

Zweifache Borylierung von Benzolderivaten mit (Diisoalkylamino)boradiyl-Einheiten

Anton Meller*, Christian Böker, Uwe Seebold, Dietmar Bromm, Walter Maringele, Andreas Heine, Regine Herbst-Irmer, Ehmke Pohl, Dietmar Stalke, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

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

Eingegangen am 11. Februar 1991

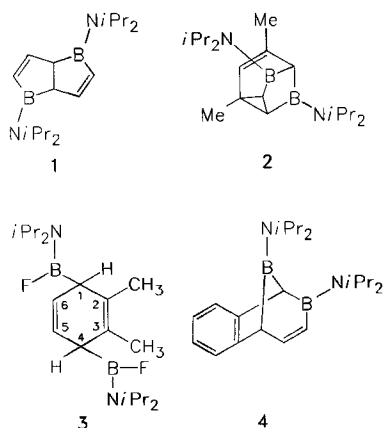
Key Words: (Diisoalkylamino)boradiylbenzene derivatives / Borolo[3,2-*b*]borole / 2,8-Diborabicyclo[3.2.1]octa-3,6-diene / Borylation of benzene derivatives

Twofold Borylation of Benzene Derivatives with (Diisoalkylamino)boradiyl Units

The reaction of subvalent boron species generated by the defluorination of difluoro(diorganyl amino)borane with Na/K alloy in the presence of 1,4-disubstituted benzene derivatives leads to products which contain two (diorganyl amino)boradiyl units and two remaining double bonds which are located on the substituted C atoms. Compounds **5** to **8** exhibit structures based on a 2,8-diborabicyclo[3.2.1]octa-3,6-diene skeleton

while **9** shows a skeleton with a 1,3a,4,6a-tetrahydroborolo[3,2-*b*]borole structure. The latter structure corresponds to that of **1** obtained in the same reaction with benzene. The compounds are characterized by elemental analyses and spectroscopically [MS, NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si)]. X-ray structure analyses are presented for **1**, **6**, **7**, **8**, and **9**.

Umsetzungen von Enthaloxygenierungsprodukten von Dichlor- und Difluor(diisopropylamino)boran mit Benzol führen in der Stufe der zweifachen Borylierung zum kernresonanz- und massenspektrometrisch charakterisierten 1,4-Bis(diisopropylamino)-1,3a,4,6a-tetrahydroborolo[3,2-*b*]borol (**1**)¹, während die zweifache Borylierung von *m*-Xylol 3,5-Bis(diisopropylamino)-1,8-dimethyl-3,5-diboratricyclo[2.2.2.0^{2,6}]-oct-7-en (**2**)² ergibt und jene von *o*-Xylol zu 1,4-Bis[(diisopropylamino)fluorboryl]-2,3-dimethyl-2,5-cyclohexadien (**3**)³ führt. Bei der Diborylierung von Naphthalin entsteht 2,10-Bis(diisopropylamino)-1,5-dihydro-1,5-epi-boranobenzo[*c*]borepin (**4**)^{1,4}.



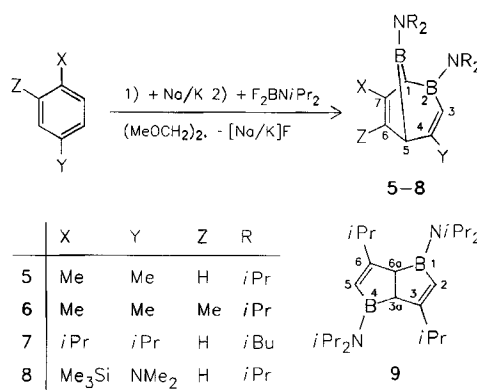
Von **2**² und **4**⁴ liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Alle bisher durchgeführten Reaktionen zwischen substituierten Aromaten und subvalenten Borverbindungen zeigen, daß Methylgruppen den Angriff der Boren- bzw. Borenoide-

cies am substituierten C-Atom verhindern, wobei eine Doppelbindung an diesem Kohlenstoff erhalten bleibt oder an deren Stelle ein dreigliedriger Ring gebildet wird.

Viele Ergebnisse deuten darauf hin, daß im ersten Schritt der Borylierung von Aromaten eine 1,4-Addition einer Boren-Einheit stattfindet⁵, doch gibt es auch andere Befunde⁶. Es ist daher von Interesse, die Reaktionen von subvalenten Borverbindungen mit 1,4-disubstituierten Benzolderivaten, insbesondere im Hinblick auf elektronische und sterische Effekte der Substituenten, zu untersuchen.

