

Polycyclische Verbindungen aus 2,5-Norbornadien, Isopropylbenzol und Dehalogenierungs-Produkten von Dihalogeno(diorganylamino)boranen. Reaktion von Bis(diisopropylamino)phenylboran mit Na/K-Legierung und Difluor(diisopropylamino)boran

Walter Maringgele, Uwe Seebold, Anton Meller*, Sven Dielkus, Ehmke Pohl, Regine Herbst-Irmer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 10. März 1992

Key Words: Bis(1,2,3-triborolane) / Isopropylbenzene, tetraborylated / 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-diphenylborane-(4) / 1,1,2,2-Tetrakis(boryl)ethane

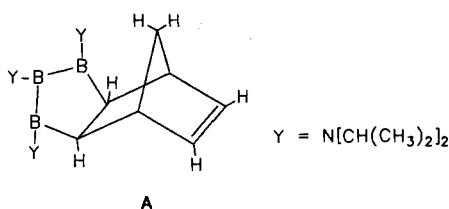
Polycyclic Compounds from 2,5-Norbornadiene, Isopropylbenzene, and Dehalogenation Products of Dihalogeno(diorganylamino)boranes. Reaction of Bis(diisopropylamino)phenylborane with Na/K Alloy and Difluoro(diisopropylamino)borane

In the reaction of 2,5-norbornadiene with Na/K alloy and dichloro(diisopropylamino)borane the species **1** was isolated, which contains six boron atoms in two triborolane rings. From isopropylbenzene and the dehalogenation products of (diisobutylamino)difluoroborane the ethenodiborolodiborol system **2** was isolated. When bis(diisopropylamino)phenylborane is

treated with $F_2BN(i-C_3H_7)_2$ and Na/K alloy the diborane(4) derivative **5** and 1,1,2,2-tetrakisborylethane (**6**) are formed together with bis(diisopropylamino)fluoroborane (**7**). NMR (1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F) and MS data are given; for **1**, **2**, **5**, and **6** the X-ray structure analyses were performed.

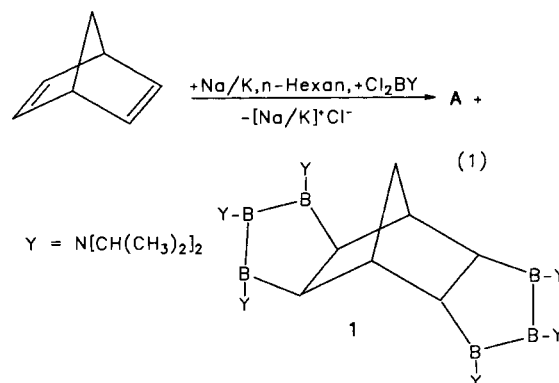
Unkomplexierte 1,2,3-Triborolan-Derivate wurden bei der Umsetzung von Dicyclopentadien^[1], Norbornen-Derivaten^[2] oder 2,5-Norbornadien^[2] mit Na/K-Legierung und Dichlor(diisopropylamino)boran in *n*-Hexan erhalten. Dies gelingt, weil das Bor-Atom durch Amino-Gruppen eine elektronische Absättigung über π -Donorbindungen erfährt^[3]. Über die Borylierung aromatischer Verbindungen durch Dehalogenierungs-Produkte von (Dialkylamino)dihalogenboranen wurde berichtet^[4]. 1,4-Diisopropylbenzol reagiert mit Na/K-Legierung und Difluor(diisopropylamino)boran zu einem Borolo[3,2-*b*]borol-Derivat, mit Difluordiisobutylaminoboran zu einem 2,8-Diborabicyclo[3,2,1]octa-3,6-dien^[5]. Die Einflüsse durch Veränderung der Substituenten sollten weiter untersucht werden. Das bei der Reaktion von 2,5-Norbornadien mit Na/K-Legierung und Dichlor(diisopropylamino)boran gebildete 1,2,3-Triborolan-Derivat **A**^[2] enthält noch eine Doppelbindung, die als Baustein für einen zweiten Triborolan-Ring geeignet sein sollte.

Allerdings geht **A** leicht eine retro-Diels-Alder-Reaktion unter Bildung eines 1,5-Dicarba-*closo*-pentaboran(5)-Derivats ein^[2].



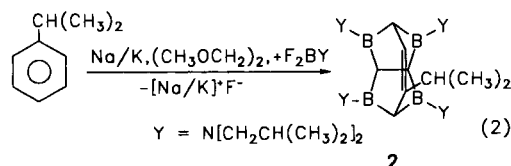
Ergebnisse und Diskussion

Durch Abwandlung der für **A** beschriebenen Arbeits- und Aufarbeitungstechnik ist es gelungen, bei der Reaktion von 2,5-Norbornadien mit Na/K-Legierung und Dichlor(diisopropylamino)boran neben **A** auch eine geringe Menge von **1** zu erhalten, das zwei Triborolan-Ringe enthält [Gl. (1)].



Einer NMR-spektroskopischen Untersuchung entzog sich **1**, da es in den gängigen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Die Umsetzung von Isopropylbenzol mit Na/K-Legierung und Difluor(diisobutylamino)boran in 1,2-Dimethoxyethan ergibt neben anderen Produkten (zweifach bzw. dreifach boryliertes Isopropylbenzol, bislang nicht rein isolierbar) das Ethenodiborolodiborol-Derivat **2** [Gl. (2)].



