Diisopropyl(methylamino)boran (5a): 2.8 g **2a** (20 mmol), CH_3NH_2 -Überschuß, 50 ml Pentan, 65 min bei 25°C ; Ausb. 1.5 g (60%), Sdp. $28^\circ\text{C}/10$ Torr. — Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 126 (23.9, 23.8); 127 (100, 100), 128 (8.4, 8.6), 129 (0.3, 0).

Di-tert-butyl(methylamino)boran (5b): 3.2 g **2b** (19.2 mmol), CH_3NH_2 -Überschuß, 20 ml Hexan, 75 min bei 25°C ; Ausb. 2.2 g (75%), Sdp. $43^\circ\text{C}/8$ Torr. — Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 154 (23.8, 25.6), 155 (100, 100), 156 (10.6, 12.3), 157 (0.5, 1.5).

Aminodiisopropylboran (4a): 3.9 g **2a** (28 mmol), NH_3 -Überschuß, 30 ml Pentan, 40 min; Ausb. 2.6 g (81%), Sdp. $50-54^\circ\text{C}/75$ Torr. — Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 112 (24.0, 25.4), 113 (100, 100), 114 (7.3, 7.3), 115 (0.2, 0).

Aminodi-tert-butylboran (4b): 13.4 g **2b** (79 mmol), NH_3 -Überschuß, 70 ml Hexan, 60 min; Ausb. 10.1 g (90%), Sdp. $43^\circ\text{C}/19$ Torr. — Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 140 (23.8, 25.4); 141 (100, 100), 142 (9.5, 11.1), 143 (0.4, 1.7).

Di-tert-butyl(tert-butylamino)boran (6b): 3.4 g **2b** (20 mmol), 1.5 g *tert*-Butylamin (20 mmol), 30 ml Hexan, 7 d bei 80°C ; Ausb. 2.4 g (60%), Sdp. $56^\circ\text{C}/3$ Torr. — Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 196 (23.6, 25.0), 197 (100, 100), 198 (13.9, 12.5).

Darstellung von Aminodiisopropyl- und Aminodi-tert-butylboranen durch Aminolyse der Diorganylborchloride

Allgemeine Vorschrift: 10–40 mmol R_2BCl werden unter Röhren in Pentan oder Hexan bei -60 bis 25°C mit 2 Äquivalenten Amin umgesetzt. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird ≈ 3 h unter Rückfluß gehalten und danach das Unlösliche abgesaugt. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert und der Rückstand destilliert.

Diisopropyl(methylamino)boran (5a): 6.9 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (52.3 mmol), 3.2 g CH_3NH_2 (105 mmol), 60 ml Pentan, -60°C ; Ausb. 2.3 g (35%), Sdp. $42^\circ\text{C}/25$ Torr.

Aminodiisopropylboran (4a): 5.4 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (40.6 mmol), 1.9 g NH_3 (112 mmol), 40 ml Pentan + 30 ml Ether; -40°C ; Ausb. 0.60 g (12%), Sdp. $50^\circ\text{C}/75$ Torr. Hauptmenge des Bors im Unlöslichen. Nach ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = 0.4$) und Auswaage des Unlöslichen liegt ein Boronium-Salz vor.

(tert-Butylamino)diisopropylboran (6a): 3.4 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (25.6 mmol), 3.7 g *tert*-Butylamin (51 mmol), 50 ml Pentan, -60°C ; Ausb. 2.7 g (64%), Sdp. $50-54^\circ\text{C}/10$ Torr.

Darstellung von / (Trimethylsilyl)amino/ diorganylboranen durch Silazanspaltung: Zu einer Lösung von R_2BCl in Hexan oder CH_2Cl_2 tropft man unter Röhren die äquivalente Menge Hexamethyldisilazan. Nach Kochen unter Rückfluß wird destillativ aufgearbeitet. Analytische Daten: siehe Tab. 1.

Diisopropyl/(trimethylsilyl)amino/boran (7a): 5.0 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (37.7 mmol), 6.1 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (37.7 mmol), 40 ml CH_2Cl_2 , -4°C , dann Rückfluß; Ausb. 5.7 g (81%), Sdp. $60^\circ\text{C}/40-45$ Torr.