Ergebnisse

Bemerkenswerterweise ergibt die zweifache Borylierung bei *p*-Xylol, 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,4-Diisopropylbenzol und *N,N*-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)anilin jeweils Produkte



mit dem 2,8-Diborabicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-Skelett, nämlich die Verbindungen **5–8**.

Hingegen wird ausgehend von 1,4-Diisopropylbenzol und (Diisopropylamino)difluorboran (wie bei Benzol selbst) Verbindung **9** vom Typ des 1,3a,4,6a-Tetrahydroborolo[3,2-*b*]borols enthalten. Ein Produkt mit der gleichen Skelettanordnung, *N,N'*-Bis(ethoxycarbonyl)-4,8-diazabicyclo[3.3.0]-octa-3,7-dien, wurde übrigens bei der Reaktion von Terephthalsäure-dimethylester mit (Ethoxycarbonylnitren beschrieben⁷⁾.

Bei den Synthesen fallen auch hochsiedene Fraktionen an, die sich nach den massenspektroskopischen Befunden aus bisher nicht trennbaren Gemischen der drei- und vierfach borylierten Species zusammensetzen. Die Ergebnisse der massen- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen entsprechen den Erwartungen. Bei den vorliegenden zweifach borylierten Verbindungen sind mit Hilfe von 2D-Korrelationen alle Signale zuzuordnen. Auch bei den dreifach borylierten Species ist dies noch möglich¹⁾; hingegen gelingt dies bei vierfach²⁾ und fünffach⁸⁾ borylierten Species infolge der mehrfachen Unterbrechung der Kopplungen durch die Quadrupolkerne und der Vielzahl der Signale der *N*-Isopropylgruppen (Überdeckung) nicht mehr. In **9** ist die Zahl der NMR-Signale symmetriebedingt reduziert.

Die Ergebnisse entziehen sich derzeit einer mechanistischen Deutung. Jedoch zeigt der identische Reaktionsverlauf zu den elektronisch so verschiedenen Verbindungen **5** und **8**, daß es sich bei dem subvalenten Bor-Intermediat offenbar um eine Species von hoher Energie handelt.

Die Verbindungen lassen sich NMR- und massenspektrometrisch charakterisieren. Von **6–9** konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, ebenso von **1**, von dem noch keine Röntgenstrukturanalyse vorlag.

Betrachtet man das mit „*i*Pr₂“ erhaltene **9** und das mit „*i*Bu₂“ gebildete **7**, so könnte man glauben, daß möglicherweise eine zufällige Auswahl von Einkristallen zu den Ergebnissen führt. Die NMR-Spektren widerlegen jedoch klar eine solche Vermutung.

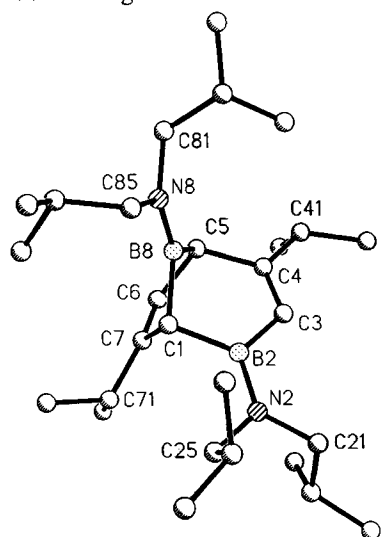


Abb. 1. Struktur von einem Molekül **1** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm]: B(1)–C(2) 153.8(7); C(3A)–C(6A) 155.8(6); B(1')–C(6A') 161.0(6); C(3A')–B(4') 159.0(7); B(4')–C(5') 154.6(7); B(1)–C(6A) 159.4(7); C(3A)–B(4) 159.6(7); B(4)–C(5) 154.6(7); B(1')–C(2') 155.0(7); C(3A')–C(6A') 155.5(5)

Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 1, 6, 7, 8 und 9*)

Abbildungen 1–5 zeigen die Strukturen der Verbindungen **1** und **6–9** im Kristall. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1–5 zusammengestellt. In den Strukturen **6–8** beobachtet man, daß die C=C-Doppelbindung zwischen C3 und C4 im Vergleich zu C6 und C7 durch Überlappung des leeren p-Orbitals am Bor mit dem π-Orbital verlängert wird. Entsprechend wird die Bindung C3–B2 verkürzt. Diese Tendenz wird am deutlichsten bei Struktur **8**. Hier kann man auch eine Verlängerung der C1–B2 Bindung feststellen. Ebenso wird bei dieser Struktur die Bindung C1–C7

