

Beiträge zur Chemie des Bors, 179¹⁾

Synthese, Konformation und Molekülstruktur sterisch anspruchsvoller Aminomethylenboran-Vorstufen

Bernhard Glaser und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 10. Juli 1986

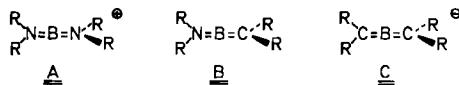
Die nucleophile Substitution eines Halogen-Atoms in (Tetramethylpiperidino)bordihalogeniden, tmpBX₂ (X = F, Cl, Br) durch Metallorganyle wird vor allem durch sterische Faktoren bestimmt. Der Ersatz eines F-Atoms durch eine Isopropyl- oder (Trimethylsilyl)methyl-Gruppe zu tmpB(F)R-Verbindungen gelingt problemlos, jedoch unterbleibt die Umsetzung bei Verwendung von tmpBCl₂ oder tmpBBr₂. LiCHPh₂ reagiert mit tmpBX₂ zu tmpB(X)CHPh₂; mit LiC(SiMe₃)Ph₂ gelingt die Substitution aber nur mit tmpBF₂. Im Fall von tmpBCl₂ erhält man das *p*-substituierte Boran 3. Zu vergleichbaren Ergebnissen führt 9-Lithiofluoren; man erhält die Borane 4a – c. 9-Lithio-9-(trimethylsilyl)fluoren reagiert wieder nur mit tmpBF₂ und liefert 4f. NMR-Daten legen für 4a eine *anti*-Stellung des Fluor-Atoms zum 9H-Atom der Fluorenyl-Gruppe nahe, die durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde. In 4f steht die Me₃Si-Gruppe jedoch *syn* zum Fluor-Atom.

Contributions to the Chemistry of Boron, 179¹⁾. — Synthesis, Conformation, and Molecular Structure of Sterically Crowded Aminomethyleneborane Precursors

Nucleophilic substitution of one halogen atom in (tetramethylpiperidino)boron dihalides, tmpBX₂ (X = F, Cl, Br) by metal organyls is determined primarily by steric factors. Replacement of one F-atom by an isopropyl or a (trimethylsilyl)methyl group to yield boranes of type tmpB(F)R present no problem. However, Cl or Br atoms cannot be substituted. Similarly, LiCHPh₂ reacts with tmpBX₂ to produce tmpB(X)CHPh₂, but LiC(SiMe₃)Ph₂ can substitute only one fluorine atom in tmpBF₂, while the *p*-substituted borane 3 is obtained by using tmpBCl₂. Comparable results were achieved with 9-lithiofluorene yielding the boranes 4a – c. In contrast, 9-lithio-9-(trimethylsilyl)fluorene reacts only with tmpBF₂ to produce 4f. NMR data of 4a suggest an *anti* orientation of the F-atom and the 9H-atom of the fluorene unit, ascertained by its X-ray molecular structure. In contrast, the trimethylsilyl derivative 4f adopts a *syn* geometry.

Aus der Reihe der Allen-isosteren und isostrukturellen Verbindungen mit Bor der Koordinationszahl 2 waren bis vor kurzem nur die Bis(amino)bor(1+)-Kationen, A, auch Borinium-Ionen genannt, eingehender untersucht worden^{2–4)}. Ein stabiles Allen-isosteres Aminomethylenboran B konnten wir kürzlich charakterisieren⁵⁾, während das nur bis 70K in einer Matrix stabile (CH₃)₂-

$N - B = CH_2$ von G. Maier et al.⁶⁾ erzeugt wurde. Das mit **A** und **B** isoelektronische Bis(methylen)borat-Anion **C** ist noch unbekannt⁷⁾.



Nach den Regeln von Goubeau⁸⁾ zur Ausbildung von Doppelbindungen zählen die Methylenborane zu den instabilen Vertretern, da die Summe der Elektronegativität von Bor und Kohlenstoff kleiner als 5 ist. Folglich ist zu erwarten, daß diese Verbindungsklasse nur durch Einführung hinreichend sperriger Substituenten kinetisch stabilisiert werden kann, wie dies in jüngster Zeit erfolgreich bei Doppelbindungen von C zu Si⁹⁾, P¹⁰⁾ und As¹¹⁾ gelungen ist. Von den verschiedenen Synthesemöglichkeiten haben wir die Entstehung von Boranen des Typs $R_2N - B(X) - CR_2SiMe_3$ sowie die Dehydrohalogenierung von $R_2N - B(Hal) - CHR_2$ eingehender untersucht⁵⁾. Zur sterischen und elektronischen Abschirmung des Bor-Atoms diente die Tetramethylpiperidino-Gruppe, die sich bei der kinetischen Stabilisierung von Aminoboronen hervorragend bewährt hat¹²⁾. Die Organylgruppe CHR_2 der Aminomethylenboran-Vorstufe soll sowohl zur kinetischen Stabilität des zu erzeugenden Aminomethylenborans beitragen als auch ein hinreichend acides Proton enthalten. Aus diesem Grunde wählten wir die Isopropyl-, die Diphenylmethyl- sowie die 9-Fluorenyl-Gruppe als Organylgruppe in den Aminoboranen $tmp - B(X) - CHR_2$. Über deren Synthese berichtet die vorliegende Arbeit.

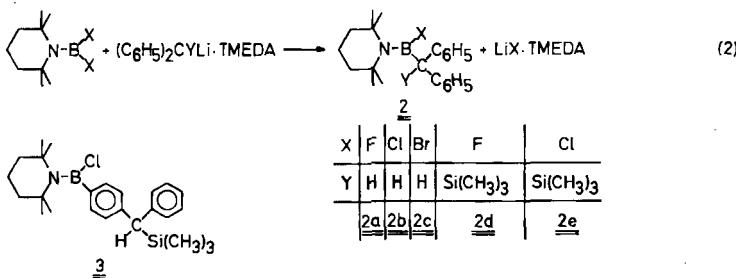
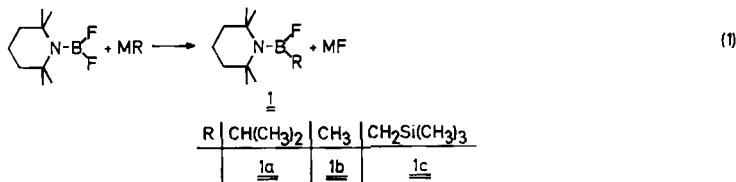
Darstellung

Aminohalogenorganylborane sind mit Ausnahme der Iodide eine bereits gut untersuchte Stoffgruppe¹³⁾. Von den drei Darstellungsmethoden, BN-Spaltung von Bis(amino)organylboranen mit Halogenwasserstoffen oder Säurehalogeniden, der partiellen Aminolyse von Organylborodihalogeniden und der Einführung von Organylgruppen in Aminoborodihalogenide mit Metallorganylen, dienten die beiden zuletzt genannten zur Synthese von (Tetramethylpiperidino)organylborfluoriden und -chloriden.

Während die Umsetzung von Isopropylmagnesiumbromid mit (Tetramethylpiperidino)bordifluorid nach (1) problemlos zu **1a** führt, und auch bei Grignard-Überschuß die weitere Alkylierung zu iPr_2Btmp sehr langsam stattfindet, setzt sich (Tetramethylpiperidino)bordichlorid mit $iPrMgX$ in Ether nicht um. Unter Rückflußbedingungen entsteht als Folge einer Etherspaltung Chlorethoxy(tetramethylpiperidino)boran.

