

(Iminoboryl)borate $[R_3B-B\equiv NR]^-$: Durch Elektrophile E induzierte Umlagerung zu (Aminoboryl)boranen $R_2B-BR=NRE$

Stefan Luckert, Ulli Englert und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen, Germany

Received October 30, 1995

Key Words: (Iminoboryl)borates / (Aminoboryl)boranes / Trialkyl(amino)diboranes(4)

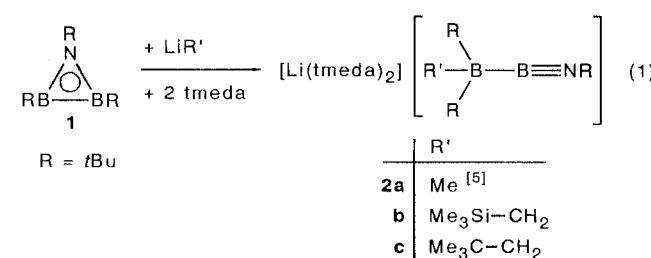
(Iminoboryl)borates $[R_3B-B\equiv NR]^-$: Rearrangement to (Aminoboryl)boranes $R_2B-BR=NRE$ by the Addition of Electrophiles E

(Iminoboryl)borates $[Li(tmeda)_2][R_2R'-B\equiv NR]$ (**2a–c**, $R' = Me, Me_3SiCH_2, Me_3CCH_2$) are formed from the azadiboriridine NB_2R_3 (**1**, $R = tBu$) and LiR' in the presence of tmeda. Vinylolithium brings about a ring expansion of **1** to give the five-membered anionic ring $[-CH=CH-BR=NR-BHR-]^-$, to which $[Li(tmeda)]^+$ is bound (**3**). The (aminoboryl)boranes $R_2B-BMe=NER$ (**4a–c**, $EX = HCl, MeI, Me_3SiI$) are obtained, when the polar compounds EX are added to **2a**, accom-

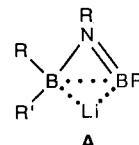
panied by the elimination of LiX and the migration of Me . The borate **2b** reacts with HCl to give a mixture of the isomers $R_2B-B(CH_2SiMe_3)=NHR$ (**4d**) and $R(Me_3SiCH_2)-B-BR=NHR$ (**4d'**), and **2c** reacts with HCl to yield the borane $R(Me_3CCH_2)B-BR=NHR$ (**4e'**) exclusively. The transformation of $[R_2R'B-B\equiv NR]^-$ to $R_2B-BR'=NRE$ by the attack of electrophiles E corresponds to the known transformation of $[R'_3B-C\equiv CR'']^-$ to $R'_2B-CR'=CR''E$.

Synthese von (Iminoboryl)boraten

Das Azadiboriridin NB_2R_3 (**1**; $R = tBu$) addiert Lewis-säuren an seine basische B–B-Bindung^[1,2] oder läßt sich durch den Angriff ungesättigter Systeme (z.B. CO, CNR', $R'C\equiv CR'$ u.a.) an der B–B-Bindung spalten^[3,4]. Mit Lithiumalkaniden LiR' erreicht man – wie für $R' = Me, Bu$ schon berichtet^[5] – die Spaltung einer B–N-Bindung von **1** und die Bildung von farblos festen (Iminoboryl)boraten, die in Gegenwart von Tetramethylendiamin (tmeda) in wohlkristallisierter Form erhalten werden [**2a–c**, Gl. (1)].



Nach der röntgenstrukturanalytischen Sicherung eines Produkts vom Typ **2** ($R' = Bu$) folgt die Konstitution der neuen Produkte **2b, c** aus den vergleichbaren NMR-Daten. Den Mechanismus der Bildung von **2a–c** aus **1** stellen wir uns so vor, daß sich zunächst LiR' an **1** in derselben Weise wie u.a. die Säure $HOS(CF_3)_2O_2$ ^[2] an die BB-Bindung addiert, nur daß in der Zwischenstufe **A** anstelle des H-Atoms jetzt das Li-Atom eine Dreizentrenbindung B–Li–B eingeht. Die Ablösung von Li^+ durch Komplexbildung mit tmeda ist dann in einer konzertierten Reaktion von der Öffnung der B–N-Einfach-, der Bildung einer B–N-Dreifachbindung und einer 1,2-Verschiebung von R begleitet.