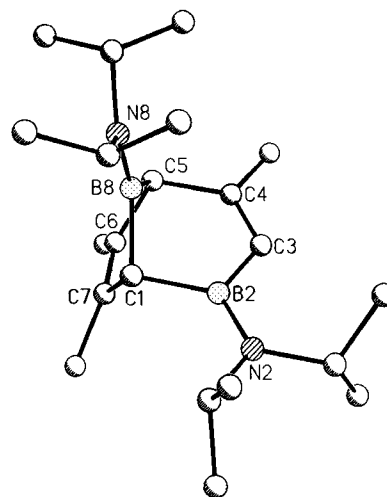


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(1)–B(2) 159.3(3); B(2)–C(3) 156.2(3); C(1)–C(7) 152.4(3); C(3)–C(4) 134.5(3); C(6)–C(7) 133.0(3); B(2)–C(1)–C(7) 109.6(2)

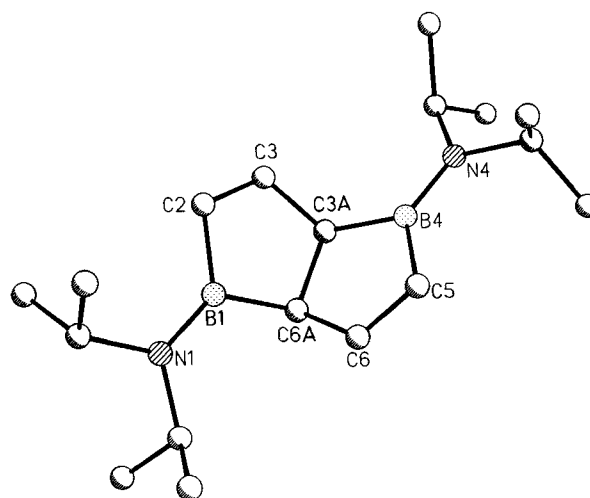


Abb. 3. Struktur von **7** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(1)–B(2) 159.7(3); C(1)–C(7) 153.3(3); B(2)–C(3) 157.0(3); C(3)–C(4) 134.1(3); C(6)–C(7) 133.0(3); B(2)–C(1)–C(7) 103.0(1)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55306, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

durch zweifache Borsubstitution verlängert. Der Unterschied zu Struktur 7, der sich auch im vergrößerten Bindungswinkel C7–C1–B2 äußert, kann durch die sterisch anspruchsvolle SiMe₃-Gruppe erklärt werden. Ähnliche Bindungsverlängerungen können auch an Struktur 9 aufgezeigt werden. Ein Vergleich mit 1 ist erschwert, da diese Struktur ebenso wie 6 bei einer anderen Temperatur vermessen worden ist.

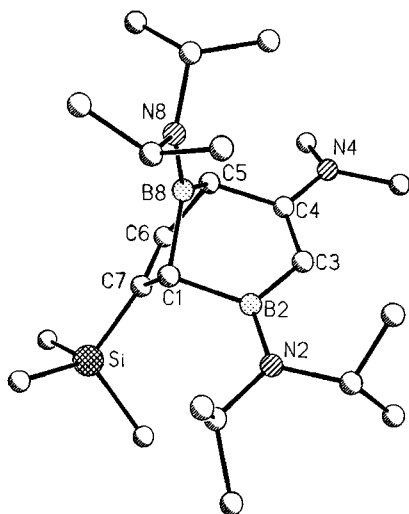


Abb. 4. Struktur von 8 im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(1)–B(2) 161.3(4); C(1)–C(7) 154.7(4); B(2)–C(3) 154.5(4); C(3)–C(4) 135.5(4); C(6)–C(7) 133.4(4); B(2)–C(1)–C(7) 112.3(2)

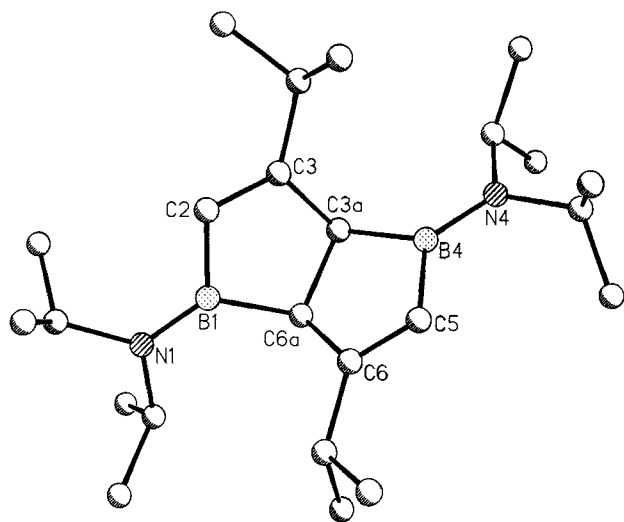


Abb. 5. Struktur von 9 im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm]: B(1)–C(6A) 161.2(2); B(4)–C(3A) 160.4(2); C(3A)–C(6A) 156.7(2); B(1)–C(2) 154.5(2); B(4)–C(5) 155.8(2)