Di-tert-butyl/(trimethylsilyl)amino/boran (7b): 1.8 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$ (10.9 mmol), 3.3 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (20.5 mmol), 40 ml Hexan, 25°C , dann Rückfluß; Ausb. 2.1 g (88%), Sdp. $30-35^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

Reaktion von Tris(trimethylstannyl)amin mit Diorganylborchloriden: $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ in 20 ml Hexan wurde bei -40°C mit der äquimolaren Menge **20a** bzw. **20b** in 20 ml Hexan umgesetzt und das Gemisch anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Während **20a** innerhalb 1 h bei Raumtemp. quantitativ zu **8a** reagierte, bildete sich **8b** selbst nach 4 Wochen bei 60°C nur zu 40%, wobei auch ca. 20% $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCH}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 86.5$) vorliegen.

[Bis(trimethylstannylyl)amino]diisopropylboran (8a): Ausb. 82%, Sdp. 83°C/0.1 Torr, $\delta^{11}\text{B} = 55.0$.

[Bis(trimethylstannylyl)amino]di-tert-butylboran (8b) ließ sich von gebildetem $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCH}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 86.0$), $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BNH}_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 49.1$) und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ sowie nicht umgesetztem $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ destillativ nicht abtrennen (Sdp. der 8b-haltigen Fraktion 25–40°C/10⁻³ Torr).

Reaktion von Di-tert-butylborchlorid (20b) mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid: Die Suspension von 20 mmol Lithiumtetramethylpiperidid in 20 ml Hexan wird bei 25°C mit 3.4 g 20b (21 mmol) in 20 ml Hexan tropfenweise versetzt. Nach 2 d Rühren wird unlösliches abgesaugt und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wobei der orangefarbene, zähe Rückstand im ¹¹B-NMR-Spektrum in Hexan ein breites Signal ($h_{1/2} \approx 400$ MHz, bei 80 MHz ¹H-Frequenz) mit Maximum bei 50 ppm zeigte. Neben 12 kann nach unserer Erfahrung auch ein Aminodi-tert-butylboran mit einem isomerisierten tmp-Rest zu diesem Signal beitragen. Ferner zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum noch geringe Intensitäten bei $\delta^{11}\text{B} = 86$ (BR₃) und 29.7 (BN₃-Gruppe?). Der zähe Rückstand konnte weder durch Destillation noch durch Sublimation oder Umkristallisieren gereinigt werden.

Reaktion von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid mit tert-Butyllithium: Die Lösung von 0.222 g (1.0 mmol) (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid in 1 ml Hexan und 0.5 ml [D₆]Benzol in einem 10-mm-NMR-Rohr wird auf –78°C abgekühlt. 1.27 ml einer 1.57 M Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{CLI}$ in Hexan (2.0 mmol) werden zugegeben, dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Die Umsetzung wurde ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt: bei –10°C zeigte die Lösung nach 10 min Reaktionszeit folgende Signale: $\delta^{11}\text{B} = 82.7$ (BR₃, 4%), 55.6 (tmpBCIR, 49%), 45.9 (tmpBHR, 12, 36%), 33.7 (tmpBCl₂, 7%) (R = C(CH₃)₃, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino). Diese veränderten sich selbst nach 7 d bei Raumtemp. nur unwesentlich. $\delta^{14}\text{N} = -220$, $h_{1/2} = 230$ Hz (tmpBHR), –267, $h_{1/2} = 300$ Hz (tmpBCIR).

Darstellung von Aminodiorganylboranen aus Diorganylborchloriden und Kaliumamiden: Die Kaliumamide werden in siedendem Toluol aus Kalium-Metall und der stöchiometrischen Menge Amin erhalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Amid abgesaugt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Amid suspendiert man sodann in Hexan und versetzt unter Rühren bei –78 bis –20°C mit der äquivalenten Menge R₂BCl in Hexan. Nach Auftauen auf Raumtemp. röhrt man weitere 12 h. Die vom unlöslichen befreite Lösung wird destillativ aufgearbeitet bzw. die feste Verbindung durch Umlösen gereinigt. Analysendaten siehe Tab. 1.

Diisopropyl-1-pyrrolylboran (15a): 2.9 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (22 mmol), 2.7 g KNC_4H_4 (25.9 mmol), 40 + 20 ml Hexan, –40°C; Ausb. 2.0 g (56%); Sdp. 45–50°C/1 Torr.