Mit Vinylolithium reagiert **1** nicht zu einem Iminoborylborat, sondern der Vinylrest spaltet die B–B-Bindung von **1** unter Bildung des Produkts **3** [Gl. (2)]. Zur Konstitution von **3** läßt sich aus den NMR-Spektren folgern, daß ein drei- und ein vierfach koordiniertes B-Atom vorliegen [$\delta(^{11}B) = -2.5, 25.0$], daß an eines der Bor-Atome ein H-Atom gebunden ist ($J = 85$ Hz), daß die Vinyl- in eine 1,2-Vinyliden-Gruppierung übergegangen ist und daß auf eine Ringeinheit ein Molekül tmeda trifft. Die Kristallstrukturanalyse von **3** (Abb. 1) erbrachte trotz guter Auflösung und eines ausreichenden Reflex-Parameter-Verhältnisses lediglich ein ungenaues Strukturmodell. Abgeleitete Geometriedaten sind mit vergleichsweise hohen Standardabweichungen behaftet, und die Verfeinerung konvergierte bei einem Gütefaktor von $R = 0.127$. Ausschlaggebend dafür sind zwei Fehlordnungsprobleme: Die konformative Instabilität des tmeda-Liganden äußert sich gleichermaßen in stark anisotropen Versetzungsparametern der Kohlenstoffatome wie auch in dem dadurch verkürzt erscheinenden interatomaren Abstand C20–C30. Zudem wurden zwei Konformere bezüglich der Rotationsstellung der *t*Bu-Gruppe an B1 gefunden. Gesichert ist aber die Konstitution des Moleküls. Projiziert man das Li-Atom auf eine Ausgleichsebene durch den Fünfring B1–C1–C2–B2–N1, so ist die Projektion um ca. 40 pm vom ungewichteten Ringschwerpunkt weg auf die Atome N1–B1–C1 hin verschoben; dementsprechend ist der Abstand Li–B1 um knapp 40 pm und der

Abstand Li–C1 um ca. 20 pm kürzer als der Abstand Li–B2 bzw. Li–C2, so daß das Li-Atom offenbar trihaptisch an den Fünfring gebunden ist. Diese scheinbar unmögliche Bindungssituation für das schon vierfach koordinierte Atom B1 wird durch die Annahme einer B–H–Li-Dreizentrenbindung plausibel, und zusätzlich steht die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung mit einem H-Atom in geeigneter Brückenposition in Übereinstimmung. – Es liegt nahe, daß LiC_2H_3 mit **1** – ähnlich wie $\text{EtC}\equiv\text{CEt}^{[4]}$ – zunächst eine [2 + 3]-Cycloaddition eingeht. Aus dem Cycloaddukt **B** entsteht dann durch Wanderung des Li- und eines H-Atoms das Produkt **3**.

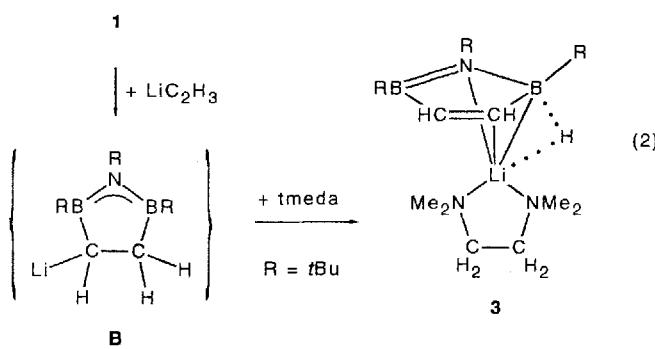
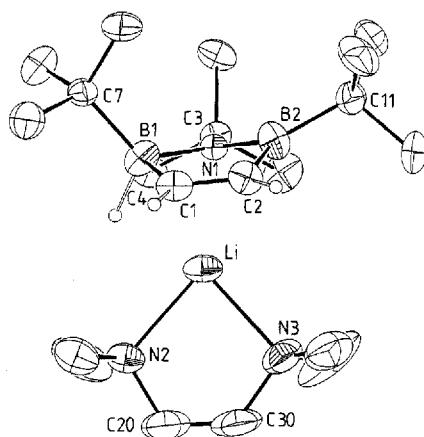