Wir danken der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – NMR [¹H, ¹³C, ²⁹Si (TMS int.), ¹¹B (Et₂O–BF₃ ext.), ¹⁹F (C₆F₆ ext.), ¹⁵N (CH₃NO₂ ext.), Lösungen in CDCl₃]: Bruker WP 80 SY and Bruker AM 250. – MS (EI, 70 eV; FI): Varian

MAT-CH5. – Alle Reaktionen wurden unter trockenem N₂ durchgeführt. Ausgangsverbindungen: F₂BNiPr₂³⁾ und 4-Me₂NC₆H₄-SiMe₃⁹⁾ erhielten wir nach Literaturangaben.

F₂BNiBu₂ wurde analog zu F₂BNiPr₂ mit 81% Ausb. hergestellt; Sdp. 90°C/120 mbar. – ¹¹B-NMR: δ = 17.6. – ¹H-NMR: δ = 0.85 [d, J = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.80 [sept, 1H, J = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂], 2.68 [d, J = 6.4 Hz, 2H, NCH₂]. – ¹³C-NMR: δ = 19.56 (CH₃), 26.20 (CH). 52.32 (CH₂). – ¹⁹F-NMR: δ = 27.2. – MS (EI): m/z (%) = 177 (10) [M⁺], 134 (100).

C₈H₁₈BF₂N (177.05) Ber. C 54.27 H 10.25 N 7.91

Gef. C 54.06 H 10.36 N 7.95

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von N,N,N',N'-Tetraisopropyl-4,7-dimethyl- (5), N,N,N',N'-Tetraisopropyl-4,6,7-trimethyl- (6) und N,N,N',N'-Tetraisobutyl-4,7-diisopropyl-2,8-diborabicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2,8-diamin (7), N²,N²,N⁸,N⁸-Tetraisopropyl-N⁴,N⁴-dimethyl-7-(trimethylsilyl)-2,8-diborabicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2,4,8-triamin (8) und 1,4-Bis((diisopropylamino)-1,3a,4,6a-tetrahydro-3,6-diisopropyl-borolo[3,2-b]borol (9): Mengenangaben siehe Tab. 6. Eine Suspension von x mol Kalium/Natrium-Legierung (26.1 g

Tab. 1. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) von 1.

	x	y	z	U(eq)*
B(1)	6978(7)	5900(5)	6409(2)	61(2)
C(2)	5433(6)	5041(5)	6306(2)	80(2)
C(3)	4652(5)	5497(5)	5901(2)	77(2)
C(3A)	5343(5)	6739(5)	5670(2)	65(2)
B(4)	4471(7)	8305(5)	5752(2)	60(2)
C(5)	5529(6)	9371(5)	6159(2)	77(2)
C(6)	6815(6)	8670(5)	6254(2)	77(2)
C(6A)	6903(5)	7060(5)	6002(2)	66(2)
N(1)	8203(4)	5737(4)	6775(1)	66(2)
C(11)	9633(6)	6581(6)	6783(2)	83(2)
C(12)	10953(6)	5549(7)	6673(2)	124(3)
C(13)	10005(6)	7713(6)	7279(2)	120(3)
C(14)	8178(6)	4727(6)	7173(2)	79(2)
C(15)	6973(6)	5199(6)	7539(2)	112(3)
C(16)	8015(6)	3063(5)	6938(2)	105(3)
N(4)	3063(4)	8594(4)	5498(1)	60(2)
C(41)	2257(6)	7466(5)	5087(2)	81(2)
C(42)	729(6)	6981(6)	5226(2)	126(3)
C(43)	2116(6)	7992(6)	4559(2)	116(3)
C(44)	2259(5)	10031(5)	5599(2)	76(2)
C(45)	3144(6)	11362(5)	5468(2)	122(3)
C(46)	1819(6)	10316(7)	6148(2)	131(3)
B(1')	5289(6)	7186(6)	1399(2)	58(2)
C(2')	6008(5)	5601(5)	1295(2)	73(2)
C(3')	5238(5)	4764(5)	890(2)	68(2)
C(3A')	3839(5)	5449(4)	656(2)	60(2)
B(4')	2290(5)	4633(6)	737(2)	55(2)
C(5')	1507(5)	5825(5)	1112(2)	72(2)
C(6')	2347(5)	7098(5)	1207(2)	73(2)
C(6A')	3829(5)	7073(4)	977(2)	61(2)
N(1')	5765(4)	8452(4)	1761(1)	61(2)
C(11')	7077(6)	8461(5)	2159(2)	76(2)
C(12')	8579(5)	8277(6)	1928(2)	107(3)
C(13')	6834(6)	7323(5)	2523(2)	111(3)
C(14')	4958(5)	9888(5)	1784(2)	74(2)
C(15')	4199(6)	10278(6)	2282(2)	118(3)
C(16')	5946(5)	11206(5)	1695(2)	101(2)
N(4')	1780(4)	3174(4)	503(1)	57(1)
C(41')	2619(5)	2231(5)	120(2)	71(2)
C(42')	3175(6)	775(6)	304(2)	114(3)
C(43')	1743(5)	1910(5)	-415(2)	97(2)
C(44')	367(5)	2441(5)	608(2)	71(2)
C(45')	-1040(5)	3263(5)	428(2)	101(2)
C(46')	393(6)	2233(6)	1174(2)	116(3)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