Bisher ist von vierfach borylierten Aromaten nur die Struktur einer Verbindung aus Toluol und vier (Diisopropylamino)boren-Einheiten bekannt, die im Gegensatz zu **2** ein „2,5-Cyclo[1,3]diborolo[4,5-*d*]diborepin“-Gerüst^[6] enthält.

Bei der Reaktion von Bis(diisopropylamino)phenylboran (**3**) mit Na/K-Legierung und Difluor(diisopropylamino)borenan in 1,2-Dimethoxyethan werden 1,2-Diphenyl-1,2-bis(diisopropylamino)diboran(**4**) (**5**) und 1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylaminoboryl)ethan (**6**) erhalten [Gl. (3)]; Chlor(diisopropylamino)phenylboran (**4**) entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von **3**.

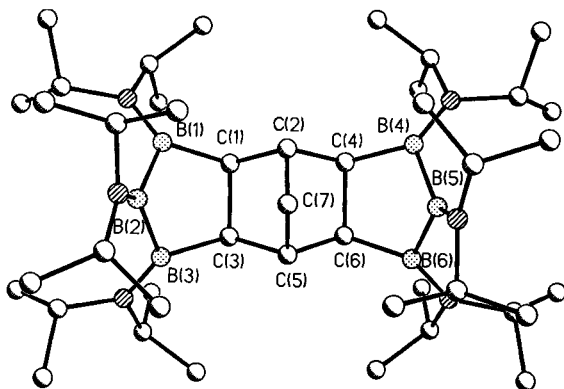
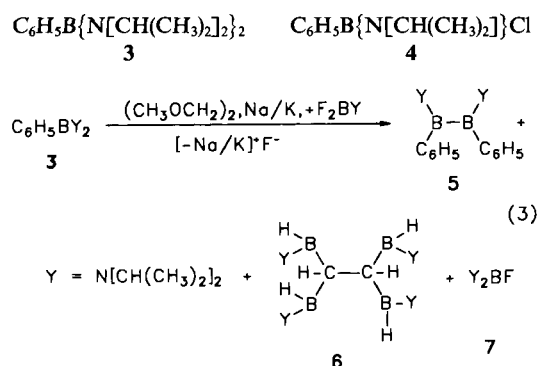


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 156.5(4), C(1)–C(3) 160.2(4), C(1)–B(1) 160.8(4), C(2)–C(4) 155.0(3), C(2)–C(7) 153.0(4), C(3)–C(5) 155.8(4), C(3)–B(3) 161.7(3), C(4)–C(6) 161.3(4), C(4)–B(4) 161.5(4), C(5)–C(6) 155.3(3), C(5)–C(7) 153.3(4), C(6)–B(6) 161.2(4), B(1)–B(2) 171.5(5), B(2)–B(3) 171.8(5), B(4)–B(5) 172.3(5), B(5)–B(6) 172.1(5); C(2)–C(1)–C(3) 102.0(2), C(2)–C(1)–B(1) 116.9(2), C(3)–C(1)–B(1) 105.3(2), C(1)–C(2)–C(4) 108.3(2), C(1)–C(2)–C(7) 102.8(2), C(4)–C(2)–C(7) 102.0(2), C(1)–C(3)–C(5) 102.1(2), C(1)–C(3)–B(3) 105.3(2), C(5)–C(3)–B(3) 118.7(2), C(2)–C(4)–C(6) 102.0(2), C(2)–C(4)–B(4) 119.0(2), C(6)–C(4)–B(4) 105.5(2), C(3)–C(5)–C(6) 108.9(2), C(3)–C(5)–C(7) 101.5(2), C(6)–C(5)–C(7) 103.1(2), C(4)–C(6)–C(5) 101.9(2), C(4)–C(6)–B(6) 105.1(2), C(5)–C(6)–B(6) 117.0(2), C(2)–C(7)–C(5) 95.0(2), C(1)–B(1)–B(2) 105.7(3), B(1)–B(2)–B(3) 91.2(2), C(3)–B(3)–B(2) 105.9(2), C(4)–B(4)–B(5) 105.4(2), B(4)–B(5)–B(6) 91.4(2), C(6)–B(6)–B(5) 105.5(2)

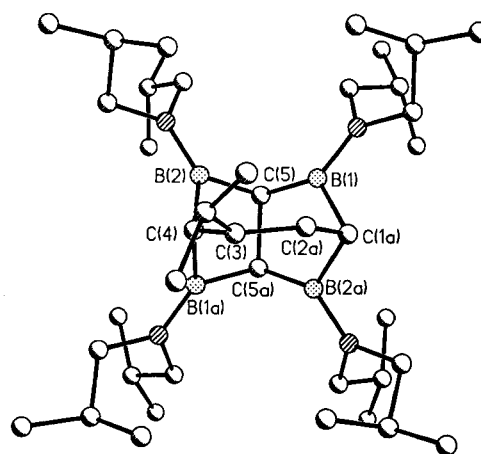


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm]: C(3)–C(4) 148(2), C(2a)–C(3) 144(2), C(2a)–C(1a) 148(2), C(1a)–B(2a) 163(1), C(1a)–B(1) 163(1), C(4)–B(2) 164(1), C(4)–B(1a) 165(1), C(5)–B(1) 157(1), C(5)–B(2) 157(1), C(5)–C(5a) 160(1)