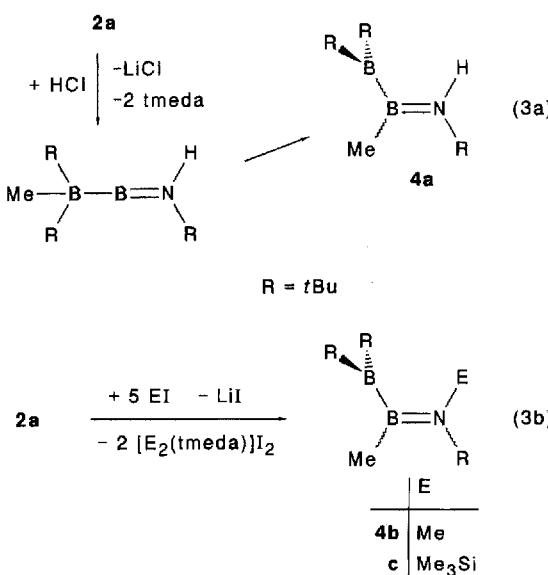
Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. – Ausgewählte Abstände [pm], Standardabweichungen in Klammern: N1–B1 156.1(3), N1–B2 143.0(4), C1–C2 130.8(4), B1–C1 160.1(4), B2–C2 159.3(4), Li–N1 228.1(5), Li–B1 230.9(5), Li–B2 268.0(6), Li–C1 229.2(5), Li–C2 249.5(5)



Einwirkung von Elektrophilen auf (Iminoboryl)borate

Behandelt man das (Iminoboryl)borat **2a** mit Hydrogenchlorid, so addiert sich das H-Atom unter Abspaltung von LiCl an das N-Atom von **2a**, und die Me-Gruppe wandert zum benachbarten B-Atom [Gl. (3a); die hier zum Ausdruck gebrachte Zweistufigkeit des Prozesses ist unbewiesen]. Mit Iodmethan oder Iodtrimethylsilan erhält man die analogen Produkte **4b**, **c**, allerdings hier unter Bildung der entsprechenden quartären Derivate von tmeda [Gl. (3b)]. Die Produkte **4a–c** lassen sich als (Aminoboryl)borane oder als Trialkyl(amino)diborane(4) verstehen. Im Falle von **4a**, **c** beobachtet man nur eines der bezüglich der B–N-Doppelbindung denkbaren *Z/E*-Isomeren. Die beiden *B*-ge-

bundenen *tBu*-Gruppen erweisen sich NMR-spektroskopisch als äquivalent, wegen der Größe der BR_2 -Gruppe eher eine Folge ihrer Senkrechtkstellung bezüglich der B–B–N-Ebene als einer schnellen Rotation um die B–B-Bindung. Vermutlich liegt im Falle von **4a** das *Z*-Isomer vor, so daß sich die sperrigen Gruppen BR_2 und R an der B–N-Doppelbindung gegenüberstehen; im Falle von **4c** fällt eine solche Prognose schwer. – Das Produkt **4b** isoliert man in Form zweier Isomerer, wie ein doppelter Satz an NMR-Signalen im Verhältnis 73:27 ausweist. Vermutlich handelt es sich um *Z/E*-Isomere bezüglich der B–N-Doppelbindung. In beiden Isomeren sind die beiden *B*-gebundenen *tBu*-Gruppen einander äquivalent.