K + 7.6 g Na pro mol) in y ml 1,2-Dimethoxyethan und z g des Aromaten wird durch mehrstündiges heftiges Rühren bereitet. Dann werden q g (Diisopropylamino)difluorboran (für 5, 6, 8 und 9) bzw. (Diisobutylamino)difluorboran (für 7) langsam zugetropft. Es wird 80 h bei 22°C gerührt, wobei sich die Legierung verfestigt.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 6. U siehe Tab. 1.

	x	y	z	U(eq)*
C(1)	7908(3)	2146(2)	2104(1)	43(1)
B(2)	5961(3)	1790(2)	2496(2)	43(1)
N(2)	5784(2)	1221(2)	3256(1)	47(1)
C(21)	2659(4)	-153(3)	3074(2)	89(1)
C(22)	3984(3)	927(3)	3648(2)	65(1)
C(23)	3092(4)	2149(3)	3956(2)	92(1)
C(24)	7752(4)	1696(3)	4641(2)	81(1)
C(25)	7384(3)	875(2)	3744(1)	55(1)
C(26)	7247(4)	-594(3)	3776(2)	82(1)
C(3)	4271(3)	2173(2)	1979(1)	51(1)
C(4)	4472(3)	2830(2)	1310(1)	49(1)
C(4')	2857(3)	3238(3)	830(2)	68(1)
C(5)	6401(3)	3165(2)	993(1)	49(1)
C(6)	7110(3)	1901(2)	592(1)	47(1)
C(6')	6690(3)	1359(3)	-356(1)	66(1)
C(7)	7908(3)	1348(2)	1197(1)	45(1)
C(7')	8644(3)	54(2)	1089(2)	64(1)
B(8)	7714(3)	3560(3)	1866(2)	45(1)
N(8)	8450(3)	4784(2)	2345(1)	54(1)
C(81)	11418(4)	5489(3)	3273(2)	92(1)
C(82)	9394(4)	4882(3)	3214(2)	65(1)
C(83)	8308(5)	5561(3)	3919(2)	95(1)
C(84)	9491(4)	6187(3)	1276(2)	82(1)
C(85)	8338(4)	6058(2)	2049(2)	64(1)
C(86)	6349(4)	6308(3)	1877(2)	81(1)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 7. U siehe Tab. 1.