Im Gegensatz dazu führt die Methylierung von $tmpBF_2$ mit LiMe (Molverhältnis 1:1) zu einem Gemisch von $tmpBF_2$, $tmpB(Me)F$ (**1b**) und $tmpBMe_2$, wobei die Umsetzung mit 2 mol LiMe glatt $tmpBMe_2$ ergibt. Die sterisch anspruchsvollere $CHMe_2$ -Gruppe verhindert somit die weitere Organylierung von **1a**, was im Fall von **1b** nicht gelingt. Erst unter $-50^\circ C$ wird der zweite Substitutionsschritt langsam genug, so daß unter diesen Bedingungen und bei Vorliegen von einem

10proz. tmpBF₂-Überschuß nur **1b** entsteht. Generell scheint jedoch die Synthese von Methyl(tetramethylpiperidino)borhalogeniden aus tmpLi und MeBHal₂ günstiger zu sein^{4,14)}.



Das Fluorboran **1c** erhält man nach Gl. (1) mit der Grignard-Verbindung Me₃SiCH₂MgCl ohne Schwierigkeiten, während die Einführung der Me₃SiCH₂-Gruppe in tmpBCl₂ nicht gelang. (Diphenylmethyl)borane tmpB(Hal)CHPh₂, **2**, entstehen nach Gl. (2).

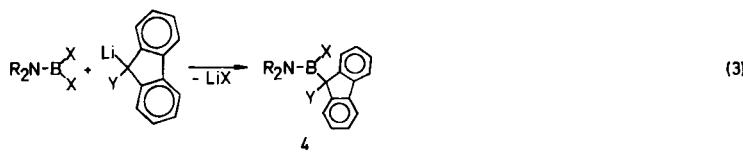
LiCHPh₂ erhält man leicht aus Diphenylmethan, Butyllithium und Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) in Hexan. In Ether oder Tetrahydrofuran aus LiBu und H₂CPh₂ erzeugtes LiCHPh₂ enthält Nebenprodukte (Ethylen, Vinylalkoholat)¹⁵⁾, die zur Bildung schwer abtrennbarer (Vinyloxy)borane¹⁶⁾ führen.

Das bei der Umsetzung von tmpBCl₂ mit LiC(SiMe₃)Ph₂ · TMEDA erhaltene Produkt erwies sich nicht als **2e**. Nach Ausweis der NMR-Daten, insbesondere des ¹³C-NMR-Spektrums kommt dem in 60proz. Ausbeute isolierten Produkt die Konstitution **3** zu (Diskussion zur Bildung: s. u.).

Im Gegensatz zu Diphenylmethan ist ein 9H-Proton von Fluoren¹⁷⁾, aber auch von 9-(Trimethylsilyl)fluoren¹⁸⁾, mit Butyllithium in Benzol leicht deprotonierbar. Die Einwirkung von Aminobordihalogeniden auf diese Lithiumorganyle liefert nach Gl. (3) in siedendem Benzol die entsprechenden Amino(9-fluorenyl)borahalogenide **4**.

Die zu **4f** analogen Chlor- und Brom-Verbindungen ließen sich nach Gl. (3) nicht gewinnen; auch in siedendem Benzol erfolgt keine Umsetzung, und zwar auch dann nicht, wenn die Organolithium-Verbindung mit TMEDA aktiviert wird. Ebensowenig lässt sich tmpBBr₂ mit LiC(SiMe₃)¹⁹⁾ in tmpB(Br)C(SiMe₃) überführen²⁰⁾. Das Ausbleiben einer Substitution kann man mit den sterischen Verhältnissen der Borat-Zwischenstufe erklären: (Tetramethylpiperidino)bordifluorid erlaubt noch die Addition des 9-(Trimethylsilyl)fluorenid-Anions an das

Bor-Atom zum (tmpBF₂C(SiMe₃)R₂)-Anion. Diese unterbleibt bei tmpBCl₂ und tmpBBr₂, Folge des gestiegenen Raumbedarfs der Halogen-Atome, obschon in der Reihe tmpBF₂ < tmpBCl₂ < tmpBBr₂ die Acidität des Bor-Zentrums zunimmt. Dieser Befund steht im Einklang mit anderen nucleophilen Substitutionsreaktionen an tmpBHal₂-Verbindungen²¹⁾.

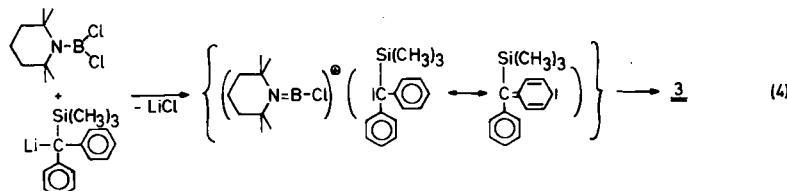


R ₂ N	tmp	tmp	tmp	N-Si(CH ₃) ₃	N-Si(CH ₃) ₃	tmp
X	F	Cl	Br	F	Cl	F
Y	H	H	H	H	H	Si(CH ₃) ₃
	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u>	<u>4e</u>	<u>4f</u>

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N} \end{array}$ N = tmp

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse kommt dem Entstehen von **3** aus tmpBCl₂ und LiC(SiMe₃)Ph₂ einerseits und von **4f** andererseits besondere Bedeutung zu, die eines Kommentars bedarf. Die Einführung einer Trimethylsilyl-Gruppe in 9-Stellung des Fluoren mindert aufgrund ihres induktiven Effektes sicher die Acidität des 9H-Protons, verglichen mit unsubstituiertem Fluoren. Dennoch dürfte auch in 9-(Trimethylsilyl)fluoren das 9H-Proton sehr viel acider sein als die übrigen Ringprotonen, so daß an dieser Stelle deprotoniert wird; dies geht u.a. auch daraus hervor, daß aus tmpBF₂ glatt **4f** entsteht. Hieraus folgt, daß die Metallierung von Me₃SiCHPh₂ ebenfalls an der Methin-CH-Gruppe erfolgen sollte, worauf letztlich auch die glatte Synthese von **2d** hinweist. Eine Doppelmetallierung von Me₃SiCHPh₂ ist zwar nicht völlig auszuschließen, aber wenig wahrscheinlich, da z.B. eine Ringmetallierung von Toluol mit C₄H₉Li auch in Gegenwart von TMEDA nur sehr langsam stattfindet²²⁾. Ferner ist auch eine Umlagerung von Me₃SiC(Li)Ph₂ in LiC₆H₄CH(SiMe₃)Ph wenig wahrscheinlich, da in silylsubstituierten Lithiumorganoylen nicht das Lithium, sondern die Silyl-Gruppe bevorzugt wandert²³⁾.

Wir schließen hieraus, daß die Reaktion zwischen tmpBCl₂ und LiC(SiMe₃)Ph₂ nicht über eine Borat-Zwischenstufe erfolgen kann. Plausibel scheint uns hingegen der in Gl. (4) skizzierte Reaktionsweg. Danach greift das elektrophile Lithium an einem Chloratom von tmpBCl₂ an: es wird ein sterisch weniger überladenes, stark



elektrophiles Borinium-Ion erzeugt²⁾, das mit dem π -System des Carbanions in Reaktion treten kann, wobei die negativierte *p*-Stellung der Phenylgruppe sterisch und statistisch begünstigt ist. Der experimentellen Überprüfung dieses für die Bor-Chemie noch neuartigen Reaktionsmechanismus gelten weitere Untersuchungen.

NMR-Spektren

Die Konstitutionen der hier beschriebenen Aminoorganylborhalogenide werden vor allem durch die NMR-Spektren abgesichert. Die der folgenden Diskussion zugrunde liegenden Daten sind in Tab. 1 und 2 enthalten.