Di-tert-butyl-1-pyrrolylboran (15b): 1.2 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$ (7.4 mmol), 0.7 g KNC_4H_4 (6.9 mmol), 20 + 20 ml Hexan, –20°C. Es wurde nur das flüssige Rohprodukt untersucht. Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 190 (29.4, 23.6), 191 (100, 100), 192 (14.7, 13.9).

(Diphenylamino)diisopropylboran (14a): 0.90 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (6.6 mmol), 1.4 g $\text{KN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (6.8 mmol), 20 + 20 ml Hexan, –40°C. Es wurde nur das ¹¹B-NMR-reine Rohprodukt untersucht.

Di-tert-butyl(diphenylamino)boran (14b): 0.70 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$ (4.4 mmol), 1.6 g $\text{KN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (7.9 mmol), 30 + 20 ml Hexan, –78°C; Ausb. 0.85 g (67%); Schmp. 54–60°C. – Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 292 (18.8, 25.0), 293 (100, 100), 294 (20.0, 21.1).

9-Carbazolyl-diisopropylboran (16a): 0.80 g $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{BCl}$ (6.0 mmol), 1.5 g $\text{KNC}_{12}\text{H}_8$ (7.5 mmol), 15 + 15 ml Hexan, –40°C. Es wurde nur das Rohprodukt untersucht.

Di-tert-butyl-9-carbazolylboran (16b): 0.65 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCl}$ (4.1 mmol), 0.80 g $\text{KNC}_{12}\text{H}_8$ (4.0 mmol), 10 + 10 ml Hexan, -30°C ; Schmp. 180–210°C. – Kein Molekülpeak; Fragment ($\mathbf{M} - 56$)⁺: m/z (% Ber., % Gef.) = 234 (23.6, 44.2), 235 (100, 100), 236 (17.0, 17.4).

Diisopropylmethoxyboran (17a): 2.4 g **2a** (16.7 mmol) werden in 20 ml Pentan unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 0.50 g Methanol (16.7 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Dabei erwärmt sich die Mischung unter leichter Gasentwicklung. Nach 2 h unter Rückfluß wird Pentan bei $25^\circ\text{C}/80$ Torr abkondensiert und **17a** bei $25^\circ\text{C}/10$ Torr umkondensiert. Ausb. 1.8 g (83%), Sdp. 45–47°C/41 Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{BO}$ (127.9) Ber. C 65.67 H 13.38 Gef. C 60.81 H 11.93

Molmasse (MS): 128 (^{11}B , keine Verunreinigungen erkennbar)

Di-tert-butylmethoxyboran (17b): Analog **17a** aus 13.8 g **2b** (82 mmol), 2.6 g Methanol, 40 + 25 ml Pentan. Ausb. 11.3 g (88%), Sdp. 43–44°C/15 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BO}$ (156.1) Ber. C 69.29 H 13.56 Gef. C 63.69 H 12.08

Molmasse (MS): 156 (^{11}B , keine Verunreinigungen erkennbar)

tert-Butoxydiisopropylboran (18a): 2.4 g **2a** (16.7 mmol) in 20 ml Hexan werden mit 1.2 g *tert*-Butylalkohol (16.7 mmol) versetzt. Unter Röhren tropft man danach 32.1 ml einer 0.52 M HCl-Lösung in Ether zu. In exothermer Reaktion entsteht ein unlösliches Produkt, das nach 2 h Erwärmen unter Rückfluß abgetrennt wird. Pentan kondensiert man vom Filtrat bei ≈ 100 Torr ab; zurückbleibendes **18a** wird bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr umkondensiert.

tert-Butoxydi-tert-butylboran (18b): Analog **18a** aus 4.1 g **2b** (24.2 mmol), 20 ml Hexan, 1.8 g $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ und 37.5 ml 0.65 M HCl in Ether. Ausb. 2.8 g (58%), Sdp. 57°C/4 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BO}$ (198.2) Ber. C 72.74 H 13.78 Gef. C 72.56 H 13.58

Molmasse (MS): 198 (^{11}B , korrektes Isotopenmuster)

Fluordiisopropylboran (19a): In eine Lösung von 6.6 g **2a** (26.6 mmol) in 30 ml Pentan leitet man ca. 60 min lang trockenes BF_3 ein (Trockeneis-Kühler!). Unter Erwärmen bildet sich festes, dimeres $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ ³⁴⁾. Danach wird das Pentan i. Vak. abkondensiert (-30°C) und **19a** bei $25^\circ\text{C}/10$ Torr in eine -78°C kalte Falle kondensiert. Ausb. 3.6 g (66%). – $\delta^{11}\text{B} = 59.0$ (C_6D_6).