Der Beweis für die Konstitution der farblos flüssigen Produkte **4a–c** stützt sich ganz auf NMR-Daten (Tab. 1). Zunächst sprechen zwei ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 94.2$ –101.3 und 48.9–57.2 für B-Atome in einem Diboran(4)-Gerüst, von denen eines an zwei organische und das andere an einen organischen Liganden und eine Aminogruppe gebunden sind^[6]. Vier ^1H -NMR-Singulets im Verhältnis 18:9:3:1, 18:9:3:3 bzw. 18:9:3:9 für **4a–c** spiegeln die Konstitution wider, bei den Konfigurationsisomeren von **4b** werden die Bor- und Stickstoff-gebundenen Methylengruppen zusätzlich durch 2D- $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Experimente zugeordnet. Die typische Nichtauftindbarkeit der ^{13}C -NMR-Signale *B*-gebundener C-Atome (*BtBu*) bzw. ihre Breite (*BMe*) ergänzen die erwarteten Befunde. Schließlich wurde die Diboran-Struktur von **4a** durch einen Crosspeak im 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -COSY-NMR-Spektrum bewiesen.

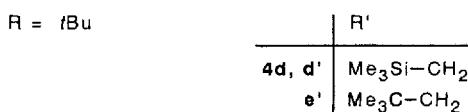
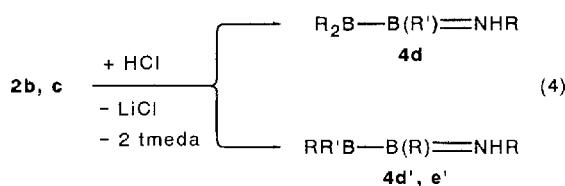
Auch die (Iminoboryl)borate **2b**, **c** erfahren bei der Einwirkung von HCl eine Umlagerung im Sinne von Gl. (3). Dabei konkurrieren im Falle von **2b** die Gruppen R' und R um die Umlagerung, so daß eine flüssige Mischung der Isomeren **4d** und **4d'** im Verhältnis 89:11 entsteht, während im Falle von **2c** nur R unter Bildung des farblosen Festkörpers **4e'** wandert [Gl. (4)]. Das Aminodiboran **4d** weist einen mit **4a–c** vergleichbaren Satz an NMR-Daten auf. In den Produkten **4d'**, **e'** ist dagegen die Äquivalenz der *B*-

Tab. 1. 1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Signale (δ -Werte) der (Aminoboryl)borane $R_2B-BR' \equiv NRE$ (**4a–d**) und $RR'B-BR \equiv NRE$ (**4d'**, **e'**)

		4a	4b (I)	4b (II)	4c	4d	4d' ^[a]	4e' ^[a]
1H	BR	1.17	1.14	1.17	1.18	1.19	0.96, 1.14	1.02, 1.12 ^[b]
	NR	0.95	1.15	0.98	1.10	1.00	0.99	0.98
	R'	0.37	0.53	0.34	0.60	0.13, 0.13 ^[c]	0.17 ^[d]	1.16, 1.58, 1.79 ^[e]
	E	4.05	2.39	2.50	0.34	4.15	4.28	4.14
^{13}C	Me (BR)	30.6	30.0	28.8	32.1	31.1	29.9, 30.2	30.0, 31.2
	Me (NR)	31.7	30.6	31.7	32.4	31.8	32.0	31.9
	NC	50.0	56.2	55.0	55.0	50.4	50.2	50.3
	R'	9.2	8.0 ^[g]	6.7 ^[g]	9.2	2.0, 11.1 ^[e]	2.2, 29.4 ^[e]	31.5, 33.4, 50.9 ^[f]
^{11}B	E	/	42.8 ^[g]	31.7 ^[g]	7.2	/	/	/
	R ₂ B	101.3	97	97	94.2	96	96	101.4
	NB	48.9	54.6	50.9	57.2	49.4	49.4	51.5