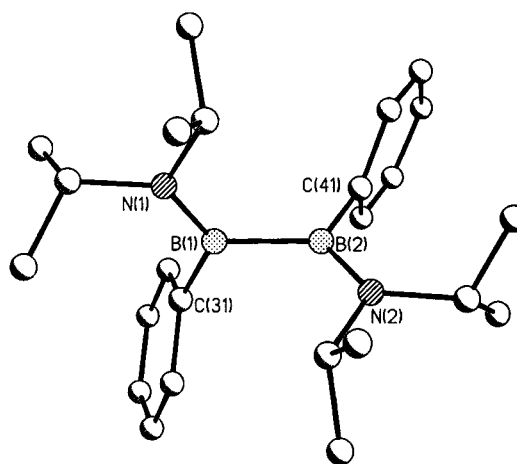


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)–C(31) 159.1(3), B(1)–B(2) 172.3(4), B(2)–C(41) 158.7(3); N(1)–B(1)–C(31) 124.1(2), N(1)–B(1)–B(2) 122.3(2), C(31)–B(1)–B(2) 113.4(2), B(1)–B(2)–N(2) 122.9(2), B(1)–B(2)–C(41) 114.9(1), N(2)–B(2)–C(41) 122.2(2)

Hauptprodukt der Reaktion nach Gl. (3) ist **5**; **6** konnte nur in geringer Menge rein isoliert werden. Beide Verbindungen sind durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

Beim Angriff der Dehalogenierungs-Produkte von (Dior-ganylamino)dihalogenboranen durch Na/K-Legierung auf das Molekül eines Benzol-Derivats wird, wenn man die gebildeten Strukturen zwanglos erklären will, dieses meist in C₅- und C₁- oder C₄- und C₂-Einheiten gespalten^[4,6–7]; **6** stellt nun eine solche tetraborylierte C₂-Einheit dar, die sich durch Wasserstoff-Übertragung an die Bor-Atome stabilisiert hat. Das Spektrum der Produkte zeigt abermals die extreme Reaktivität der gebildeten Zwischenstufen (Borene oder Borenoide).

Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6**

Abb. 1–4 zeigen die Strukturen der Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** im Kristall. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2–5

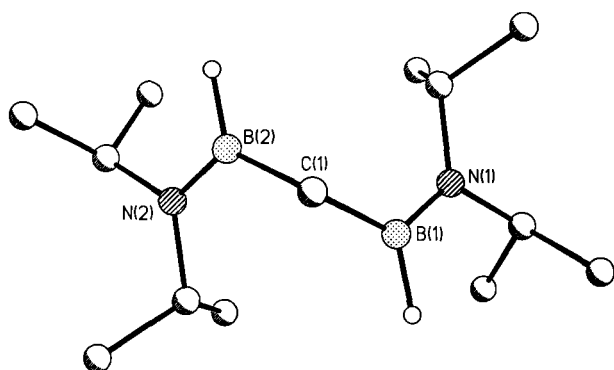


Abb. 4. Struktur von **6** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(1)–B(1) 158.9(2), C(1)–B(2) 158.4(2), C(1)–C(1A) 158.4(3), B(1)–H(1') 113.8(15), B(2)–H(2') 111.9(15); C(1)–B(1)–N(1) 126.3(1), C(1)–B(1)–H(1') 119.4(7), N(1)–B(1)–H(1') 114.3(7), C(1)–B(2)–N(2) 125.0(1), C(1)–B(2)–H(2') 118.6(8), N(2)–B(2)–H(2') 116.4(8)

zusammengestellt. In Struktur **1** kann man bei den C–C-Abständen den verlängernden Einfluß der Bor-Atome feststellen. So ist der Abstand, bei dem beide Kohlenstoff-Atome am Bor-Atom gebunden sind, am längsten [C(1)–C(3) 160.2(4) bzw. C(4)–C(6) 161.3(4) pm]. Die Abstände, bei denen nur ein Kohlenstoff-Atom am Bor-Atom koordiniert ist, sind etwas verlängert [C(1)–C(2) 156.5(4), C(3)–C(5) 155.8(4), C(2)–C(4) 155.0(3), C(5)–C(6) 155.3(3) pm] im Vergleich zu den Abständen C(2)–C(7) [153.0(4) pm] und C(5)–C(7) [153.3(4) pm]. Ähnliche Effekte sind bei den C–C-Abständen in den Phenyl-Ringen bei Struktur **5** zu beobachten; die Abstände der *ipso*-Kohlenstoff-Atome zu

ihren Nachbarn betragen im Mittel 140.1(3) pm, während alle anderen Abstände im Ring durchschnittlich 138.5(3) pm lang sind. Die B–B-Abstände haben in beiden Verbindungen ähnliche Werte. Struktur **2** ist ziemlich stark ungeordnet, so daß einzelne Abstände oder Winkel nicht überinterpretiert werden sollten.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter trockenem N₂ ausgeführt. — Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen und Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Göttingen. — NMR (Standards): ¹H, ¹³C (TMS int.), ¹¹B (Et₂O · BF₃ ext.), ¹⁹F (C₆F₆ ext.); Bruker AM 250. — MS: (EI) (70 eV), (FI); Varian MAT CH5. — Ausgangsverbindungen: C₆H₅BCl₂^[8], F₂BN(iC₃H₇)₂^[9], Cl₂BN(iC₃H₇)₂^[10], F₂BN(iC₄H₉)₂^[5].