Die chemischen Verschiebungen der Fluoride umfassen den δ ^{11B-Bereich 33.6 – 36.3. Verglichen mit anderen Aminoboranen R₂N(R)BF, in denen die Aminogruppe sterisch wenig anspruchsvoll ist, liegen die beobachteten Werte um 3 – 5 ppm bei tieferem Feld²⁴⁾. Bezogen auf tmpB(Me)F, führt der Ersatz der Methylgruppe gegen räumlich anspruchsvollere Organylgruppen zu einer zwar kleinen, dennoch aber signifikanten Tieffeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals, dessen Linienbreite in Gegenwart von aromatischen Organylgruppen erheblich zunimmt. Diese Gruppen bewirken bekanntlich eine erhebliche Zunahme des Feldgradienten am Bor-Kern und erlauben damit eine rasche Quadrupolrelaxation²⁵⁾. Aus diesem Grunde kann man die BF-Kopplung nur bei den aromatenfreien Verbindungen beobachten.}

Tab. 1. ¹¹B- und ¹H-NMR-Daten von Methyl-, Isopropyl-, (Diphenylmethyl)- und (9-Fluorenyl)boranen (in CDCl₃); Standards: BF₃ · OEt₂ extern und TMS intern. δ -Werte in ppm. Linienbreiten und Kopplungskonstanten in Hz

	δ ¹¹ B	h(1/2)	(CH ₃) ₂ N ^{a)}	CH ₂ ^{b)}	arom. H ^{c)}	δ ¹ H		Sonstige
						v ^{d)}	(H, SiMe ₃)	
tmpB(F)Me	<u>1b</u>	34.9	160 ^{f)}	1.32 (1.5)	1.62	-	-	0.42 (15.0) <u>BCH₃</u>
tmpBMe ₂		49.6	100 ^{f)}	1.31	1.59	-	-	0.60 <u>BCH₃</u>
tmpB(F)CHMe ₂	<u>1a</u>	35.6	200 ^{g)}	1.31 (1.5) 1.32 (1.0)	1.62	-	-	0.99 <u>CH₃</u>
tmpB(F)C ₂ SiMe ₃	<u>1c</u>	35.1	200 ^{g)}	1.32 (1.5)	1.62	-	0.06 (0.7)	0.38 (20.0) <u>BCH₂</u>
tmpB(F)CMe ₃ ^{e)}		36.7	200 ^{h)}	1.32 (1.0)	1.66	-	-	1.05 <u>CH₃</u>
tmpB(F)CHPh ₂	<u>2a</u>	33.6	430	1.33 (1.5)	1.65	7.25	4.23 (22.0)	-
tmpB(F)C(SiMe ₃)Ph ₂	<u>2d</u>	36.3	520	1.02	1.56	-	-0.12 (1.7)	-
tmpB(Cl)CHPh ₂	<u>2b</u>	41.8	450	1.45	1.73	7.25	4.68	-
tmpB(Br)CHPh ₂	<u>2c</u>	41.8	450	1.49	1.71	7.1 – 7.4	4.78	-
tmpB(F)C ₁₃ H ₉	<u>4a</u>	33.9	450	1.49 (1.2)	1.75	7.2 – 7.9	4.34 (21.0)	-
tmpB(Cl)C ₁₃ H ₉	<u>4b</u>	42.3	450	1.58	1.74	7.1 – 7.9	4.55	-
tmpB(Br)C ₁₃ H ₉	<u>4c</u>	41.7	450	1.69	1.85	7.1 – 7.9	4.70	-
tmpB(F)C ₁₃ H ₉ SiMe ₃	<u>4f</u>	35.4	600	0.88	1.49	7.2 – 7.9	-0.27 (1.5)	-
(Me ₃ Si) ₂ NB(F)C ₁₃ H ₉	<u>4d</u>	36.2	600	i)	-	7.2 – 7.9	4.15 (18.0)	-
Me ₃ Si>N-B(Cl)C ₁₃ H ₉	<u>4e</u>	46.2	580	k)	-	7.1 – 7.8	4.45	-
tmpB(Cl)C ₁₆ H ₁₉ Si	<u>3</u>	41.7	580	1.37	1.71	7.15	-	0.00 Si(CH ₃) ₃ 3.44 <u>CH</u>

^{a)} In Klammern steht ³J(¹⁹F¹H) des Dubletts (in Hz). — ^{b)} Multiplett. — ^{c)} Meist Multipletts. — ^{d)} Siehe Formeln. — ^{e)} Lit.^{21b)}. — ^{f)} ¹J(¹⁹F¹¹B) = 89 Hz. — ^{g)} ¹J(¹⁹F¹¹B) = 81 Hz. — ^{h)} ¹J(¹⁹F¹¹B) = 85 Hz. — ⁱ⁾ δ¹H = 0.30 für (Me₃Si)₂N. — ^{j)} δ¹H = 0.44 für Me₃Si und 1.56 für CMe₃.

Verglichen mit den Fluoriden liegen die ^{11}B -NMR-Signale der Chloride und Bromide um 6–8 ppm bei tieferem Feld. Dies unterstreicht den Abschirmungsgewinn der Fluoride durch $\text{BF}-\pi$ -Bindung. Der Abschirmungsverlust, den die *N*-Silyl-Derivate relativ zu den tmp-Verbindungen erleiden, wird meist mit einer $\text{SiN}-(\text{dp})\pi$ -Wechselwirkung korreliert.

Über die Konformation der (Tetramethylpiperidino)organylborhalogenide geben ihre Protonenresonanzspektren Auskunft. Wenn gehinderte Rotation um die BN-Bindung vorliegt, dann müssen die Me-Protonen des tmp-Systems in zwei intensitätsgleiche Signale aufspalten; dabei ist davon auszugehen, daß der tmp-Ring ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom enthält, der Ring in Halbsesselkonformation vorliegt und die Barriere für die Überführung zwischen beiden Ringkonformationen (relativ zur NBCF-Ebene) niedrig ist. In keiner der untersuchten Verbindungen ergaben sich jedoch Hinweise auf eine gehinderte Rotation: Doppelstrukturen gehen auf $^5J(\text{F}, \text{H})$ zurück. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die ^{13}C -NMR-Spektren, die sich im allgemeinen besser für die Erkennung und Ermittlung von BN-Rotationsbarrieren eignen²⁶.

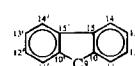
Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten (in CDCl_3) von (Diphenylmethyl)- und (9-Fluorenyl)boranen ($\delta^{13}\text{C}$ -Werte, bezogen auf TMS)