Di-tert-butylfluorboran (19b)

a) Wie vorstehend aus 3.4 g **2b** (20 mmol). Ausb. 1.7 g (60%), Sdp. 48–49°C/74 Torr. – Molekülpeak: m/z (% Ber., % Gef.) = 143 (23.9, 25.4), 144 (100, 100), 145 (9.1, 11.8).

b) 2.6 g frisch sublimiertes SbF_3 (14.5 mmol) werden bei -20°C in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 7.5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BSCH}_3$ ¹³⁾ in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. trennt man vom gebildeten unlöslichen ab. Die fraktionierende Destillation liefert 3.0 g **19b** (52%) vom Sdp. 48–49°C/74 Torr. – $\delta^{11}\text{B} = 57.5$ (C_6D_6).

Chlordinisopropylboran (20a)

a) Zu 3.9 g **2a** (27.4 mmol) in 30 ml Hexan tropft man bei -40°C eine Lösung von 4.4 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (27.4 mmol). Unter Röhren lässt man auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet danach durch fraktionierende Destillation auf. Ausb. 1.6 g (44%), Sdp. 31°C/30 Torr. – $\delta^{11}\text{B} = 77.8$ (C_6D_6).

b) Zu 29.0 g $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ (207 mmol) werden 12.2 g BCl_3 (103.7 mmol) kondensiert. Das Gemisch versetzt man mit 1 ml einer 1.4 M BH_3 -Lösung in THF. Nach 5 d Röhren zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum quantitative Umsetzung an. Die destillative Aufarbeitung

lieferte 33.3 g **20a** (81%), Sdp. 46–48 °C/70 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 131 (24.0, 26.5), 132 (100, 100), 133 (14.5, 16.3), 134 (32.2, 35.9).



Di-tert-butylchlorboran (20b)

a) Analog Vorschrift a) für **20a**: Ansatz: 8.9 g **2b** (52.5 mmol), 8.4 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (52.5 mmol), Ausb. 6.8 g (81%), Sdp. 48–50 °C/22 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 159 (23.9, 24.1), 160 (100, 100), 161 (16.7, 21.5), 162 (32.4, 32.8), 163 (2.9, 4.3), 164 (0.1, 0).

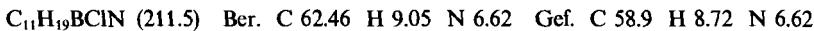
Bromdiisopropylboran (21a): Analog Vorschrift a) für **20a**: Ansatz: 2.8 g **2a** und 4.95 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ (je 20.2 mmol); Ausb. 1.9 g (54%), Sdp. 50 °C/20 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 175 (24.0, 39.0), 176 (100, 100), 177 (30.3, 32.1), 178 (98.1, 97.4), 179 (6.7, 7.7), 180 (0.2, 2.6).

Bromdi-tert-butylboran (21b)

a) Analog **21a**; Ansatz: 4.0 g **2b** und 5.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ (je 23.4 mmol); Ausb. 2.8 g (59%), Sdp. 39 °C/6 Torr.

b) 7.3 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BSCH}_3$ (42.7 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 werden bei –40 °C unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 4.1 g Br_2 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei bleibt eine leichte Braunfärbung bestehen. Nach Zugabe von einem Tropfen Hg wird 2 d gerührt. Vom Unlöslichen wird abfiltriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Ausb. 5.24 g **21b** (60%), Sdp: 38–39 °C/7 Torr. — Molekülpeak: *m/z* (% Ber., % Gef.) = 203 (23.9, 23.9), 204 (100, 100), 205 (32.5, 32.1), 206 (98.2, 98.2), 207 (8.9, 9.2), 208 (0.4, 0.9).

Chlor-diisopropylboran-Pyridin (23a): Die Lösung von 3.0 g **20a** (22.2 mmol) in 30 ml Pentan wird nach Abkühlen auf –70 °C unter Röhren mit einer Lösung von 1.95 g Pyridin (24.6 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Addukt abgesaugt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.3 g (70%). – $\delta^{11}\text{B} = 12.8$, $h_{1/2} 150$ Hz. – $\delta^{14}\text{N} = -135.4$, $h_{1/2} 370$ Hz. – $\delta^{13}\text{C}$ (*J*, Hz) = 145.01 (186.1), 140.1 (169.1), 124.5 (170.1) py; 19.74, 18.91 (CH_3); 20.4 (BC). – $\delta^1\text{H}$ (*J*, Hz) = 0.83 (d, 7.1), 1.11 (d, 7.1), 1.38 (sept., 7.1), 6.60 (t, 7.5), 6.94 (t, 8.4), 8.53 (d, 5.1) im Verhältnis 6:6:2:2:1:2.