Bis(diisopropylamino)phenylboran (**3**), *Chlor*(diisopropylamino)-phenylboran (**4**): Zu 0.5 mol (79.5 g) C₆H₅BCl₂ in 1 l CCl₄ wird eine Mischung aus 1.0 mol (101 g) Diisopropylamin und 1.0 mol (101 g) Triethylamin im Lauf einer Stunde getropft und dann 10 h unter Rückfluß erhitzt. Triethylammoniumchlorid wird in der Drucknutsche abgefrittet, vom Filtrat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende Rohprodukt mit einer 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 95.0 g (66%, bezogen auf C₆H₅BCl₂) **3** (Sdp. 97°C/0.002 mbar) und 14.5 g (13%, bezogen auf C₆H₅BCl₂) **4** (Sdp. 82°C/0.002 mbar).

3: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (d, *J* = 6.9 Hz, 24H, CHCH₃), 3.50 (sept, *J* = 6.9 Hz, 4H, CHCH₃) 7.20–7.40 (br., 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.02 (CHCH₃); 46.92 (CHCH₃); 125.97,

Tab. 1. Datensammlung und Kristalldaten der Strukturen **1**, **2**, **5** und **6**^[14]

Verbindung	1	2	5	6
Molekülformel	C ₄₃ H ₉₂ B ₆ N ₆	C ₄₁ H ₈₄ B ₄ N ₄	C ₂₄ H ₃₈ B ₂ N ₂	C ₂₆ H ₆₂ B ₄ N ₄
M	758.1	676.4	376.2	474.0
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [pm]	1052.6(3)	2828.8(8)	1377.1(2)	1033.9(1)
b [pm]	1432.1(4)	975.4(4)	1270.3(2)	1153.6(1)
c [pm]	1869.0(6)	2031.7(8)	1442.2(2)	1433.6(1)
α [°]	100.09(3)	90	90	90
β [°]	98.66(2)	124.84(1)	109.14(1)	106.73(1)
γ [°]	109.31(2)	90	90	90
V [nm ³]	2.551	4.601	2.383	1.638
Z	2	4	4	2
d _r [Mg m ⁻³]	0.987	0.976	1.048	0.961
μ [mm ⁻¹]	0.056	0.055	0.059	0.051
Kristallgröße [mm]	0.4 × 0.5 × 0.5	0.3 × 0.4 × 0.4	0.2 × 0.5 × 0.6	0.4 × 0.5 × 0.7
Reflexanzahl:				
gemessen	8802	6360	4875	4958
unabhängig	7973	3152	4170	2867
beobachtet [F > pσ(F)]	5579	3151	3108	2230
p	3	-	3	3
Max. 2θ [°]	48	50	50	50
R	0.064	-	0.053	0.046
R1 (für F > 4σ(F))	-	0.096	-	-
wR	0.063	-	0.054	0.050
wR2 (für alle Daten)	-	0.289	-	-
g bzw. g1/g2	0.0005	0.1191/8.4708	0.0005	0.0004
Anzahl der verfeinerten Parameter	496	288	253	160

126.59, 134.53 (C-2, C-3, C-4); 146.7 (C_q). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 36.5 (*h*_{1/2} = 180 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 288 (25) [M⁺], 245 (100); (FI): *m/z* (%) = 288 (100).

C₁₈H₃₃BN₂ (288.28) Ber. C 74.99 H 11.53 B 3.76 N 9.72
Gef. C 74.82 H 11.69 B 3.65 N 9.64

4: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CHCH₃), 1.47 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CHCH₃), 3.48 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CHCH₃), 3.95 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CHCH₃), 7.2–7.4 (br., 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.95, 23.26 (CHCH₃); 46.26, 51.46 (CHCH₃); 127.59, 128.15, 131.20 (C-2, C-3, C-4); 142.0 (C_q). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 36.5 (*h*_{1/2} ≈ 200 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 223 (15) [M⁺], 208 (100); (FI): *m/z* (%) = 223 (100).

C₁₂H₁₉BClN (223.50) Ber. C 64.48 H 8.57 B 4.84 N 6.25
Gef. C 64.21 H 8.64 B 4.79 N 6.14