	C9	C10	C15	C11	C12	C13	C14	Sonstige
H_2CPh_2	41.7	141.0	–	128.8	128.3'	125.9	–	
$\text{HC}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}_2$	46.1	142.9	–	128.7	128.3	125.3	–	-1.7 SiMe ₃
tmpB(F)CHPh ₂	<u>2a</u>	46.6	143.2	–	129.7	128.3	125.5	–
tmpB(F)C(SiMe ₃)Ph ₂	<u>2d</u>	a)	143.8	–	129.8	127.7	124.4	–
tmpB(C1)CHPh ₂	<u>2b</u>	49.0	143.1	–	130.7	127.9	125.5	–
tmpB(Br)CHPh ₂	<u>2c</u>	51.2	142.8	–	131.0	127.8	125.6	–
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	36.8	143.1	141.6	124.9	126.6	126.6	119.7	
$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	42.7	145.6	140.4	123.9	125.2	125.9	119.9	-2.7 SiMe ₃
tmpB(F)C ₁₃ H ₉	<u>4a</u>	44.1	146.1	142.1	124.1	126.2	126.5	120.1
tmpB(C1)C ₁₃ H ₉	<u>4b</u>	48.5	146.6	142.1	124.2	126.2	126.4	119.9
tmpB(Br)C ₁₃ H ₉	<u>4c</u>	50.3	146.7	142.3	124.5	126.4	126.5	120.1
(Me ₃ Si) ₂ NB(F)C ₁₃ H ₉	<u>4d</u>	43.6	144.7	141.9	124.2	126.4	126.6	120.0
Me ₃ Si>N-B(C1)C ₁₃ H ₉	<u>4e</u>	49.7	145.6	142.1	124.7	126.5	120.1	6.4 SiMe ₃
tmpB(F)C ₁₃ H ₈ SiMe ₃	<u>4f</u>	a)	147.9	139.9	124.3	124.8	125.6	-1.4 SiMe ₃
tmpB(C1)C ₁₆ H ₁₉ Si ₃	<u>3</u>	46.1	143.1	–	128.7	128.2	125.0	-1.8 SiMe ₃
								142.0, 127.3, 126.3

^{a)} Das zugehörige C9-Signal war nicht zu beobachten. Numerierung der C-Atome für die

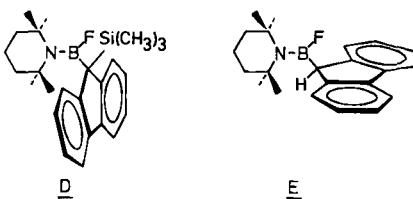


Numerierung der C-Atome für die 9-Fluorenyl-Gruppe:



Den Protonenresonanzspektren von **2a/2d** einerseits und **4a/4f** andererseits kann man entnehmen, daß die Trimethylsilylgruppe eine Konformationsänderung induziert, denn in den Silylverbindungen **2d**, **4f** liegen die Protonensignale der Methylgruppen bei sehr hohem Feld. Danach kommt **4f** die Konformation **D** zu

(analog dazu **2d**), d.h., die Silylgruppe steht in *syn*-Stellung zum Fluor-Atom; dadurch geraten die Methylprotonen in räumliche Nähe der Aromaten, durch deren Anisotropie-Effekt die Hochfeldverschiebung resultiert. Die geringe Abschirmung der Me-Protonen in **2a**, **4a** legt damit eine *anti*-Stellung **E** nahe.



Die 9H-Protonen der Fluorenyl-Gruppe in den Verbindungen **4a–d** findet man bei $\delta = 4 - 5$. Sie liegen bei den Fluor-Derivaten **4a, d** als Doublets vor, da sie mit dem F-Atom koppeln. Der Wert von $^3J(^1\text{H}^{19}\text{F})$ belegt die eben erwähnte *anti*-Stellung, da die Kopplungskonstanten mit 18–22 Hz vergleichsweise groß sind.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen alle hier untersuchten Borane Doublettsignale für die C-2/C-6-Atome der tmp-Gruppe mit $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$ von 4–5 Hz. Die zugehörigen δ -Werte liegen bei den Chlor- und Brom-Verbindungen um 3–4 ppm bei tieferem Feld, Hinweis darauf, daß die schwereren Halogen-Atome zu einem stärkeren Entzug von Elektronendichte aus dem BN-System Anlaß geben.

Das unmittelbar an das Bor-Atom gebundene C-Atom erscheint als breites Signal im Bereich 44–51 ppm. Diese Signalbreite beruht auf der Kopplung des ^{13}C -Kerns mit dem rasch relaxierenden ^{11}B -Quadrupolkern und ist von der Kopplungskonstante und der Relaxationszeit I_1 abhängig²⁵. Mit einem abgeschätzten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ von 40–80 Hz²⁷ folgen Linienbreiten von ≈ 500 Hz.

Die Zuordnung der Aromatensignale basiert auf folgenden Überlegungen: 1) die *ipso*-C-Atome führen zu einem intensitätsschwachen Signal bei tiefstem Feld, während die *para*-C-Atome bei höchstem Feld liegen. *o*- und *m*-C-Atome liefern intensivere Signale, wobei das um 128 ppm liegende Signal dem *m*-C-Atom zugeordnet wird. 2) In den Fluorenyl-Verbindungen röhrt das bei 120 ppm liegende Signal eindeutig von C-14 (und C-14') her. Die Zuordnung des C-10-Signals folgt aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der *ipso*-C-Atome der CHPh_2 -Gruppen (≈ 145 ppm), das C-15-Signal ergibt sich damit zu $\delta^{13}\text{C} \approx 141$ ppm. Die ^{13}C -NMR-Signale für C-11, C-12 und C-13 können jedoch nur als Vorschläge verstanden werden.

Massenspektren

Die Massenspektren der hier beschriebenen, neuen Verbindungen zeichnen sich durch $(M - 15)^+$ -Peaks aus, die auf der Abspaltung einer Methylgruppe aus der tmp-Gruppe des Mutter-Ions M^+ resultieren und zu einem stabilen Imonium-Ion führen. M^+ tritt meist in geringer relativer Häufigkeit auf. In Konkurrenz zur Me-Abspaltung tritt in den Reihen $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ zunehmend die Abspaltung von Halogen bzw. von R, da den Ionen tmp-B-R^+ bzw. tmp-B-X^+ einerseits, aber andererseits auch den Ph_2CH - und 9-Fluorenyl-Radikalen besondere Sta-

bilität zukommt. Im Fall der C-(Trimethylsilyl)fluorborane **2d**, **4f** resultiert der Basispeak durch Abspaltung von Me_3SiF und damit Bildung eines Methylenboran-Kations $\text{tmpB}=\text{CR}_2^+$. Diese Radikal-Kationen sind die einzigen Fragmente in den 15-eV-Massenspektren. Aus diesen Radikal-Ionen spaltet sich im Folgeschritt eine Me-Gruppe ab, erkenntlich am zugehörigen metastabilen Peak.

Kristall- und Molekülstruktur von Fluor(9-fluorenyl)(tetramethylpiperidino)boran

Verbindung **4a** unterwarfen wir einer Röntgenstrukturanalyse, um die Konformation im festen Zustand zu ermitteln und um Vergleichsdaten mit einem zu synthetisierenden Methylenboran zur Hand zu haben.

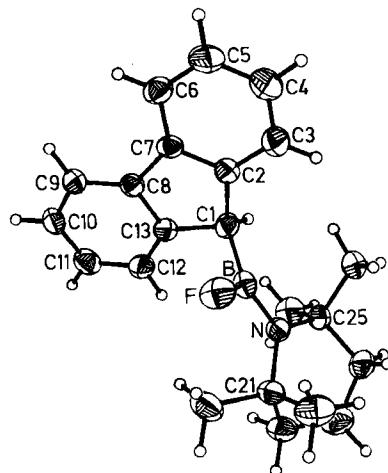


Abb. 1. ORTEP-Plot eines **4a**-Moleküls. Thermische Ellipsoide sind mit 30proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in **4a** (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen (\AA)

B—F	1.362(2)	N—C(21)	1.513(2)	C(1)—C(13)	1.520(3)
B—N	1.400(3)	N—C(25)	1.517(2)	C(2)—C(7)	1.403(3)
B—C(1)	1.589(3)	C(1)—C(2)	1.513(3)	C(8)—C(13)	1.408(3)

Bindungswinkel ($^\circ$)