^[a] Zur Zuordnung der *t*Bu-Gruppen dienten 2D- $^1H/^{13}C$ -NMR-HETCOR-Experimente. – ^[b] Im NOE-Experiment werden bei Einstrahlen der NH- 1H -NMR-Frequenz die Signale $\delta = 0.98$ (NR) und 1.02 (BR) verstärkt; letzteres gehört mithin zum gewanderten Rest R. – ^[c] SiMe₃, CH₂; Zuordnung über 2D- $^1H/^{13}C$ -NMR-HETCOR-Experimente. – ^[d] SiMe₃, die Signale für die diastereotopen CH₂-Protonen werden nicht gefunden. – ^[e] s, d, d im Verh. 9:1:1, $J = 16.8$ Hz. – ^[f] C-2, *t*Bu, CH₂, Zuordnung über 2D- $^1H/^{13}C$ -NMR-HETCOR-Experimente. – ^[g] Zuordnung über 2D- $^1H/^{13}C$ -NMR-HMQC-Experimente.

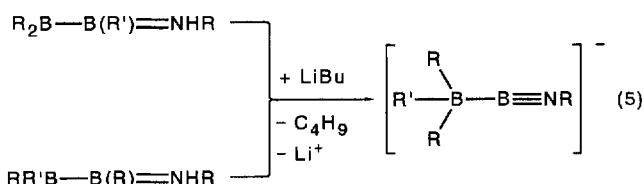
gebundenen *t*Bu-Gruppen aufgehoben, ein deutlicher Hinweis darauf, daß sich eine der beiden Gruppen umgelagert hat. Außerdem sind die Methylenprotonen des Neopentylrestes in **4e'** diastereotop; dies ist nur bei Wanderung der *t*Bu-Gruppe und Orthogonalität der BCC- und der BCN-Ebene möglich. Die entsprechenden Signale für die diastereotopen Methylenprotonen des Me₃SiCH₂-Rests in **4d'** sind hingegen zu intensitätsschwach, um im 1H -NMR-Spektrum gefunden werden zu können. Für den Konstitutionsvergleich **4d/4d'** sind noch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Methylen-C-Atoms bei $\delta = 11.1/29.4$ erhelltend; die geringere Abschirmung dieses Atoms in **4d'** ist zu erwarten, da hier das benachbarte B-Atom stärker ungesättigt ist als im Falle von **4d**, wo es eine B-N- π -Wechselwirkung ein geht. Indizien für Z/E-Isomere gibt es für **4d**, **d'**, **e'** nicht.



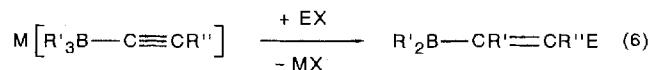
Die Bildung der Aminoborane **4a, d, d', e'** durch Umsetzung von **2a–c** mit HCl verläuft gemäß NMR-spektroskopischer Produktkontrolle quantitativ. Im Falle der Methylierung und Silylierung von **2a** entstehen noch Nebenprodukte, so daß man **4b** nach einer Destillation mit 65% Ausbeute rein und **4c** nur als nicht ohne Zersetzung destillierbares Rohprodukt mit ca. 90% Reinheit isoliert.

Ebenso quantitativ wie ihre Bildung gestaltet sich auch die Rückverwandlung der (Aminoboryl)borane **4a, d, d', e'**

in die (Iminoboryl)borate **2a–c**, wenn man Butyllithium und tmeda zugibt [Gl. (5)].



(Iminoboryl)borate sind isoelektronisch zu den seit langem bekannten Alkinylboraten^[7] $[R'_3B-C\equiv CR'']^-$, und zwar in demselben Sinne wie Iminoborane $R'B\equiv NR''$, und Alkine $R'C\equiv CR''$ isoelektronisch sind^[8]. Die Reaktion der (Iminoboryl)borate mit Elektrophilen nach Gl. (3) und (4) überrascht insofern nicht, als die völlig analogen Reaktionen der Alkinylborate mit Elektrophilen gut untersucht ist; hier bietet die aus der Alkylgruppenwanderung resultierende C–C-Verknüpfung interessante synthetische Aspekte^[7] [Gl. (6)].



Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 500 bei 499.84 MHz (1H ; Standard TMS), 160.36 MHz (^{11}B ; Standard BF₃ · OEt₂), 125.64 MHz (^{13}C ; Standard: TMS) in D₈[THF] (**2a–c**) oder C₆D₆ (**3, 4a–e'**). – MS: Finnigan MAT 95 (EI, 70 eV). – Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4, Graphit-Monochromator. – Alle Versuche wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet worden.

Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan]lithium-{di-tert-butyl-[tert-butylimino]boryl}/[(trimethylsilyl)methyl]borat**

ben Lösung kristallisieren bei -20°C 1.6 g (88%) **2b**. Das extrem luftempfindliche Produkt wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert und erwies sich dabei als rein. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -1.02$ [q, $^2J(\text{BH}) = 4.2$ Hz, 2H, CH_2], -0.05 (s, 9H, SiMe_3), 0.74 [q, $^3J(\text{BH}) = 3.4$ Hz, 18H, tBu], 1.14 (s, 9H, NtBu), 2.14 , 2.30 (2 s, 24H bzw. 8H, 2 tmeda). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -16.0$, 15.6 . – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -3.02$ (SiMe_3), 7.8 [q, $^1J(\text{BC}) = 42$ Hz, CH_2], 34.9 (BCMe_3), 35.6 (NCMe_3), 45.9 (NMe), 47.4 (NCMe_3), 58.5 (NCH_2).

Bis[1,2-bis(dimethylamino)ethan]lithium-(di-tert-butyl)[(tert-butylimino)boryl]neopentylborat (**2c**): Man setzt 0.70 g (3.4 mmol) **1**, 1.20 g (10.3 mmol) tmeda und 0.25 g (3.2 mmol) Neopentylolithium^[11] wie oben um und erhält bei Raumtemp. eine Suspension. Bei Zugabe von 5 ml Et_2O bildet sich eine ölige und eine leichtere etherische Phase. Aus dieser Mischung kristallisieren bei -20°C 1.41 g (85%) NMR-spektroskopisch reines **2c**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.15$ [q, $^2J(\text{BH}) = 4.6$ Hz, 2H, CH_2], 0.77 [q, $^3J(\text{BH}) = 2.4$ Hz, 18H, tBu], 0.99 (s, 9H, CtBu), 1.16 (s, 9H, NtBu), 2.14 , 2.30 (2 s, 24H bzw. 8H, 2 tmeda). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -16.3$, 16.2 . – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 33.2$ (CCMe_3), 35.0 (CCMe_3), 35.6 (NCMe_3), 35.8 (BCMe_3), 39.3 [q, $^1J(\text{BC}) = 38$ Hz, CH_2], 46.0 (NMe), 47.4 (NCMe_3), 58.6 (NCH_2).

