

Ein Allen-analoges Diborylamid-Ion

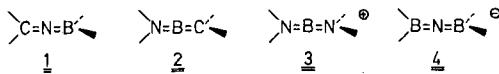
Heinrich Nöth* und Helene Prigge

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

Eingegangen am 15. Dezember 1986

Die Deprotonierung von Bis(diorganylboryl)aminen mit starken Basen wird in den meisten Fällen von einer BN-Bindungsspaltung begleitet. $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}t\text{Bu}_2$ (**8**) reagiert mit $t\text{BuLi} \cdot \text{TMEDA}$ unter Deprotonierung zu dem Diborylamid **9**, das nach dem IR-Spektrum eine lineare, Allen-analoge Struktur besitzt.

Aus der Reihe der mit Allenen isosteren und isoelektronischen Bor-Verbindungen sind bisher Ketiminoborane **1**²⁾, Aminomethylenborane **2**^{3,4)} und Bis(amino)borinium-Kationen **3**^{5,6)} bekannt und exemplarisch strukturell untersucht worden. Unbekannt waren hingegen Diborylamid-Anionen **4**. Diese Anionen müßten im Prinzip durch Deprotonierung von Tetraorganyldiborylaminen $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NH}$ nach (1) zugänglich sein. Alle bisher bekannten Untersuchungen zur Erzeugung von **4** zeigen, daß die Deprotonierung stets von einer BN-Spaltung, z. B. gemäß (2), begleitet⁷⁻⁹⁾ wird. Näher charakterisiert ist bisher nur ein Lithium-bis(9-borabicyclo-[3.3.1]nonyl)amid⁹⁾. Voraussetzung für eine lineare Struktur des Anions **4** wird sein, daß das Kation nicht am Stickstoff koordiniert, d. h. ein Elektronenpaar der beiden BN- π -Bindungen beansprucht. Ist dies der Fall, dann sollte das zentrale N-Atom nicht mehr linear von zwei Bor-Atomen (sp-N), sondern trigonal planar von zwei B-Atomen und einem Li-Atom (sp²-N) umgeben sein.



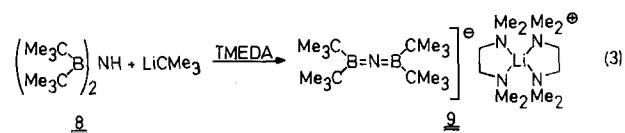
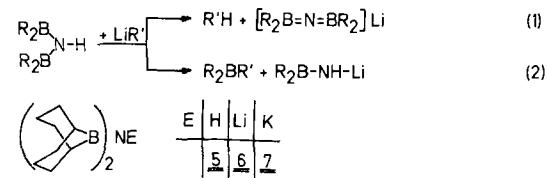
Deprotonierung sterisch gehinderter Diborylamine

Die Lithiierung von $\text{Me}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BMe}_2$ führt weder mit $\text{LiMe} \cdot \text{TMEDA}$ noch mit LiCMe_3 zu $\text{Me}_2\text{B}-\text{NLi}-\text{BMe}_2$ ¹⁰⁾; in beiden Fällen greift das Carbanion an einem der beiden Bor-Atome an. Somit galt es, die Bor-Atome sterisch besser abzuschirmen. Untersucht wurde daher die Deprotonierung der beiden Diborylamine **5** und **8**.

5 reagiert mit LiCMe_3 in Hexan zur Lithium-Verbindung $\text{LiN}(9-\text{BBN})_2$, **6**⁹⁾, die allerdings nur in mäßiger Ausbeute, jedoch in relativ hoher Reinheit, isoliert werden kann. Nach ¹¹B-NMR-Analyse enthält das Amid etwa 5 mol-% eines Borats. Die Überführung von **5** mit Na/K-Legierung in ein Kaliumsalz, **7**, gelang weder in Pentan/Ether noch in siedendem Hexan, noch in Gegenwart von Anthracen als Katalysator. Auch KH vermag **5** in siedendem Ether/Pentan nicht in **7** zu überführen.