	x	y	z	U(eq)*
C(1)	4381(2)	6960(2)	7292(1)	28(1)
B(2)	4088(2)	6410(2)	8221(1)	28(1)
C(3)	3524(2)	5099(2)	8322(1)	31(1)
C(4)	3181(2)	4568(2)	7684(1)	28(1)
C(5)	3320(2)	5257(2)	6826(1)	30(1)
C(6)	2257(2)	6726(2)	6811(1)	33(1)
C(7)	2811(2)	7650(2)	7065(1)	31(1)
B(8)	4838(2)	5652(2)	6727(1)	28(1)
N(2)	4224(2)	7110(2)	8901(1)	28(1)
C(21)	3722(2)	6778(2)	9757(1)	35(1)
C(22)	2199(2)	7710(2)	10091(1)	45(1)
C(23)	976(3)	7499(3)	9674(2)	75(1)
C(24)	1915(3)	7479(3)	11018(2)	72(1)
C(25)	4784(2)	8314(2)	8823(1)	31(1)
C(26)	6362(2)	8019(2)	9031(1)	41(1)
C(27)	7489(3)	7014(3)	8445(2)	76(1)
C(28)	6745(3)	9369(3)	9006(2)	52(1)
C(41)	2573(2)	3346(2)	7742(1)	34(1)
C(42)	959(2)	3843(2)	7565(2)	47(1)
C(43)	2712(3)	2494(2)	8547(1)	53(1)
C(71)	2039(2)	9169(2)	7206(1)	39(1)
C(72)	2780(3)	10082(2)	6634(1)	48(1)
C(73)	410(3)	9592(3)	7147(2)	59(1)
N(8)	6170(2)	5056(2)	6243(1)	28(1)
C(81)	6431(2)	3870(2)	5727(1)	31(1)
C(82)	7368(2)	2485(2)	6074(1)	32(1)
C(83)	6580(3)	2017(2)	6858(1)	52(1)
C(84)	7780(3)	1391(2)	5430(1)	45(1)
C(85)	7436(2)	5610(2)	6179(1)	32(1)
C(86)	7609(2)	6525(2)	5406(1)	37(1)
C(87)	6282(2)	7800(2)	5364(1)	50(1)
C(88)	9028(2)	6932(3)	5374(2)	53(1)

Man setzt dann nochmals 8.5 g K (pro mol der Ausgangsmenge der Legierung) zu und erhitzt die gerührte Suspension 3 d unter Rückfluß. Durch Filtration über eine Druckfilternutsche wird von

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 8. U siehe Tab. 1

	x	y	z	U(eq)*
C(1)	2600(3)	2407(2)	1261(2)	27(1)
B(2)	2338(3)	2313(2)	357(2)	27(1)
C(3)	1046(3)	1879(2)	68(2)	30(1)
C(4)	185(3)	1612(2)	524(2)	29(1)
C(5)	483(3)	1750(2)	1371(2)	30(1)
C(6)	1552(3)	1126(2)	1708(1)	31(1)
C(7)	2704(3)	1465(2)	1659(1)	29(1)
B(8)	1223(3)	2712(2)	1431(2)	29(1)
Si	4250(1)	917(1)	1971(1)	37(1)
C(9)	5368(3)	1822(2)	2391(2)	55(1)
C(10)	4077(3)	14(2)	2691(2)	61(1)
C(11)	4870(3)	380(2)	1149(2)	55(1)
N(2)	3218(2)	2630(1)	-117(1)	28(1)
C(12)	4528(3)	2878(2)	178(2)	32(1)
C(13)	5525(3)	2411(2)	-237(2)	44(1)
C(14)	4722(3)	3911(2)	211(2)	47(1)
C(15)	2909(3)	2814(2)	-937(2)	30(1)
C(16)	2785(3)	1935(2)	-1410(2)	39(1)
C(17)	1776(3)	3446(2)	-1112(2)	42(1)
N(4)	-997(2)	1262(2)	268(1)	38(1)
C(18)	-1384(3)	1240(3)	-539(2)	52(1)
C(19)	-1619(3)	591(2)	692(2)	53(1)
N(8)	785(2)	3589(2)	1581(1)	34(1)
C(20)	-520(3)	3792(2)	1733(2)	43(1)
C(21)	-1509(3)	3503(2)	1082(2)	52(1)
C(22)	-787(3)	3407(3)	2480(2)	56(1)
C(23)	1617(3)	4395(2)	1546(2)	39(1)
C(24)	1257(4)	4965(2)	841(2)	57(1)
C(25)	1695(3)	4989(2)	2252(2)	53(1)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 9. U siehe Tab. 1.