1,2-Bis(dimethylamino)ethan]lithium-(1,2,5-tri-tert-butyl-1-aza-2-bora-5-borata-1,3-cyclopentadienid) (**3**): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.00 g (4.83 mmol) **1** und 0.58 g (5.0 mmol) tmeda in 10 ml Et_2O gibt man im Verlauf von 10 min 8.4 ml einer 0.573 M Lösung von Vinylolithium in Ether^[12]. Die gelbe Lösung bringt man im Verlauf von 2 h auf Raumtemp. und röhrt noch 1 h. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten i. Vak., zuletzt bei $40^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, erhält man ein gelbes Öl. Festes Produkt kristallisiert bei -20°C aus 5 ml Toluol. Nochmaliges Kristallisieren aus Toluol/Hexan/Ether (4:2:1) ergibt für die Strukturanalyse geeignetes kristallines Produkt in einer Ausb. von 1.28 g (74%), Schmp. 35°C . Das äußerst hydrolyseempfindliche Produkt zersetzt sich in THF. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (s, br., 9H, tBu), 1.45 (s, 9H, tBu), 1.59 (s, 9H, tBu), 1.53 , 1.75 (2 s, br., 4 bzw. 12H, tmeda), 2.29 (q, $^1J = 85$ Hz; im $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -2D-HMQC-Spektrum als Crosspeak mit $\delta = -2.5$ beobachtet, BH), 7.04 , 7.64 (2 d, $J = 10.7$ Hz, je 1H, $\text{CH}=\text{CH}$). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -2.5$ (d, $^1J = 85$ Hz), 45.0 (br.). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 23.0$ (br., BC), 33.0 , 33.1 , 36.0 (Me von 3 tBu), 46.0 (Me von tmeda), 51.4 (NC), 56.3 (CH_2 von tmeda), 149.8 , 171.8 (br., $\text{CH}=\text{CH}$).

1,1-Di-tert-butyl-2-(tert-butylamino)-2-methyldiboran(**4a**): Zu einer Lösung von 312 mg (0.676 mmol) **2a** in 5 ml frisch destilliertem THF gibt man bei -78°C 1.4 ml 0.48 M HCl in Et_2O . Man entfernt alle flüchtigen Anteile bei $25^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, nimmt den Rückstand in 5 ml Hexan auf, filtriert mit einer mit Kieselgur belegten Porzellanfritte (G4) und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man gewinnt 143 mg (95%) farblos flüssiges **4a**.

1,1-Di-tert-butyl-2-(tert-butylmethylamino)-2-methyldiboran(**4b**): Bei -40°C tropft man 1.0 g (7.0 mmol) Iodmethan, das frisch über CaH_2 destilliert worden ist, zu 414 mg (0.897 mmol) **2a** in 8 ml frisch destilliertem THF, läßt auf Raumtemp. kommen, röhrt noch 2 h und arbeitet wie oben auf. Durch Destillieren bei $70^{\circ}\text{C}/0.002$ Torr erhält man 138 mg (65%) **4b** als farblose Flüssigkeit. – MS, m/z (%): 237 (8) [M^+ ; für $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}$ ber. 237.27992, gef. 237.28000], 180 (4) [$\text{M} - \text{Bu}$], 112 (10) [$\text{M} - \text{BBu}_2$], 57 (100) [Bu^+] u.a.

1,1-Di-tert-butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-2-methyldiboran(**4c**): 360 mg (0.780 mmol) **2a** in 5 ml frisch destilliertem THF vereint man bei -78°C mit 1.0 g (5.0 mmol) frisch destilliertem Iodtrimethylsilan. Die trübe Mischung bringt man im Verlauf

von 1 h auf Raumtemp. und röhrt noch 1 h. Bei $90^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr gewinnt man eine farblose Flüssigkeit, die gemäß NMR-Spektren zu ca. 90% aus **4c** besteht. – MS, m/z (%): 295 (1) [M^+ ; für $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{NSi}$ ber. 295.3038, gef. 295.30272], 170 (25) [$\text{M} - \text{BBu}_2$], 114 (100) [$\text{M} - \text{BBu}_2 - \text{Bu}$] u.a.

1,1-Di-tert-butyl-2-(tert-butylamino)-2-[{(trimethylsilyl)methyl]diboran(**4d**) und *1,2-Di-tert-butyl-1-(tert-butylamino)-2-[{(trimethylsilyl)methyl]diboran*(**4d'**): Wie bei **4a** beschrieben, erhält man aus 340 mg (0.656 mmol) **2b** und 1.3 ml 0.48 M HCl in Et_2O 175 mg (95%) farbloses flüssiges Produkt, das gemäß NMR-Spektrum aus einer Mischung der Isomeren **4d** und **4d'** im Verhältnis 89:11 besteht. – MS, m/z (%): 295 (1) [M^+ ; für $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{NSi}$ ber. 295.3038, gef. 295.3038], 238 (4) [$\text{M} - \text{Bu}$], 73 (30) [SiMe_3^+], 57 (100) [Bu^+] u.a.