3,4,5,9,10,11-Hexakis(diisopropylamino)-3,4,5,9,10,11-hexaboretetracyclo[6.6.1.0^{2,6}.0^{8,12}]tridecan (1): Zu 40 g Na/K-Legierung [32 g K (0.82 mol), 8.0 g Na (0.35 mol)] in 1 l *n*-Hexan wurde unter Rühren ein Gemisch aus 46.1 g (0.50 mol) 2,5-Norbornadien und 91.0 g (0.50 mol) Cl₂BN(*i*Pr)₂ in 150 ml Hexan langsam getropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung nur schwach und färbte sich grünlich. Nach 12stdg. Rühren bei –20°C und 10 h bei Siedetemp. wurde auf der Drucknutsche von Unlöslichem abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Da hierbei bereits geringe Mengen eines feinkristallinen Niederschlags sichtbar wurden, wurde mit 100 ml *n*-Hexan versetzt und anschließend 14 d bei Raumtemp. gehalten. Dann wurde abfiltriert, und 2.2 g [3.5%, bezogen auf Cl₂BN(*i*Pr)₂] 1 wurden als grünlich schimmernder Feststoff erhalten. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel und von im Vakuum bei 20°C flüchtigen Verbindungen befreit, der verbliebene Rückstand mit 200 ml Aceton versetzt und bei 0°C 4 Wochen gelagert. Dabei fielen 6.6 g (9.3%, bezogen auf Cl₂BN(*i*Pr)₂) A als farbloses Pulver [Schmp. 145–150°C (Zers.)] an. Die 2.2 g 1 wurden aus 150 ml *n*-Hexan umkristallisiert, wobei das Auflösen mit Hilfe eines Soxhlet-Extraktors durchgeführt wurde. Hierbei fielen Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse an [Schmp. 325°C (Zers.)]. — NMR-Daten von 1 konnten wegen der schlechten Löslichkeit nicht erhalten werden. — MS (EI): *m/z* (%) = 757 (100) [M⁺; Peak größter Intensität des Isotopenmusters], 714 (90) [M⁺ – *i*C₃H₇].

C₄₃H₉₂B₆N₆ (758.1) Ber. C 68.13 H 12.23 B 8.55 N 11.09
Gef. C 68.27 H 12.10 B 8.64 N 11.12

Ethenodiborolodiborol 2: 480 g (4.0 mol) Isopropylbenzol wurden zusammen mit 2.0 mol Na/K-Legierung (52.2 g K, 15.2 g Na) und 1 l 1,2-Dimethoxyethan 3 h gerührt und 177 g (*i*-C₄H₉)₂NBF₂ während 3 h zugetropft. Nach 30stdg. Rühren bei 20°C wurden weitere 20 g K zugesetzt, und dann wurde 15 h bei 20°C und 2 d bei Siedetemperatur gerührt. Die erhaltene dunkelgrüne Suspension wurde in der Drucknutsche abgefrittet, vom Filtrat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende Rohprodukt destilliert. Es ergaben sich zwei Hauptfraktionen (gelbe, viskose Öle): 156–180°C/0.002 mbar (23 g) und 200 bis 215°C/0.002 mbar (38 g). In der ersten Fraktion ist, wie das FI-Massenspektrum zeigt, die diborylierte Spezies der Zusammensetzung Isopropylbenzol · 2[BN(*i*-C₄H₉)₂] · [2H] (*m/z* = 400), in der zweiten die triborylierte Spezies Isopropylbenzol · 3[BN(*i*-C₄H₉)₂] · [2H] (*m/z* = 539) enthalten. Eine Reinisolierung war uns aber bisher nicht möglich. Der bei der Filtration verbliebene Rückstand wurde mit einem Gemisch *n*-Hexan/1,2-Dimethoxyethan (700 ml) im Soxhlet-Apparat extrahiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl im Dreikugelrohr destilliert.

Die bei 250°C/0.002 mbar (Luftbadtemp.) erhaltenen 12.0 g [7.1%, bezogen auf F₂BN(*i*Bu)₂] 2 (gelbes, viskoses Öl) wurden mit 50 ml *n*-Hexan zum Sieden erhitzt und dann langsam abgekühlt. Dabei fielen farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle vom Schmp. 129°C an. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.6–1.0 [m, 48H, CH₂CH(CH₃)₂], 1.10 [d, *J* = 6.5 Hz, 6H, CCH(CH₃)₂], 1.6–1.9 [br., 8H, CH₂CH(CH₃)₂], 2.0 [sept, *J* = 6.5 Hz, 1H, CCH(CH₃)₂], 2.40–3.15 [m, 16H, CH₂CH(CH₃)₂], 5.16 (d, *J* = 11.0 Hz, C=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.7, 19.9, 20.1, 20.3, 20.5, 20.6, 20.7, 20.73 [CH₂CH(CH₃)₂]; 23.3 [CCH(CH₃)₂]; 26.8, 26.9, 27.0, 27.3, 28.3 [CCH(CH₃)₂]; 30.8 (br.), 31.1 (br.), 35.8 (br.) (3 × BC, das vierte Signal wurde nicht gefunden); 40.9 [C₆H₅CH(CH₃)₂]; 56.2, 56.8, 57.1, 57.3, 58.2 [CH₂CH(CH₃)₂]; 116.3 (C=CH); 136.6 (C_q). —