	x	y	z	U(eq)*
B(1)	8067(1)	2157(1)	2509(1)	25(1)
B(4)	5753(1)	5490(1)	2249(1)	24(1)
N(1)	9265(1)	1229(1)	2314(1)	28(1)
N(4)	4645(1)	6572(1)	1955(1)	26(1)
C(2)	6687(1)	1883(1)	3238(1)	28(1)
C(3)	5726(1)	2992(1)	2824(1)	27(1)
C(3A)	6246(1)	4219(1)	1875(1)	23(1)
C(5)	6872(1)	5326(1)	2869(1)	27(1)
C(6)	7971(1)	4445(1)	2576(1)	24(1)
C(6A)	7782(1)	3768(1)	1854(1)	23(1)
C(7)	4245(1)	3078(1)	3202(1)	36(1)
C(8)	3642(2)	3441(2)	4301(2)	38(1)
C(8A)	3884(13)	2344(22)	4792(11)	108(11)
C(9)	3907(2)	1779(2)	3429(2)	45(1)
C(9A)	3598(13)	3011(16)	2634(14)	54(8)
C(10)	9325(1)	4133(1)	2865(1)	28(1)
C(11)	9290(1)	4595(1)	3849(1)	38(1)
C(12)	10300(1)	4751(1)	1698(1)	40(1)
C(13)	9411(1)	-246(1)	2896(1)	35(1)
C(14)	9277(2)	-778(1)	4281(1)	47(1)
C(15)	8484(2)	-684(1)	2539(2)	48(1)
C(16)	10452(1)	1652(1)	1433(1)	34(1)
C(17)	11657(1)	1172(2)	2035(2)	47(1)
C(18)	10796(2)	1255(2)	337(1)	43(1)
C(19)	3783(1)	6686(1)	1191(1)	34(1)
C(20)	3938(2)	7831(2)	-65(1)	49(1)
C(21)	2325(1)	6788(2)	1833(2)	49(1)
C(22)	4287(1)	7733(1)	2307(1)	31(1)
C(23)	5379(2)	8498(1)	1769(2)	42(1)
C(24)	3849(2)	7327(2)	3687(1)	44(1)

restlicher Legierung und Unlöslichem getrennt und vom Filtrat das 1,2-Dimethoxyethan und unumgesetzter Aromat unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Isolierung der Verbindungen geschieht wie dort angegeben.

Tab. 6. Mengenangaben zur Darstellung der Verbindungen 5–9

Verb.	x mol	y ml	Aromat z g	q g/mol	Ausbeute g/%
5	1.12	750	1,4-Me ₂ C ₆ H ₄ 247.0	74.5/0.50	5.5/3.4 ^{a)}
6	1.17	1000	1,2,4-Me ₃ C ₆ H ₃ 276.0	74.5/0.50	2.5/1.4 ^{a)}
7	2.0	1000	1,4- <i>i</i> Pr ₂ -C ₆ H ₄ 170.0	177.0/1.00	51.5/23.4
8	1.0	1000	4-Me ₃ SiC ₆ H ₄ NMe ₂ 30.0	74.5/0.50	8/12
9	2.0	1000	1,4- <i>i</i> Pr ₂ -C ₆ H ₄ 500	149.0/1.00	42.5/22.1

^{a)} Nach chromatographischer Reinigung.

5: Vakuumdestillation des verbleibenden Filtrats über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne gibt 19.5 g farbloses Öl mit Sdp. 105–110°C/0.01 mbar. Säulenchromatographie an getrocknetem Kieselgel mit Ether/Petrolether 1:5, $R_f = 0.76$ ergibt reines **5** als farbloses Öl. — ¹¹B-NMR: $\delta = 38$ (B-2) und 49 (B-8). — ¹H-NMR: $\delta = 1.75$ (d, br, $J_{6,7-CH_3} = 1.5$ Hz, 3H, 7-CH₃), 1.91 (m, br, 1H, 1-H, koppelt mit 3-H, 5-H und 7-CH₃), 2.00 (d, $J_{3,4-CH_3} = 1.3$ Hz, 3H, 7-CH₃), 2.35 (d, br, $J_{5,6} = 3.8$ Hz, 5-H, koppelt mit 1-H, 3-H und 4-CH₃), 5.64 (ddq, $J_{3,5} = 1.3$, $J_{3,1} = 1.9$, $J_{3,4-CH_3} = 1.3$ Hz, 1H, 3-H), 5.79 (dq, $J_{6,5} = 3.8$, $J_{6,7-CH_3} = 1.5$ Hz, 1H, 6-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 20.3$ (7-CH₃), 29.2 (4-CH₃), 41.1 (br, C-1), 45.2 (C-5), 125.3 (C-3), 127.6 (C-6), 147.4 (C-7), 167.1 (C-4). — Isopropylgruppen: ¹H-NMR: $\delta = 1.04$, 1.07, 1.14, 1.17 (alle d, $J = 6.8$ Hz, je 3H, CH₃), 1.09, 1.13, 1.22, 1.28 (alle d, $J = 6.9$ Hz, je 3H, CH₃), 3.37, 3.45 (beide sept, $J = 6.9$ Hz, je 1H, CH), 3.53, 4.20 (beide sept, $J = 6.8$ Hz, je 1H, CH). — ¹³C-NMR: $\delta = 22.3$, 23.0, 22.8, 23.0, 24.2, 24.3, 24.6, 25.2 (alle CH₃), 45.2, 45.6, 47.6, 48.7 (alle CH). — MS (EI): m/z (%) 342 (100) [M⁺].