F—B—N	118.3(2)	B—N—C(21)	120.8(1)
F—B—C(1)	111.9(2)	B—N—C(25)	121.5(1)
N—B—C(1)	129.6(2)	C(21)—N—C(25)	117.7(1)
B—C(1)—C(2)	115.3(2)	C(1)—C(2)—C(7)	110.7(2)
B—C(1)—C(13)	108.1(2)	C(2)—C(7)—C(8)	108.7(1)
B—C(1)—H	112.5(11)	C(7)—C(8)—C(13)	108.5(2)
C(2)—C(1)—C(13)	101.8(2)	C(8)—C(13)—C(1)	110.3(2)

Das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisierende Boran **4a** zeigt keine intermolekularen Wechselwirkungen, z. B. über $B\cdots F$ -Bindungen. Dem ORTEP-Plot der Abb. 1 entnimmt man die *anti*-Stellung des Fluor-Atoms zum 9H-Proton, die bereits aus dem NMR-Spektrum gefolgert worden war. Der diedrische Winkel $F - B - C(1) - H$ beträgt 171.6° . Die aufgezeigte Konformation führt zu einem optimalen Abstand der Me-Wasserstoffe der tmp-Gruppe und der C(11)/C(12)-H-Atome des Fluorenylrestes. Die gefundene Konformation ist damit für eine E_2 -Eliminierung von HF prädestiniert²⁸⁾. Bor- und Stickstoff-Atome liegen sp^2 -hybridisiert vor. Entsprechend dem erheblichen sterischen Anspruch der Tetramethylpiperidino-Gruppe weitet sich der NBC(1)-Winkel von idealen 120° auf 129.6° auf; der FBC(1)-Winkel verengt sich dementsprechend auf 111.9° . Wie bei allen bisher untersuchten (Tetramethylpiperidino)boranen liegt der CNC-Bindungswinkel unter 120° , in **4a** bei 117.7° . Die Ringkonformation dieses Ringsystems entspricht einer *twist*-Form, Bindungsabstände und -winkel bieten keine Besonderheit.

Erwartungsgemäß enthält der praktisch planare 9-Fluorenyl-Ring relativ lange Bindungen zum sp^3 -Kohlenstoffatom (\overline{CC} 1.517 Å), denen kürzere Bindungen im Fünfring (\overline{CC} 1.405 Å) folgen. Die Bindung C(7)C(8) (1.460 Å) schließt diesen Ring.

4a enthält mit 1.362 Å eine relativ lange BF-Bindung. In anderen monomeren Aminofluorboranen betragen die BF-Bindungslängen 1.33 Å ($F_2BN(SiH_3)_2$)²⁹⁾ bzw. 1.342 Å ($[FB - NMe - CH_2 - CH_2 - NMe]_2$)³⁰⁾. Mit 1.400 Å liegt eine für Aminohalogenborane relativ lange BN-Bindung in **4a** vor. Direkt vergleichbare Werte von $R_2NB(X)R$ -Verbindungen fehlen, jedoch findet man in Me_2BNMe_2 einen Durchschnittswert (aus 2 unabhängigen Molekülen) von 1.41 Å³¹⁾ und für Cl_2BNMe_2 einen BN-Abstand von 1.36 Å³²⁾. In $F_2BN(SiH_3)_2$ beträgt die BN-Bindungslänge 1.485 Å. Hieraus kann man mit aller Vorsicht folgern, daß die BN-Bindung in **4a** Mehrfachbindungscharakter aufweist, die Bindungsordnung aber sicher < 2 ist. Damit stimmt überein, daß die C(21)/N/B/C(25)-Ebene mit der F/N/B/C(1)-Ebene einen Winkel von 22.6° bildet und somit die für die Ausbildung einer optimalen BN- π -Bindung notwendigen Bedingungen nicht gegeben sind. Der BC-Abstand entspricht mit 1.589 Å sehr gut dem Durchschnittswert für $B(sp^2)C(sp^3)$ -Einfachbindungen³³⁾.

Die vorliegende Arbeit erfreute sich der Förderung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*. Sie wurde ferner unterstützt durch Chemikalienspenden der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Chemetall GmbH*. Besondere Anerkennung gilt Frau R. Wagner für ihre geschickte und engagierte Mitarbeit bei der experimentellen Durchführung der Untersuchungen, Frau D. Ewald für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn Dr. habil. B. Wrackmeyer für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

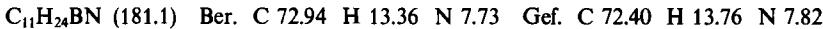
Alle Versuche erfordern den Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit; daher wurden fast alle Untersuchungen in Schlenk-Technik unter N_2 -Schutzgas vorgenommen. Geräte: Bruker Multikern-NMR WP 200; Perkin-Elmer IR-325; Atlas-CH-7-Massenspektrometer, Syntex-P-3-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter $Mo-K_\alpha$ -Strahlung. Ele-

mentaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt. Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

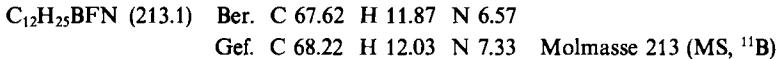
Ausgangsverbindungen: die Handelsprodukte Tetramethylpiperidin (Merck-Schuchardt), Hexamethyldisilazan (Wacker-Chemie), BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten), $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (Fluka). Literaturpräparate: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2^{34)}$, $\text{tmpBF}_2^{12)}$, $\text{tmpBCl}_2^{3)}$, $\text{tmpBBr}_2^{3)}$, $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3^{23)}$, 9- Me_3Si -fluoren¹⁷⁾.

Fluormethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1b): Zu einer Lösung von 2.83 g tmpBF_2 (15.0 mmol) in 10 ml Ether tropfte man unter Rühren bei -50°C eine etherische Lösung von LiCH_3 (15.0 mmol in 30 ml) in 30 min. Nach 1 h wurde im Verlauf von 3 h aufgetaut und danach das unlösliche abgetrennt. Vom Filtrat entfernte man alles Flüchtige bei 50 Torr. Der Rückstand wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. 2.04 g 1b (74%) gingen beim Sdp. $70^\circ\text{C}/10$ Torr über. Das Produkt enthielt laut $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum $\approx 5\%$ tmpBF_2 , das sich auch bei der Redestillation nicht vollständig trennen ließ. Aus diesem Grunde erfolgte die Charakterisierung von 1b nur über NMR-Daten (vgl. Tab. 1, 2).

Dimethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: Zu einer Lösung von 2.83 g tmpBF_2 (15.0 mmol) in 20 ml Ether tropfte man unter Rühren in 20 min 10 ml einer 1.5 M Lösung von LiCH_3 . Laut $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum lagen in der Lösung die Verbindungen tmpBF_2 , tmpBFMe und tmpBMe_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 18, 35 d, 50) im Molverhältnis 1:1.4:1 vor. Nach Zutropfen von weiteren 10 ml der LiCH_3 -Lösung wurde unlösliches nach 2 h abgetrennt. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats lieferte 1.82 g tmpBMe_2 (66%) vom Sdp. $85-88^\circ\text{C}/10$ Torr; $\delta^{11}\text{B} = 49.6$ ppm, $\delta^{13}\text{C} = 15.1$ (C-4), 32.7 (C-7, -8), 36.7 (C-3, -5), 54.8 (C-2, -6); $\delta^{14}\text{N} = -230.5$ ($\delta^1\text{H}$ siehe Tab. 1).



Fluorisopropyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1a): Eine aus 17.61 g Isopropylbromid in 500 ml Ether bereitete Grignard-Lösung wurde nach Abtrennen von überschüssigem Magnesium unter Röhren und Kühlen mit einem Wasserbad (20°C) zu einer Lösung von 20.30 g tmpBF_2 (107.4 mmol) getropft. Nach 18 h Röhren wurde der Ether ab kondensiert und der Rückstand 3 h mit 50 ml Pentan digeriert. Nach Abtrennen vom unlöslichen und Waschen mit 20 ml Pentan destillierte man vom Filtrat alles Flüchtige bei 50 Torr ab. Fraktionierende Destillation des Rückstands führte zu 19.3 g 1a (84%) vom Sdp. $40-43^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.



Fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[(trimethylsilyl)methyl]boran (1c): Aus 5.00 g $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (40.8 mmol) und 1.0 g Mg-Spänen wurde in 50 ml Ether die Grignard-Verbindung bereitet. Nach Abtrennen von nicht abreaktiertem Mg tropfte man die Lösung zu auf 0°C abgekühltem tmpBF_2 (6.86 g, 36.3 mmol) in 30 ml Ether. Nach 5 h Röhren wurde filtriert (G3-Fritte), Ether vom Filtrat ab kondensiert und der flüssige Rückstand bei 2 Torr fraktionierend destilliert. Ausb. 7.17 g 1c (77%) vom Sdp. $76^\circ\text{C}/2$ Torr.



(Diphenylmethyl)fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (2a): Eine Lösung von 4.36 g Diphenylmethan (25.9 mmol) in 30 ml Hexan wurde unter Röhren mit 7.5 ml Tetramethyl-ethylenediamin (50 mmol TMEDA) und anschließend tropfenweise mit 16.6 ml einer 1.56 M Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Dabei bildete sich ein braun-orange gefärbtes, unlösliches Produkt. Zur Suspension tropfte man nach 30 min eine Lösung von 4.90 g tmpBF_2

(25.9 mmol) in 20 ml Hexan. Dabei entstand ein farbloses, gallertartiges Produkt. Nach 1 h Rühren wurde vom Ungelösten abfiltriert (besser ist es, zu zentrifugieren!) und mit 20 ml Hexan nachgewaschen. Das zum Trocknen i. Vak. eingedampfte Filtrat erbrachte bei der fraktionierenden Destillation bei $40^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr unumgesetztes Diphenylmethan und bei $140^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr 6.12 g **2a** (70%) vom Schmp. 70–71 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BFN}$ (335.3) Ber. C 78.34 H 8.67 N 4.15

Gef. C 77.94 H 9.11 N 3.95 Molmasse 337 (MS, ^{11}B)

Chlor(diphenylmethyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (2b): Wie vorstehend wurde aus 8.33 g Diphenylmethan, 50 ml Hexan, 15 ml TMEDA und 31.7 ml einer 1.56 M $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung eine $\text{LiCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Suspension bereitet (30 min Erhitzen unter Rückfluß). Bei $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ tropste man eine Lösung von 10.99 g tmpBCl_2 (49.5 mmol) in 40 ml Hexan zu. Nach 30 min. Rühren hatte sich der zunächst vorliegende farblose Niederschlag in filtrierbares, feinkristallines LiCl umgewandelt, das abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde sodann auf -25°C abgekühlt. Das kristalline Produkt lieferte bei der Sublimation i. Vak. 8.7 g **2b** (50%) (Subl. $110^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr). Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen weitere 4.42 g (25%) **2b** gewonnen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BClN}$ (353.7) Ber. C 74.70 H 8.26 Cl 10.02 N 3.96

Gef. C 73.92 H 8.30 Cl 10.00 N 3.97

Molmasse 353 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

Brom(diphenylmethyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (2c): Umsetzung in Analogie zu **2b** von 2.16 g Diphenylmethan (12.8 mmol) in 30 ml Hexan, 3.0 ml TMEDA und 8.2 ml 1.56 M $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan (3 h Rühren). Man versetzte mit 4.00 g tmpBBr_2 (12.8 mmol) und rührte 3 h. Dann wurde alles Flüchtige abkondensiert und der Rückstand mit 30 ml Pentan digeriert. Nach 2 d wurden die bei -25°C ausgefallenen Kristalle von **2c** (1.55 g, 30%) isoliert, Schmp. 115–116 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BBrN}$ (398.2) Ber. C 66.33 H 7.34 Br 20.07 N 3.52

Gef. C 62.90 H 7.36 Br 20.40 N 3.54

Molmasse 397 (MS, ^{11}B , ^{79}Br)

[Diphenyl(trimethylsilyl)methyl]fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (2d): Zu 18.7 g (Diphenylmethyl)trimethylsilan (78.0 mmol) und 10.9 ml TMEDA in 100 ml Hexan tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 50 ml einer 1.56 M Lösung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan. Die entstehende rote Suspension wurde 3 h gerührt und danach unter Eiskühlung mit 14.75 g tmpBF_2 (78 mmol) in 50 ml Hexan versetzt. Nach 16 h Rühren wurde Unlösliches abfiltriert (G3-Fritte), das Filtrat auf das halbe Volumen eingeengt und bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Nach Isolieren des Produkts wurde noch viermal analog verfahren. Ausb. 11.93 g **2d** (37%); Sublimation bei $110^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr, Schmp. 119–120 °C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{BFNSi}$ (409.5) Ber. C 73.33 H 9.11 N 3.42

Gef. C 71.84 H 9.27 N 3.30

Molmasse 394 (MS, $(\text{M} - 15)^+$, ^{11}B)

Chlor[4-[phenyl(trimethylsilyl)methyl]phenyl](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3): Wie vorstehend wurde aus 3.74 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (15.6 mmol), 2.18 ml TMEDA, 20 ml Hexan und 10 ml einer 1.56 M $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung in Hexan eine Suspension von $\text{LiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bereitet. Dieser wurden unter Eiskühlung 3.46 g tmpBCl_2 in 10 ml Hexan zugesetzt. Nach 16 h wurde das Unlösliche abgetrennt, i. Hochvak. alles Flüchtige (einschließlich TMEDA) abkondensiert und der Rückstand aus Hexan umgelöst. Ausb. 4.00 g 3 (60%), Schmp. 121–129 °C. Die Charakterisierung erfolgte aufgrund der NMR-Daten.

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{BClNSi}$ (425.9) Molmasse 410 (MS, $(\text{M} - 15)^+$, ^{11}B , ^{35}Cl)

Fluor(9-fluorenyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (4a): 16.62 g 9H-Fluoren (100 mmol) wurden in 60 ml Benzol mit 64.0 ml einer 1.56 M C₄H₉Li-Lösung in Hexan metalliert. Die orange gefärbte Lösung wurde danach unter weiterem Rühren bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß gehalten. Zur erhaltenen Suspension von 9-Lithiosfluoren tropfte man nach Abkühlen eine Lösung von 18.90 g tmpBF₂ (100 mmol) in 50 ml Benzol. Dabei hellte sich die Farbe auf. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde das unlösliche (hauptsächlich LiF) abzentrifugiert und mit insgesamt 150 ml Benzol mehrmals digeriert. Die klaren Lösungen wurden vereinigt, i. Vak. alles Flüchtige entfernt und der feste Rückstand aus heißem Hexan (10 ml) umgelöst. Zur Ausbeuteerhöhung wurde dazu auf -25°C gekühlt. Ausb. 22.5 g **4a** (67%), Schmp. 142–144°C. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere 2.0 g (6%) **4a** gewinnen.