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10^{–3}) von 1; *U*(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	<i>U</i> (eq)
C(1)	4229(3)	4026(2)	2375(1)	25(1)
C(2)	4645(3)	5175(2)	2354(1)	24(1)
C(3)	2799(3)	3802(2)	2637(1)	24(1)
C(4)	5186(3)	5832(2)	3168(1)	23(1)
C(5)	2681(3)	4872(2)	2776(1)	24(1)
C(6)	3793(3)	5583(2)	3479(1)	23(1)
C(7)	3244(3)	5277(2)	2135(1)	24(1)
B(1)	3871(3)	3214(2)	1592(2)	27(1)
N(1)	4654(2)	2607(2)	1421(1)	30(1)
C(11)	5968(3)	2683(2)	1886(2)	37(1)
C(12)	7081(3)	3739(2)	2030(2)	52(2)
C(13)	5778(3)	2327(2)	2599(2)	46(1)
C(14)	4156(3)	1786(2)	729(2)	43(1)
C(15)	3878(4)	729(2)	890(2)	63(2)
C(16)	5114(4)	1968(3)	195(2)	69(2)
B(2)	2219(3)	3041(2)	1170(2)	26(1)
N(2)	1733(2)	3240(2)	489(1)	30(1)
C(21)	348(3)	3244(2)	212(2)	40(1)
C(22)	–154(4)	3811(3)	787(2)	65(2)
C(23)	–722(3)	2174(2)	–150(2)	50(1)
C(24)	2724(3)	3603(2)	9(2)	39(1)
C(25)	2309(4)	2935(3)	–770(2)	54(2)
C(26)	3064(3)	4724(2)	23(2)	49(2)
B(3)	1667(3)	2889(2)	1976(2)	26(1)
N(3)	738(2)	2001(2)	2108(1)	27(1)
C(31)	–127(3)	1133(2)	1480(2)	37(1)
C(32)	–1664(3)	947(3)	1397(2)	59(2)
C(33)	140(4)	155(2)	1513(2)	65(2)
C(34)	534(3)	1810(2)	2844(2)	36(1)
C(35)	1749(3)	1641(2)	3282(2)	50(1)
C(36)	139(3)	2622(2)	3293(2)	51(2)
B(4)	5830(3)	7058(2)	3311(2)	24(1)
N(4)	7219(2)	7653(2)	3649(1)	26(1)
C(41)	8355(3)	7267(2)	3808(2)	34(1)
C(42)	8265(3)	6738(2)	4450(2)	48(1)
C(43)	8473(3)	6617(3)	3105(2)	54(2)
C(44)	7659(3)	8765(2)	3931(2)	34(1)
C(45)	8704(3)	9370(2)	3531(2)	56(2)
C(46)	8202(3)	9098(2)	4772(2)	47(1)
B(5)	4430(3)	7434(2)	3228(2)	23(1)
N(5)	3841(2)	7933(2)	2776(1)	27(1)
C(51)	4487(3)	8455(2)	2227(2)	36(1)
C(52)	5259(4)	7890(2)	1822(2)	49(2)
C(53)	5409(3)	9567(2)	2585(2)	48(2)
C(54)	2392(3)	7846(2)	2744(2)	35(1)
C(55)	1411(3)	7100(3)	2035(2)	47(1)
C(56)	2194(4)	8874(3)	2858(2)	54(2)
B(6)	3708(3)	6678(2)	3794(2)	22(1)
N(6)	3465(2)	7025(2)	4490(1)	24(1)
C(61)	3571(3)	8091(2)	4738(2)	30(1)
C(62)	2178(3)	8163(2)	4809(2)	50(2)
C(63)	4660(3)	8681(2)	5456(2)	47(1)
C(64)	3088(3)	6403(2)	5037(2)	33(1)
C(65)	1775(3)	5468(2)	4698(2)	46(1)
C(66)	4290(3)	6148(2)	5398(2)	44(1)

^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 49$ (br., $h_{1/2} \approx 1.2$ kHz) – MS (EI): m/z (%) = 676 (15) [M^+], 57 (100); (FI): m/z (%) = 676 (100).

$\text{C}_{41}\text{H}_{84}\text{B}_4\text{N}_4$ (676.39) Ber. C 72.81 H 12.52 B 6.39 N 8.28
Gef. C 72.62 H 12.59 B 6.31 N 8.34

Darstellung von 5–7: 0.50 mol (144 g) Bis(diisopropylamino)-phenylboran wurden unter Rühren im Laufe von 4 h zu 0.50 mol Na/K-Legierung (26.1 g K, 7.6 g Na) in 1 l 1,2-Dimethoxyethan getropft. Das Metall löste sich dabei in exothermer Reaktion und Schwarzfärbung der Suspension auf. Anschließend wurden 0.50 mol (74.5 g) $(i\text{Pr})_2\text{NBF}_2$ in 2 h zugetropft, 6 h bei 20°C und 1 d unter Rückfluß erhitzt. Da sich die schwarze Suspension als nicht filtrierbar erwies, wurde das Lösungsmittel bei leichtem Vakuum abdestilliert, und aus dem verbleibenden Rückstand wurden alle bis 220°C/0.002 mbar flüchtigen Anteile in einer Kühlfalle gesammelt. Der aufgetaute Kühlfalleninhalt bestand aus Flüssigkeit und weißem Feststoff. Dieser wurde abgefrittet, aus *n*-Hexan umkristallisiert und schließlich fraktionierend sublimiert. Bei 130°C/0.002 mbar wurden 17.0 g [18%, bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{BN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$] **5** vom Schmp. 122°C erhalten. Farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **5** wurden aus *n*-Hexan erhalten. Bei 160–180°C/0.002 mbar wurden 5.00 g einer Mischung aus **6** und **7** erhalten, die ebenfalls aus *n*-Hexan umgelöst wurde; **6** wurde dabei nicht rein erhalten, so daß eine NMR-Untersuchung der Verbindung nicht möglich war. Der für die Röntgenstrukturanalyse von **6** geeignete Kristall wurde durch Kristallauslese unter dem Mikroskop gefunden. Der flüssige Teil des Kühlfalleninhalts wurde destilliert und ergab 9.50 g [8.3%, bezogen auf $(i\text{Pr})_2\text{NBF}_2$] **7**, Sdp. 82°C/20 mbar (farblose Flüssigkeit).