1,2-Di-tert-butyl-1-(tert-butylamino)-2-neopentyldiboran(**4e'**): Ebenso gewinnt man aus 465 mg (0.873 mmol) **2c** und 1.8 ml 0.48 M HCl in Et_2O 221 mg (95%) farblos festes **4e'**. – MS, m/z (%): 270 (0.5) [M^+], 222 (1) [$\text{M} - \text{Bu}$, für $\text{C}_{13}\text{B}_{30}\text{B}_2\text{N}$ ber. 222.25642, gef. 222.2558], 166 (10) [$\text{M} - \text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$], 57 (100) [Bu^+] u.a.

*Gewinnung von **2a** aus **4a**:* Bei -78°C tropft man zu 112 mg (0.502 mmol) **4a** in 3 ml THF 0.3 ml 1.6 M Butyllithium in Hexan und 116 mg (1.00 mmol) tmeda. Nach 1stdg. Röhren bei Raumtemp. entfernt man alle flüchtigen Anteile i. Vak. und entnimmt den NMR-Spektren, daß sich ausschließlich **2a** gebildet hat. – Aus **4d**/**4d'** und **4e'** erhält man ebenso **2b** bzw. **2c**.

*Kristallstrukturuntersuchung von **3**:* $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{LiN}_3$, $M = 357.17$ g mol $^{-1}$. Kristalldaten: $a = 853(1)$, $b = 1953.0(7)$, $c = 1462.7(7)$ pm, $\beta = 93.24(7)^{\circ}$, $V = 2.431(3)$ nm 3 , $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 0.976$ g cm $^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Kristallgröße: $0.7 \times 0.6 \times 0.6$ mm 3 . Meßtemp. -70°C . Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154.184$ pm); 6357 Reflexe im ω - Θ -scan-Modus bei $5 < \Theta < 73^{\circ}$; $\mu = 3.77$ cm $^{-1}$; keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86). Alle Nichtwasserstoff-Atome außer dem Minoritätskonformer der fehlgeordneten $t\text{Bu}$ -Gruppe wurden anisotrop verfeinert, letztere isotrop mit $d(\text{C}-\text{C}) = 154$ pm am quartären Kohlenstoff-Atom der Gruppe mitgeführt. Die Wasserstoff-Atome in den fehlgeordneten Gruppen wurden in idealisierten Positionen [$d(\text{C}-\text{H}) = 98$ pm] in die Strukturfaktorrechnung einbezogen, während die übrigen H-Atome einschließlich des an der Dreizentrenbindung beteiligten isotrop verfeinert wurden. Konvergenz bei $R = 0.127$, $R_w = 0.139$ [$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$] mit 3233 unabhängigen Reflexen $I > 1 \cdot \sigma(I)$ für 316 Variable. Maximale Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese: $0.39 \cdot 10^6$ e \cdot pm $^{-3}$ in der Nähe des tmeda-Liganden^[13].

- [1] M. Müller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1–9.
- [2] M. Müller, E. Eversheim, U. Englert, R. Boese, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 99–103.
- [3] S. Luckert, E. Eversheim, M. Müller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1029–1035.
- [4] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2435–2441.
- [5] E. Eversheim, U. Englert, R. Boese, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 211–214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 201–202.
- [6] B. Wrackmeyer in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Bd. 20, Academic Press, London, 1988.
- [7] E.-I. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 108, 281–324.
- [8] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123–170.
- [9] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1913–1915.
- [10] J. W. Conolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 645–646.
- [11] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3359–3370.

- ^[12] C. S. Johnson Jr., M. A. Weiner, J. S. Waugh, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1306–1307.
^[13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-

Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380090, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[95169]