Contributions to the Chemistry of Boron, 186¹⁾. – An Allene-Type Diborylamide Ion

The deprotonation of bis(diorganylboryl)amines with strong bases proceeds in most cases by BN bond cleavage. However, $t\text{Bu}_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}t\text{Bu}_2$ (**8**) reacts with $t\text{BuLi} \cdot \text{TMEDA}$ to produce the diborylamide **9**. According to IR data, this anion possesses a linear structure in analogy with an allene.



Sterisch noch besser abgeschirmt sind die Bor-Atome im Bis(*di-tert*-butylboryl)amin (**8**). Seine Deprotonierung mit dem sehr sperrigen und stark basischen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (Litmp) gelingt weder in siedendem Hexan (heterogene Bedingungen) noch in siedendem Ether (homogene Bedingungen). Der Grund dafür dürfte in der Assoziation des Lithiumamids Litmp¹¹⁾ zu suchen sein, so daß die diesem Amid inhärente Basizität nicht zum Tragen kommt. Tetramethylethylendiamin aktiviert Litmp. Die Umsetzung mit **8** liefert gemäß ¹¹B-NMR-Spektrum allerdings ein Produktgemisch, das neben $(t\text{Bu}_2\text{B})_2\text{NLi}$ u. a. $t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$ enthält. Letzteres dürfte durch Protonenübertragung von Htmp, das bei der Deprotonierung von **8** mit Litmp entstehen muß, gebildet worden sein. Als weiteres Produkt müßte $t\text{Bu}_2\text{Btmp}$ nachweisbar sein. Ein ¹¹B-NMR-Signal bei 42.4 ppm könnte das Vorliegen dieses Amino-borans anzeigen.

Na/K-Legierung greift **8** auch bei Aktivierung mit Anthracen oder Ultraschall in Ether nur sehr langsam an. Nach ¹³C-NMR-Spektren erfolgt bei dieser sehr langsamen Umsetzung aber eine teilweise Isomerisierung der *tert*-Butylgruppen.

Die starke sterische Abschirmung der Bor-Atome in **8** und des NH-Protons kommt dadurch zum Ausdruck, daß **8**

selbst mit LiCMe₃ in Hexan nicht reagiert. Erst nach Aktivierung des LiCMe₃ mit TMEDA setzt schon bei -50°C eine Umsetzung nach (3) ein. Das Li-Salz **9** fällt dabei in 54proz. Ausbeute an. Unter analogen Bedingungen erfolgt in Hexan bei Verwendung von *N*-(*Di-tert*-butylboryl)-9-borabicyclo[3.3.1]non-9-ylamin fast ausschließlich eine BN-Spaltung. ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachgewiesene Produkte sind *B-tert*-Butyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (¹¹B 86.7, ca. 50%) neben Organylboraten mit Signalen bei -1.5, -4.1, -7.6 und -15.9 ppm, wobei die Doublets der letzten beiden Signale das Vorliegen von Hydridoboraten des Typs HBR₂[⊖] bzw. HB(NH₂)R₂[⊖] anzeigen. Die Isolierung der einzelnen Produkte gelang nicht.

Zur Struktur des Diborylamid-Ions

Die von 5 durch Deprotonierung erzeugte Lithium-Verbindung 6 zeigt in THF-Lösung ein ^{11}B -NMR-Signal bei 42.5 ppm. Die Bor-Atome in 9 sind demgegenüber mit $\delta^{11}\text{B} = 32.3$ (in C_6D_6) wesentlich besser abgeschirmt. Dies legt einen erheblichen Strukturunterschied nahe, wobei die bessere Abschirmung in 9 auf eine lineare, Allen-analoge Struktur hinweist, die zu einer höheren π -Elektronendichte an den beiden Bor-Atomen im Vergleich zur abgewinkelten Anion-Struktur führen müßte. Die B-gebundenen C-Atome der CMe_3 -Gruppe sind in 9 ($\delta^{13}\text{C} 23.7$) um 1.9 ppm, die der CH_3 -Gruppe um 4.2 ppm schlechter abgeschirmt als im Diborylamin 8. Auch diese Daten sind mit einer linearisierten BNB-Atomanordnung vereinbar. ^{7}Li entspricht mit 0.18 tetrakoordiniertem Li im TMEDA-Komplex.