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-diphenyldiboran(4) (5): ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.84$ (d, $J = 6.9$ Hz, 2 CH_3), 1.04 (d, $J = 6.9$ Hz,

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2**; $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(3)	4946(15)	5886(7)	2564(23)	42(14)
C(2)	4777(4)	6051(9)	2842(5)	51(6)
C(1)	4706(3)	7307(10)	3189(4)	52(4)
C(4)	4817(3)	7022(7)	2921(5)	47(4)
C(5)	5325(1)	9031(4)	2893(2)	55(2)
B(1)	5670(2)	8204(5)	2636(3)	85(3)
N(1)	6248(1)	8407(4)	2903(2)	80(2)
C(10)	6599(2)	9514(4)	3447(2)	65(2)
C(11)	6828(2)	10508(6)	3128(3)	102(3)
C(12)	7156(3)	11614(6)	3749(5)	145(4)
C(13)	6361(3)	11081(9)	2327(4)	167(6)
C(14)	5640(2)	7566(7)	2643(3)	124(3)
C(15)	7084(2)	6867(6)	3299(3)	99(3)
C(16)	7011(3)	6024(7)	3844(5)	161(5)
C(17)	7337(2)	6062(9)	2937(4)	176(4)
B(2)	5292(2)	8178(5)	3523(3)	72(2)
N(2)	5643(1)	8323(3)	4364(2)	63(2)
C(20)	6074(1)	9406(4)	4766(2)	62(2)
C(21)	5913(2)	10588(5)	5087(3)	103(5)
C(22)	5358(3)	11235(9)	4441(6)	206(5)
C(23)	6393(3)	11618(6)	5496(4)	139(6)
C(24)	5604(2)	7439(5)	4914(3)	79(3)
C(25)	6142(3)	6529(7)	5426(4)	71(6)
C(26)	6047(7)	5564(12)	5917(8)	130(15)
C(27)	6235(7)	5696(14)	4884(7)	172(18)
C(25')	5870(6)	6189(14)	5210(8)	86(15)
C(26')	6456(5)	5938(20)	5402(11)	141(8)
C(27')	5801(6)	5514(14)	5813(6)	99(15)
C(31)	4442(5)	3853(12)	2429(7)	111(10)
C(30)	5037(4)	4448(9)	2915(6)	82(7)
C(32)	5466(5)	3446(9)	2978(7)	89(8)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **5**; $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
B(1)	2744(2)	7277(2)	4822(2)	26(1)
N(1)	2817(1)	6545(1)	4121(1)	28(1)
C(11)	3255(2)	6733(2)	3318(2)	34(1)
C(12)	4356(2)	7126(2)	3703(2)	50(1)
C(13)	2584(2)	7447(2)	2512(2)	45(1)
C(14)	2453(1)	5451(2)	4151(1)	31(1)
C(15)	1536(2)	5176(2)	3243(2)	40(1)
C(16)	3311(2)	4643(2)	4339(2)	42(1)
C(31)	3027(1)	8490(2)	4811(1)	27(1)
C(32)	3935(2)	8917(2)	5457(2)	32(1)
C(33)	4132(2)	9989(2)	5504(2)	37(1)
C(34)	3426(2)	10675(2)	4897(2)	39(1)
C(35)	2516(2)	10282(2)	4260(2)	35(1)
C(36)	2315(2)	9209(2)	4227(1)	31(1)
B(2)	2226(2)	6960(2)	5723(2)	25(1)
N(2)	2813(1)	6553(1)	6638(1)	26(1)
C(21)	3936(1)	6396(2)	6863(1)	32(1)
C(22)	4277(2)	5261(2)	7146(2)	46(1)
C(23)	4563(2)	7172(2)	7635(2)	42(1)
C(24)	2449(2)	6281(2)	7477(1)	30(1)
C(25)	1851(2)	7161(2)	7765(2)	38(1)
C(26)	1839(2)	5255(2)	7296(2)	44(1)
C(41)	1043(1)	7236(1)	5467(1)	25(1)
C(42)	733(1)	8275(2)	5546(1)	29(1)
C(43)	-297(2)	8535(2)	5349(1)	33(1)
C(44)	-1044(2)	7766(2)	5043(2)	35(1)
C(45)	-765(2)	6744(2)	4916(2)	35(1)
C(46)	261(1)	6491(2)	5114(1)	31(1)

2 CH_3), 1.22 (d, $J = 6.8$ Hz, 2 CH_3), 1.30 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 CH_3), 3.25 (sept, $J = 6.9$ Hz, 2H, CHCH_3), 4.15 (sept, $J = 6.9$ Hz, 2H, CHCH_3), 6.90–7.40 (br., 10H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 22.77, 22.92, 25.74, 26.16$ (CHCH_3); 46.57, 57.44 (CHCH_3); 124.68, 126.22, 130.65 (C-2, C-3, C-4); 146.64 (C-1). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 49.3$ ($h_{1/2} \approx 800$ Hz). – MS (EI): m/z (%) = 376 (10) [M^+], 188 (100); (FI) = m/z (%) = 376 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2$ (376.20) Ber. C 76.62 H 10.18 B 5.75 N 7.45
Gef. C 76.80 H 10.32 B 5.68 N 7.49

1,1,2,2-Tetrakis(diisopropylaminoboryl)ethan (6): MS (EI): m/z (%) = 474 (10) [M^+], 44 (100); (FI): m/z (%) = 474 (20), 376 (100).