C₂₂H₂₇BFN (335.3) Ber. C 78.81 H 8.12 N 4.18

Gef. C 78.47 H 8.48 N 4.16 Molmasse 335 (MS, ¹¹B)

Chlor(9-fluorenyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (4b): Zu einer Suspension von 78 mmol 9-Lithiosfluoren (s. **4a**) in 100 ml Benzol/Hexan tropfte man unter Rühren in der Siedehitze 17.50 g tmpBCl₂ (78.9 mmol) in 30 ml Benzol zu. Nach 14 h wurde abgekühlt, unlösliches abzentrifugiert und dieses mit 150 ml Benzol digeriert (Rückstand 5.18 g). Bei aus der Lösung nach Verjagen des Lösungsmittels anfallende Feststoff (25.1 g) wurde bei 130°C/10⁻¹ Torr sublimiert und das Sublimat aus 200 ml Hexan, dem 20 ml Benzol zugesetzt wurden, umgelöst. Bei -25°C betrug die Ausbeute 18.7 g **4b** (68%), Schmp. 153–154°C.

C₂₂H₂₇BClN (351.7) Ber. C 75.13 H 7.74 Cl 10.08 N 3.98

Gef. C 75.18 H 8.03 Cl 10.20 N 4.10

Molmasse 351 (MS, ¹¹B, ³⁵Cl)

Brom(9-fluorenyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (4c): Wie vorstehend aus 37.0 mmol 9-Lithiosfluoren in 50 ml Benzol und 9.60 g tmpBBr₂ (30.9 mmol) in 30 ml Benzol. 3 h Erhitzen unter Rückfluß. Aufarbeitung wie bei **4b**. Das Fluoren wurde bei 50°C/10⁻¹ Torr durch Sublimation entfernt und der Rückstand aus Hexan/Benzol (9+1) umgelöst. Ausb. 6.50 g **4c** (53%). Schmp. 165–166°C.

C₂₂H₂₇BBrN (396.2) Ber. C 66.70 H 6.87 Br 20.17 N 3.54

Gef. C 67.83 H 7.36 Br 17.5 N 3.56

Molmasse 395 (MS, ¹¹B, ⁷⁹Br)

Tab. 4. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von **4a** ($\times 10^4$) sowie der äquivalenten isotropen U-Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$); Standardabweichungen in Klammern

	x/a	y/b	z/c	U _{eq}		x/a	y/b	z/c	U _{eq}
F	8361(1)	-2388(1)	402(1)	51(0)	C(11)	5083(2)	-1721(2)	1721(1)	48(1)
B	7216(2)	-2268(2)	-266(1)	35(1)	C(12)	5309(2)	-1859(2)	891(1)	42(1)
N	6757(1)	-3188(1)	-856(1)	32(1)	C(13)	6135(2)	-1118(2)	661(1)	34(1)
C(1)	6546(2)	-1085(2)	-191(1)	35(1)	C(21)	7253(2)	-4385(2)	-593(1)	38(1)
C(2)	7422(2)	-53(2)	-11(1)	35(1)	C(22)	6194(2)	-5247(2)	-1016(1)	47(1)
C(3)	8088(2)	423(2)	-553(1)	48(1)	C(23)	5629(3)	-5197(2)	-2046(2)	58(1)
C(4)	8807(2)	1403(2)	-257(2)	56(1)	C(24)	5787(2)	-4024(2)	-2412(1)	50(1)
C(5)	8879(2)	1894(2)	571(2)	55(1)	C(25)	5753(2)	-3024(2)	-1778(1)	36(1)
C(6)	8223(2)	1435(2)	1119(1)	42(1)	C(26)	8446(2)	-4619(2)	-883(2)	59(1)
C(7)	7503(2)	443(1)	828(1)	33(1)	C(27)	7595(2)	-4570(2)	439(1)	61(1)
C(8)	6732(2)	-233(2)	1258(1)	32(1)	C(28)	4419(2)	-2927(2)	-1684(1)	48(1)
C(9)	6512(2)	-110(2)	2095(1)	39(1)	C(29)	6072(2)	-1962(2)	-2247(1)	48(1)
C(10)	5684(2)	-863(2)	2315(1)	44(1)					

[Bis(trimethylsilyl)amino]fluor(9-fluorenyl)boran (4d): Darstellung analog **4a** aus 14.6 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBF}_2$ (70 mmol) in 100 ml Benzol und 70.0 mmol 9-Lithiofluoren in 70 ml Benzol/Hexan. Bildung eines braun gefärbten, gallertartigen Niederschlags, der abzentrifugiert wurde. Umlösen aus Hexan, Kristallisieren bei -25°C . Ausb. 10.5 g **4d** (42%), faserige, leicht gelb gefärbte Kristalle. Aus der Mutterlauge wurden weitere 3.8 g **4d** (15%) gewonnen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BFNSi}_2$ (355.4) Ber. N 3.94

Gef. N 3.76 Molmasse 355 (MS, ^{11}B , ^{28}Si)

C/H-Analysen gaben keine gut korrelierenden Werte, obgleich über ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Verunreinigungen feststellbar waren.

[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlor(9-fluorenyl)boran (4e): Darstellung und Aufarbeitung analog **4b** aus 5.26 g 9-Lithiofluoren (30.6 mmol) in 50 ml Benzol und 6.95 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{C}] \text{NBCl}_2$ ³⁵ in 100 ml Benzol bei 80°C . Ausb. an Rohprodukt 8.17 g. Davon wurden 5.66 g zweimal aus Hexan umgelöst; Ausb. 3.6 g **4e** (58%), Schmp. 168–169°C. Das Produkt enthielt danach noch geringe Mengen ($\approx 2\%$) an Verunreinigungen (^1H -NMR).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BCINSi}$ (355.8) Ber. C 67.52 H 7.65 Cl 9.96 N 3.94

Gef. C 66.77 H 7.62 Cl 10.40 N 3.95

Molmasse 355 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

Fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino){9-(trimethylsilyl)-9-fluorenyl}boran (4f): 21.33 g 9-(Trimethylsilyl)fluoren (89.0 mmol) wurden unter Röhren und Rückfluß in 100 ml Benzol mit 57.0 ml einer 1.56 M $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung metalliert. Zur orangefarbenen Suspension fügte man in der Hitze 16.83 g tmpBF_2 (89.0 mmol) in 30 ml Benzol in 30 min hinzu. Das zunächst körnige Produkt ging dabei unter Farbaufhellung in eine gallertartige Masse über. Von dieser destillierte man Hexan/Benzol ab. Den bei 10^{-1} Torr getrockneten zähen Rückstand digerierte man mit 300 ml Hexan (zweimaliges Nachwaschen mit 30 ml Hexan) und engte die Filtrate auf 200 ml ein. Bei -25°C ließen sich 26.2 g **4f** (72%) vom Schmp. 135–137°C isolieren. Aus der Mutterlauge fielen weitere 3.4 g **4f** (10%) an. Sublimation bei $100^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr.

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BFNSi}$ (407.5) Ber. C 73.70 H 8.66 N 3.44

Gef. C 73.16 H 8.58 N 3.39 Molmasse 392 (MS, ^{11}B)

*Röntgenstrukturanalyse von **4a**:* $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BFN}$, $M = 335.3$, monoklin, $a = 10.974(3)$, $b = 11.704(4)$, $c = 15.481(6)$ Å, $\beta = 108.20(3)^\circ$, $V = 1889.4(11)$ Å 3 , $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$, $d_r = 1.179$ g · cm $^{-3}$; $F(000) = 715.89$, Kristall: $0.4 \times 0.28 \times 0.31$ mm in Glaskapillare montiert, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator. *Datensammlung:* Meßbereich $2\Theta = 2 - 45^\circ$, Meßgeschwindigkeit $1.4 - 29.3^\circ/\text{min}$ für $\leq 150 - \geq 2500$ c/s; Reflexbreite 1° , Untergrund 1° ; 2 Standardreflexe nach je 48 Messungen; 2917 gemessene Reflexe in h , k , $\pm l$, davon 2481 symmetrieeunabhängige mit $I \geq 3 \sigma(I)$. *Strukturlösung:* Direkte Methoden des SHELXTL-Programms, isotrope und anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome. Alle H-Atome gefunden und in abschließende Verfeinerung mit isotropen U_i einzbezogen. 334 verfeinerte Parameter; Reflex-Parameter-Verhältnis = 7.45; größte Restelektronendichte 0.115 e/Å 3 . $R = 0.057$, $R_w = 0.0468$. Atomkoordinaten sind in Tab. 4 aufgeführt³⁶.