Di-tert-butylchlorboran-Pyridin (23b): Wie vorstehend aus 3.2 g **20b** (20 mmol), 1.6 g Pyridin (20.2 mmol), 15 + 20 ml Hexan, –40 °C; Ausb. nicht bestimmt, Schmp. 123–127 °C. – $\delta^{11}\text{B}$ (CD_2Cl_2) = 14.0. – $\delta^{14}\text{N} = -133$, $h_{1/2} 132.8$ Hz. – $\delta^{13}\text{C} = 27.95$ BC, 31.72 C(CH_3), 123.7, 139.7, 146.0 (py).

Bromdi-tert-butylboran-Pyridin (24b): Wie bei **23a** aus 0.30 g **21b** (1.5 mmol), 0.12 g Pyridin (1.5 mmol), 10 + 5 ml Hexan, –40 °C; Ausb. 0.33 g (79%), Schmp. 142–148 °C. – $\delta^{11}\text{B} = 18.2$. – $\delta^1\text{H} = 0.85, 7.53–9.23$ (18:5). – $\delta^{13}\text{C} = 30.77$ (CCH_3), 148.8, 136.2, 123.6 (py).

Reaktion von $R_2\text{BCl} \cdot \text{Pyridin (23b)}$ mit AlCl_3 : 0.101 g (0.42 mmol) **23b** werden in 0.74 g CH_2Cl_2 gelöst. Anschließend werden bei –78 °C 0.30 mmol AlCl_3 zugegeben und ^{11}B - und ^{27}Al -NMR-Spektren bei –67 °C und bei Raumtemp. registriert. – $\delta^{11}\text{B} = 14.3$ (**23b**), 78.6 (**20b**). – $\delta^{27}\text{Al} = 110.6$ ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{py}$).

Reaktion von $R_2\text{BBr} \cdot \text{Pyridin (24b)}$ mit AlBr_3 : 60 mg (0.21 mmol) **24b** werden in 0.66 g CH_2Cl_2 gelöst. Anschließend fügt man bei –78 °C 0.30 mmol AlBr_3 zu und registriert ^{11}B - und ^{27}Al -NMR-Spektren bei –67 °C und Raumtemp. – $\delta^{11}\text{B} = 79.9$ (**21b**). – $\delta^{27}\text{Al} = 86.1$ ($\text{AlBr}_3 \cdot \text{py}$).