Fluorbis(diisopropylamino)boran (7): ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (dd, $J = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz, CHCH_3 , 8 CH_3), 3.20 [sept (nicht aufgelöst), 4H, CHCH_3]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.50, 23.54$ (CHCH_3); 45.61 (CHCH_3). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.5$ ($h_{1/2} = 180$ Hz). – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , C_6F_6 ext.): $\delta = 53.6$. – MS (EI): m/z (%) = 230 (20) [M^+], 215 (100); (FI): m/z (%) = 230 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BFN}_2$ (230.18) Ber. C 62.61 H 12.26 B 4.70 N 12.18
Gef. C 62.67 H 12.39 B 4.72 N 12.27

Kristallstrukturanalysen von 1, 2, 5 und 6: Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tabelle 1 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) bei einer Temperatur von -120°C . Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst^[11]. Die Verfeinerung erfolgte bei den Strukturen **1**, **5** und **6** nach F - mit dem Programm SHELX-76^[12] und bei der Struktur **2** nach F^2 -Werten mit dem Programm SHELXL-92^[13]. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoff-Atome an Kohlenstoff-Atomen wurden ideal positioniert ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H} = 100$ pm und $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H} = 96$ bzw. 98 pm) und nach dem Reitermodell verfeinert. Die $U(\text{H})$ -Werte wurden etwas größer als der entsprechende $U(\text{C})$ -Wert fest-

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **6**; $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5009(1)	4739(1)	512(1)	20(1)
B(1)	6474(2)	4747(2)	1269(1)	22(1)
N(1)	7599(1)	4141(1)	1183(1)	24(1)
C(11)	8955(2)	4305(1)	1890(1)	32(1)
C(12)	9010(2)	3855(2)	2894(1)	55(1)
C(13)	9413(2)	5563(2)	1927(1)	46(1)
C(14)	7555(2)	3332(1)	381(1)	30(1)
C(15)	8000(2)	2110(2)	734(1)	47(1)
C(16)	8350(2)	3795(2)	-289(1)	43(1)
B(2)	4294(2)	3513(2)	432(1)	24(1)
N(2)	3925(1)	2966(1)	1183(1)	24(1)
C(21)	4204(2)	3466(1)	2170(1)	30(1)
C(22)	5259(2)	2768(2)	2916(1)	42(1)
C(23)	2920(2)	3633(2)	2481(1)	46(1)
C(24)	3283(2)	1801(1)	1058(1)	31(1)
C(25)	4193(2)	888(2)	818(2)	49(1)
C(26)	1904(2)	1821(2)	305(1)	49(1)

gesetzt. Die Wasserstoff-Atome an den Bor-Atomen in Struktur **6** wurden frei verfeinert. In Struktur **2** erfüllen die Atome C1 bis C4 einschließlich der Isopropyl-Gruppe die Achsensymmetrie nicht. Sie wurden als Unordnung mit Besetzung 0.5 verfeinert. Eine Verfeinerung in *Cc* lieferte keine besseren Ergebnisse. Auch die Isobutyl-Gruppen zeigen starkes Schwingungsverhalten bzw. Unordnung, die sich bei C25 bis C27 auflösen ließ. Aufgrund dieser Probleme, die auch sehr schwache Daten erzeugen, wurden alle chemisch äquivalenten 1–2- und 1–3-Abstände mit Restraints verfeinert. Insgesamt erhält man trotzdem nur ein sehr ungenaues Strukturbild. Das Gewichtungsschema betrug bei der *F*-Verfeinerung $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$ und bei der *F*²-Verfeinerung $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (g1 \cdot$

$P)^2 + g2 \cdot P]$ mit $P = [\max(F_o^2) + 2 \cdot F_c^2]/3$. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima.

- [1] A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 293.
 [2] D. Bromm, U. Seebold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2645.
 [3] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969.
 [4] A. Meller, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 395.
 [5] A. Meller, C. Böker, U. Seebold, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1907.
 [6] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299.
 [7] W. Maringgele, U. Seebold, A. Heine, D. Stalke, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, A. Meller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2097.
 [8] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4223.
 [9] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 967.
 [10] K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2653.
 [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
 [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Cambridge, **1976**.
 [13] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.
 [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56259, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[117/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 141119-59-7 / 2: 141119-60-0 / 3: 81261-28-1 / 4: 33441-68-8 / 5: 141119-61-1 / 6: 141119-62-2 / 7: 141119-63-3 / A: 135709-57-8 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$: 873-51-8 / $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{iPr})_2$: 44873-49-6 / $(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{NBF}_2$: 133869-70-2 / $(\text{iPr})_2\text{NBF}_2$: 38751-90-5 / 2,5-Norbornadien: 9201-40-1 / Isopropylbenzol: 98-82-8