Das IR-Spektrum von **9** weist zahlreiche Banden auf. Charakteristischerweise fehlt vNH. Dafür treten bei 1660, 1675, 1690 cm⁻¹ drei Banden auf, die man v(¹¹BN¹¹B), v(¹⁰BN¹¹B) und v(¹⁰BN¹⁰B) zuordnen kann. Da diese Banden beim Diborylamin **8**, das keine Allen-Struktur annehmen kann, fehlen, halten wir damit den Beleg für ein Allen-analoges Diborylamid-Anion für erbracht.

In Übereinstimmung mit dem vorgestellten experimentellen Ergebnis stehen Resultate von MNDO-Berechnungen¹²⁾ zur energiegünstigsten Struktur des H₂B – N – BH₂-Anions. Das mit Allen isostrukturelle Anion ist danach um 10.3 kcal/mol stabiler als das Anion mit C₂-Struktur. Der BNB-Bindungswinkel ergibt sich für die Geometrie-optimierte Struktur zu 179.4°, die BH₂-Gruppen stehen perfekt orthogonal zueinander. Mit 1.313 Å sollten sehr kurze BN-Bindungen vorliegen, analog den R₂N = B = NR₂-Kationen^{5,13)}. Allerdings führen Rechnungen mit diesem Programm bei Bindungen mit hohem Doppelbindungsanteil zu zu kurzen Abständen.

Entscheidender ist der durch die Rechnungen aufgezeigte Gang der Bindungsparameter in Abhängigkeit von der Konformation. Beträgt der Bindungswinkel BNB 121.0°, dann liegen mit 1.36 Å wesentlich längere BN-Bindungen (1.367 Å) vor als im linearisierten Anion (1.313 Å), verandlich aufgrund der besseren BN-π-Wechselwirkung in letzterem. Für das H₂BNBH₂-Anion der D_{2d} -Punktgruppe ergeben sich HBN-Bindungswinkel von 122.7° sowie HBH-Winkel von 114.6°. Im Gegensatz dazu ist das gewinkelte Diborylamid-Ion wesentlich unsymmetrischer: die *cis*-stanc-

dige HBNBH-Abfolge weist HBN-Bindungswinkel von 128.4° auf, da wegen der sterischen Wechselwirkung der H-Atome nur durch Aufweitung dieses Winkels eine Coplanarität für dieses Modell möglich wird. Die HBH-Bindungswinkel wurden zu 120.1° berechnet.

Fixiert man den BNB-Bindungswinkel bei 120° , dann resultiert ein Energieminimum bei einer Torsion der H_2B -Gruppen gegen die B_2N -Ebene um -28.3 und 160.9° . Die zugehörigen *cis*-ständigen HBN-Bindungswinkel ermittelte man mit 127.0° .

Es ist einsichtig, daß die Einführung von Organylgruppen an den Bor-Atomen im $H_2BNBH_2^-$ -Anion aus sterischen Gründen prinzipiell eine Konformation mit C_{2v} -Symmetrie vereitelt. Anionen mit C_2 -Symmetrie sind hingegen möglich. Ein Energieminimum findet man wieder beim Allen-analogen Anion $R-B=N=BR^-$.