- ¹⁾ 164. Mitteil.: *P. Kölle* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **119**, 313 (1986), vorstehend.
- ²⁾ *G. M. Wyman*, *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4068; *A. Meller*, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 1 (1967); *H. J. Becher* und *H. T. Baechle*, *Chem. Ber.* **98**, 2159 (1965).
- ³⁾ *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer Verlag, Berlin, New York 1965; *H. J. Becher* und *J. Goubeau*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 273 (1952).
- ⁴⁾ *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **12**, 23 (1968); *D. Imbery*, *H. Jaeschke* und *H. Friebohm*, *Org. Magn. Reson.* **2**, 271 (1970); *R. H. Kovar* und *G. G. Waldvogel*, *Inorg. Chem.* **14**, 2239 (1975); *H. Friebohm*, *H. Morgenthaler*, *K. Autenrieth* und *M. L. Ziegler*, *Org. Magn. Reson.* **10**, 157 (1975); *H. Beall* und *C. H. Bushweller*, *Chem. Rev.* **73**, 465 (1973).
- ⁵⁾ *H. Bock* und *W. Fuß*, *Chem. Ber.* **104**, 1687 (1971); *M. F. Lappert*, *J. B. Pedley*, *P. N. K. Riley* und *A. Tweedale*, *Chem. Commun.* **1966**, 788; *G. H. King*, *S. S. Krishnamurty*, *M. F. Lappert* und *J. B. Pedley*, *Discuss. Faraday Soc.* **54**, 70 (1972).
- ⁶⁾ *G. J. Bullen* und *N. H. Clark*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 992.
- ⁷⁾ *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds in NMR: Basic Principles and Progress*, Bd. 14 (Editors *P. Diehl*, *E. Fluck* und *R. Kosfeld*), Springer Verlag, Berlin 1978; *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966); *W. Becker*, *W. Beck*, *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, ebenda **105**, 2883 (1972); *J. Kroner*, *D. Nölle* und *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **28**, 416 (1973).
- ⁸⁾ *J. Casanova* und *M. Geisel*, *Inorg. Chem.* **13**, 2873 (1974).
- ⁹⁾ *C. Brown*, *R. H. Cragg*, *T. J. Miller* und *D. O. N. Smith*, *J. Organomet. Chem.* **217**, 139 (1981); *N. M. D. Brown*, *F. Davidson*, *R. McMullan* und *J. W. Wilson*, ebenda **193**, 271 (1980); *N. M. D. Brown*, *F. Davidson* und *J. W. Wilson*, ebenda **210**, 1 (1981).
- ¹⁰⁾ *N. M. D. Brown*, *F. Davidson* und *J. W. Wilson*, *J. Organomet. Chem.* **192**, 133 (1980).
- ¹¹⁾ *H. Nöth* und *H. Prigge*, *Chem. Ber.* **119**, 338 (1986), nachstehend.
- ¹²⁾ *R. Köster* und *M. A. Graßberger*, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 169 (1968).
- ¹³⁾ *H. Nöth* und *T. Taeger*, *J. Organomet. Chem.* **142**, 281 (1977).
- ¹⁴⁾ *H. Klusik* und *A. Berndt*, *J. Organomet. Chem.* **232**, C21 – C23 (1982).
- ¹⁵⁾ *G. F. Hennion*, *P. A. McCusker* und *J. V. Marra*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3481 (1958).
- ¹⁶⁾ *G. F. Hennion*, *P. A. McCusker* und *A.-J. Rutkowski*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 617 (1958).
- ¹⁷⁾ *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **16**, 470 (1961); *K. Niedenzu* und *P. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340**, 329 (1965).
- ¹⁸⁾ *B. M. Mikhailov* und *N. S. Fedotov*, *Isv. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 1913 [Chem. Abstr. **56**, 7341g (1962)]; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **154**, 1128 (1964) [Chem. Abstr. **60**, 11863e (1964)].
- ¹⁹⁾ *H. Nöth*, *Prog. Boron Chem.* **3**, 211 (1970).
- ²⁰⁾ *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **16**, 618 (1961).
- ²¹⁾ *W. Storch* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **110**, 1636 (1977).
- ²²⁾ *P. Lang*, *H. Nöth*, *P. Otto* und *W. Storch*, *Chem. Ber.* **118**, 86 (1985).
- ²³⁾ *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. 13/3b, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- ²⁴⁾ *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- ²⁵⁾ *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. 13/3a/I, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- ²⁶⁾ *E. Krause* und *P. Nobbe*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 2118 (1931).
- ²⁷⁾ *W. Siebert*, *E. Gast*, *F. Riegel* und *M. Schmidt*, *J. Organomet. Chem.* **90**, 13 (1975).
- ²⁸⁾ *H. C. Brown*, *M. D. Taylor* und *M. Gerstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 431 (1944); *H. C. Brown* und *M. Gerstein*, ebenda **72**, 2923, 2926 (1950); *H. C. Brown*, *M. D. Taylor* und *S. Sujishi*, ebenda **73**, 2464 (1951).
- ²⁹⁾ Übersicht bei *T. D. Coyle* und *F. G. A. Stone*, *Prog. Boron Chem.* **1**, 83 (1964).
- ³⁰⁾ *Ch. K. Narula* und *H. Nöth*, *Inorg. Chem.* **24**, 2532 (1985).
- ³¹⁾ *H. Fußstetter*, *G. Kopietz* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **113**, 728 (1980); *H. Fußstetter*, *R. Kroll* und *H. Nöth*, ebenda **110**, 3829 (1977); *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **16**, 357 (1969); *R. Köster* und *G. Seidel*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1838.
- ³²⁾ *H. Prigge*, Dissertation, Univ. München 1983.
- ³³⁾ *R. H. Cragg* und *J. C. Lockhart*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2282 (1969).
- ³⁴⁾ *A. J. Banister*, *N. N. Greenwood*, *B. P. Straughan* und *J. Walker*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995.