CAS-Registry-Nummern

1a: 104172-61-4 / **1b:** 104172-59-0 / **1c:** 104172-62-5 / **2a:** 104172-63-6 / **2b:** 104172-64-7 / **2c:** 104172-65-8 / **2d:** 104172-66-9 / **3:** 104172-67-0 / **4a:** 96097-04-0 / **4b:** 96097-05-1 / **4c:** 104172-68-1 / **4d:** 104172-69-2 / **4e:** 104172-70-5 / **4f:** 104172-71-6 / tmpBMe_2 : 104172-60-3 / tmpBF_2 : 103547-63-3 / tmpBCl_2 : 79855-29-1 / tmpBBr_2 : 104172-72-7 /

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBF}_3$: 2251-46-9 / $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_3\text{C}]^+\text{N}^-\text{BCl}_2^-$: 104172-73-8 / $\text{Ph}_2\text{CHSiMe}_3$: 6328-61-6 / $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$: 2344-80-1 / H_2CPh_2 : 101-81-5 / 9H-Fluoren: 86-73-7 / 9-(Trimethylsilyl)fluoren: 7385-10-6

- ¹⁾ 178. Mitteil.: *M. Das, K. Niedenzu, E. Hanecker und H. Nöth*, Inorg. Chem., im Druck.
- ²⁾ *P. Kölle und H. Nöth*, Chem. Rev. **85**, 399 (1985).
- ³⁾ *J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry*, Inorg. Chem. **21**, 717 (1982).
- ⁴⁾ *H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner*, Inorg. Chem. **21**, 706 (1982).
- ⁵⁾ *B. Glaser und H. Nöth*, Angew. Chem. **97**, 424 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 416 (1985).
- ⁶⁾ *G. Maier, J. Henkelmann und H. P. Reisenauer*, Angew. Chem. **97**, 1061 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 1065 (1985).
- ⁷⁾ Über Versuche zur Erzeugung dieses Anions werden wir nach Abschluß unserer Untersuchungen berichten (siehe Dissertation *Ch. Euringer*, Univ. München, in Vorbereitung).
- ⁸⁾ *J. Goubeau*, Angew. Chem. **69**, 77 (1957).
- ⁹⁾ *N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede*, J. Organomet. Chem. **271**, 381 (1984); *H. Bock, P. Rosmus, B. Solouki und G. Maier*, ebenda **271**, 145 (1984); *M. J. Fink, M. J. Michelczyk, K. J. Haller, R. West und J. Michl*, Organometallics **3**, 793 (1984); *S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita und D. J. Williams*, ebenda **3**, 333 (1984); *M. J. Michelczyk, R. West und J. Michl*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 821 (1984); *S. A. Kazoura und W. P. Weber*, J. Organomet. Chem. **271**, 47 (1984).
- ¹⁰⁾ *A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whitherey, J. L. Atwood und W. E. Hunter*, Inorg. Chem. **23**, 2582 (1984), und darin zitierte Literatur; *M. M. Olmstead und P. P. Power*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1495 (1984); *M. Yoshifuiji, K. Tayara und N. Inamoto*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 689; *R. Appel, P. Folling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus und F. Knoch*, Angew. Chem. **96**, 620 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 619 (1984).
- ¹¹⁾ *G. Huttner und I. Jibril*, Angew. Chem. **96**, 709 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 740 (1984).
- ¹²⁾ *H. Nöth und S. Weber*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1983); Chem. Ber. **118**, 2144 (1985); *A. Brandl und H. Nöth*, Chem. Ber. **118**, 3759 (1985).
- ¹³⁾ Vgl. *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 22, Borverbindungen, Teil 4, Springer, Berlin 1975.
- ¹⁴⁾ *R. Staudigl*, Dissertation, Univ. München 1981.
- ¹⁵⁾ *B. Menon und E. Buncel*, J. Organomet. Chem. **159**, 357 (1978); *R. B. Bates, L. M. Kroposki und D. E. Potter*, J. Org. Chem. **37**, 560 (1972).
- ¹⁶⁾ *K. Lehne*, Univ. München, unveröffentlichte Untersuchungen, 1984.
- ¹⁷⁾ *H. Gilman und R. D. Gorsich*, J. Org. Chem. **23**, 550 (1958); *R. Zenger, W. Rhine und G. D. Stucky*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5441 (1974).
- ¹⁸⁾ *C. Eaborn und R. A. Shaw*, J. Chem. Soc. **1955**, 1420.
- ¹⁹⁾ *M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes und D. R. M. Walton*, J. Organomet. Chem. **24**, 529 (1970).
- ²⁰⁾ Ohne Schwierigkeiten erhält man aber $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{B}(\text{F})\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; *M. Haase und U. Klingebiel*, Angew. Chem. **97**, 335 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 334 (1985).
- ²¹⁾ ^{a)} *H. Nöth, B. Rasthofer und S. Weber*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1058 (1984). — ^{b)} *S. Weber*, Dissertation, Univ. München 1984.
- ²²⁾ *R. West und P. C. Jones*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2656 (1968).
- ²³⁾ *J. J. Eisch und M.-R. Tasai*, J. Organomet. Chem. **225**, 5 (1982).
- ²⁴⁾ *H. Nöth und B. Wrackmeyer*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Bd. 14 der Reihe „NMR, Basic Principles and Progress“, Hrsg.: *P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- ²⁵⁾ *R. Köster und B. Wrackmeyer*, Methoden der organischen Chemie, (*Houben-Weyl*), Bd. 13/3c, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁶⁾ *C. Brown, R. H. Cragg, T. J. Miller, D. O'N. Smith und A. Steltner*, J. Organomet. Chem. **149**, C34 (1978); *R. H. Cragg und T. J. Miller*, ebenda **217**, 283 (1981); *C. Brown, R. H. Cragg, T. J. Miller und D. O'N. Smith*, ebenda **244**, 209 (1983).
- ²⁷⁾ Vgl. S. 398ff. in Lit.²⁵⁾.
- ²⁸⁾ *J. March*, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, McGraw Hill, New York 1968.

- ²⁹⁾ A. G. Robiette, G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, J. Mol. Struct. **5**, 423 (1970).
- ³⁰⁾ H. Fußstetter, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **110**, 1931 (1977).
- ³¹⁾ G. J. Bullen und C. H. Clark, J. Chem. Soc. A 1970, 992.
- ³²⁾ F. B. Clippard und L. S. Bartell, Inorg. Chem. **9**, 2439 (1970).
- ³³⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chem. Soc. Spec. Publ. **1958**, No. 11; **1965**, No. 18.
- ³⁴⁾ G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, Chem. Ber. **105**, 115 (1972).
- ³⁵⁾ R. H. Neilson und R. L. Wells, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **3**, 283 (1973).
- ³⁶⁾ Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter CSD-51997 hinterlegt und können unter Angabe der Autoren, des Titels und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[140/86]