Im Zusammenhang mit der Struktur von Diborylamid-Anionen kommt Ergebnissen von MNDO-Rechnungen am monomeren $H_2BNLiBH_2$ ein gewisses Interesse zu. Wir betrachten hierbei lediglich zwei Extrempfalle, nämlich den koplanaren Fall und den Fall, in dem eine der beiden BH_2 -Gruppen um 90° gegenüber der B_2NLi -Gruppe verdrillt wird. Die Geometrie-optimierte planare Konformation ist danach mit -46.95 kcal/mol etwas energiegunstiger als das verdrillte Molekül (-43.31 kcal/mol). Das wahrscheinlich überraschendste Ergebnis auf MNDO-Basis ist, daß für das koplanare $H_2BNLiBH_2$ eine relativ starke LiH-Wechselwirkung folgt: der LiH-Abstand wurde mit 2.278 Å berechnet und übersteigt damit nur um 0.23 Å den LiH-Kontakt im LiH. Im verdrillten Anion entspricht der kürzeste LiH-Abstand sogar dem LiH (2.04 Å). Konsequenterweise kommt diesem speziellen Wasserstoff-Atom auch eine relativ hohe negative Überschußladung von 0.1e zu. Vergleichsdaten sind der Abb. 1 zu entnehmen.

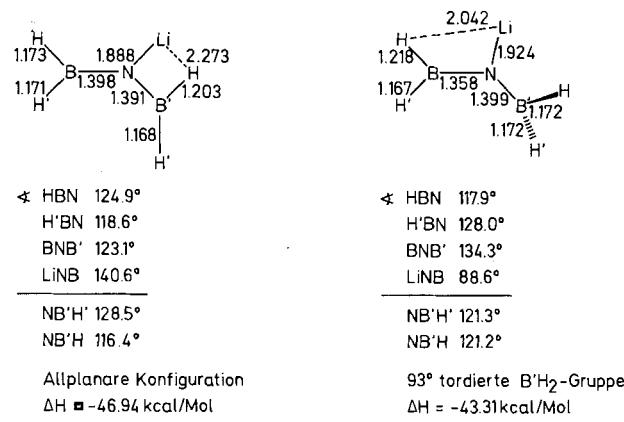


Abb. 1. MNDO-optimierte Strukturen für $(H_2B)_2NLi$; Abstände in Å

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der BASF Aktiengesellschaft sowie der Chemetall GmbH danken wir für Förderung und Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden i. Vak. oder unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Bis(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)amin (**5**)⁹ und Bis(di-*tert*-butylboryl)amin (**8**)¹⁴ erhielten wir nach Literaturvorschriften. Lithiumorganyl-Lösungen stellte die Chemetall GmbH zur Verfügung. — Geräte: Perkin-Elmer-IR-Gerät 325, Kernresonanzgeräte: Bruker WP 200, Jeol FX 90. Standards: iTMS (¹H, ¹³C), C₆D₆ (¹³C), eBF₃ · OEt₂ (¹¹B).

N-Lithio-bis(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)amin (**6**): 8.30 ml einer Lösung von LiCMe₃ in Hexan (13 mmol) wurden zum Rückfluß erhitzt und unter Röhren mit einer Lösung von 3.34 g **5** (13 mmol) in 20 ml Hexan tropfenweise versetzt. Unter Gasentwicklung bildete sich Unlösliches. Nach 1 h ließ man abkühlen. Der Niederschlag wurde abgetrennt (G3-Fritte), mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet: Ausb. 1.26 g **6** (37%). — δ¹¹B (THF, C₆D₆): 42.5, *h*(1/2) = 250 Hz; -6.0 (5% Intensität).

*Versuche zur Deprotonierung von **8**:* a) 790 mg **8** (3.0 mmol) wurden in 20 ml Ether bei -20°C unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von Litmp (430 mg, 3.0 mmol, 10 ml) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. hielt man 12 h unter Rückfluß. Nach ¹¹B-NMR-Daten (δ¹¹B 60) lag **8** unverändert vor.

b) Die Lösung von a) wurde mit 350 mg *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA) bei Raumtemp. versetzt und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das sich bildende unlösliche Produkt wurde abgetrennt (0.33 g). Das Filtrat zeigte danach im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei 51.0, 49.1 (Schulter, *tBu*₂Btmp?), 28.6 (zusammen ≈ 35 mol-%) neben dem Signal für **8** (δ¹¹B 61, ≈ 65%). Das feste Produkt löste sich in Ether; δ¹¹B wurde zu 31.9 (= **9**) ermittelt. Elementaranalysen lieferten ähnliche Werte, wie weiter unten angegeben.

c) 1.48 g **8** (5.6 mmol) und 0.84 g (5.6 mmol) TMEDA wurden in 20 ml Hexan gelöst und im Laufe von 15 min mit einer Suspension von 0.83 g Litmp (5.6 mmol) in 20 ml Hexan unter Röhren versetzt. Danach wurde 3 d unter Rückfluß gehalten, das Unlösliche abgetrennt und nach Waschen mit Pentan i. Vak. getrocknet (660 mg). Das Filtrat zeigte im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei 61 (25%, **8**, 49 (25%, *tBu*₂Btmp) und 42.4 ppm (50%, ?). Das Festprodukt lieferte, in Ether gelöst, Signale bei 33.5 (90%, **9**) und 60.9 (10%, **8**).

*Bis(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium-bis(di-*tert*-butylboryl)amid (**9**):* Zu einer Lösung von 5.82 g **8** (22 mmol) und 12.76 g TMEDA (110 mmol) in 60 ml Hexan tropfte man bei -50°C unter Röhren in 30 min 14 ml einer LiCMe₃-Lösung (22 mmol). Dabei bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Beim

Auftauen nahm dieser vorübergehend eine rosa Farbe an. Ab etwa 0°C setzte Gasentwicklung ein. Nach 3 h Röhren bei Raumtemp. wurden 5.96 g **9** (54%) abgetrennt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Schmp. 238–242°C. **9** ist außerordentlich hygrokopisch und hydrolyseempfindlich. Daher wurden keine voll befriedigenden Elementaranalysen erhalten. — δ¹¹B (C₆D₆): 32.3, *h*(1/2) = 220 Hz. — δ¹⁴N: -103, *h*(1/2) = 150 Hz (BNB), -355 (sehr breit) (TMEDA). — δ¹³C: 23.7 (br., BC), 34.08 (BCCH₃; ¹J(¹³C¹H) = 122.1 Hz, ³J(¹³C¹H) = 5.6 Hz), 46.30 (NCH₃; ¹J(¹³C¹H) = 134.1 Hz), 56.97 (NCH₂; ¹J(¹³C¹H) = 133.3 Hz). — IR (Nujol/Hostaflon): 2955 cm⁻¹ st, 2930 mst, 2870 mst, 2825 mst, 1690 mst, 1675 mst, 1660 sst, 1465 sst, 1452 st, 1368 st, 1355 mst, 1342 mst, 1286 st, 1242 m, 1222 s, 1180 m, 1158 st, 1126 st, 1093 m, 1065 mst, 1040 s, 1028 st, 1011 st, 942 st, 910 st, 830 mst, 785 mst, 622 s, 583 s, 505 (Sch), 490 m, 435 s.



Ber. C 66.88 H 13.52 N 13.33

Gef. C 50.9–54.7 H 10.66–11.53 N 11.96–12.43

CAS-Registry-Nummern

5: 74421-04-8 / 6: 65979-72-8 / 8: 103547-64-4 / 9: 107134-66-7

- ¹⁾ 185. Mitteilung: H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 863.
- ²⁾ Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 22, S. 223 ff.
- ³⁾ B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 416.
- ⁴⁾ J. Henkelmann, G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1065.
- ⁵⁾ H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706.
- ⁶⁾ J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 716.
- ⁷⁾ H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) 357.
- ⁸⁾ H. Fußstetter, G. Kopietz, H. Nöth, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3829.
- ⁹⁾ R. Köster, G. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1837.
- ¹⁰⁾ H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3596.
- ¹¹⁾ M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, R. Shakir, unveröffentlicht, zitiert in M. F. Lappert, A. R. Sanger, P. P. Power, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, E. Horwood Publ., New York 1980.
- ¹²⁾ M. S. J. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1977) 4899; zu den Berechnungen wurde die extended version verwendet. Alle Berechnungen wurden mit einem Commodore PC 20 durchgeführt.
- ¹³⁾ H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 313.
- ¹⁴⁾ H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1361.

[328/86]