C₂₀H₃₈B₂N₂ (328.2) Ber. C 73.20 H 11.67 B 6.59 N 8.54
Gef. C 73.78 H 11.72 B 6.58 N 8.52

6: Vakuumdestillation des verbleibenden Filtrats über eine 20-cm-Vigreuxkolonne gibt 8.9 g farbloses Öl, das teilweise kristallisiert. Säulenchromatographie mit Diethylether/Petrolether (1:5), $R_f = 0.89$, über neutrales Al₂O₃ gibt nach Umlösen aus CH₃CN Kristalle vom Schmp. 90–92°C, die auch für die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt wurden. — ¹¹B-NMR: $\delta = 38.9$ (B-2) und 47.3 (B-8). — ¹H-NMR: $\delta = 1.64$ (dq, $J_{6-CH_3,5} = 0.6$, $J_{6-CH_3,7} = 1.1$ Hz, 3H, 6-CH₃), 1.72 (dq, $J_{7-CH_3,6-CH_3} = 1.1$, $J_{7-CH_3,7} = 1.0$ Hz, 3H, 7-CH₃), 1.87 (m, br, 1H, 1-H), 2.04 (d, $J_{4-CH_3,3} = 1.3$, 3H, 4-CH₃), 2.21 (m, br, 1H, 5-H), 5.62 (ddq, $J_{3,5} = 1.3$, $J_{3,1} = 1.9$, $J_{3,4-CH_3} = 1.3$ Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 15.8$ (7-CH₃), 16.7 (6-CH₃), 30.2 (br, 4-CH₃), 41.9 (br, C-1), 51.3 (br, C-5), 125.4 (br, C-3), 135.3 (C-6), 135.3 (C-7), 165.9 (C-4). — Isopropylgruppen: ¹H-NMR: $\delta = 1.03$, 1.05, 1.13, 1.16, 1.21, 1.27 (alle d, $J = 6.9$ Hz, je 3H, CH₃), 1.08, 1.13 (beide d, $J = 7.0$ Hz, je 3H, CH₃), 3.44, 3.54, 4.20 (alle sept, $J = 6.9$ Hz, je 1H, CH), 3.35 (sept, $J = 7$ Hz, 1H, CH). — ¹³C-NMR: $\delta = 22.3$, 22.7, 23.0, 23.1, 24.3, 24.6, 25.2 (alle CH₃), 45.1, 45.4, 47.6, 48.6 (alle CH). — MS (EI): m/z (%) = 342 (100) [M⁺].

C₂₁H₄₀B₂N₂ (342.2) Ber. C 73.71 H 11.78 B 6.32 N 8.19
Gef. C 74.46 H 11.93 B 5.81 N 7.49

7: Der Filtrationsrückstand wird im Soxhlet 3 h mit Hexan/Dimethoxyethan (1:1) extrahiert und der nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches verbleibende ölige Rückstand mit der Hauptmenge aus dem Filtrat vereinigt. Fraktionierend Vakuumdestillation über eine 12-cm-Vigreuxkolonne gibt **7** mit Sdp. 158°C/0.015 mbar, Schmp. 45–47°C. Einkristalle aus Hexan. — ¹¹B-NMR: $\delta = 39.5$ (B-2) und 48.8 (B-8). — ¹H-NMR: $\delta = 1.90$ (m, Kopplung mit 3-, 5-H, 1H, 1-H), 2.22 (m, Kopplung mit 3-, 6-, 1-H, 1H, 5-H), 5.37 (ddd, Kopplung mit 1-H, 5-H, $J_{3,4-CH} = 1$ Hz, 1H, 3-H), 5.67 (dd, $J_{6,5} = 4$ Hz, $J_{6,7-CH} = 1.3$ Hz, 1H, 6-H). — Isopropylgruppen: 2.30 (d sept, $J = 6.8$ Hz, $J_{4-CH,3} = 1$ Hz, 1H, 4-CH), 1.04 und 1.06 (beide d, $J = 6.8$ Hz, je 3H), 2.20 (d sept, $J = 6.9$, $J_{6,7-CH} = 1.3$ Hz, 1H, 6-CH), 0.97 und 0.98 (beide d, $J = 6.9$ Hz, je 3H). — ¹³C-NMR: $\delta = 35.2$ (br, C-1), 39.4 (br, C-5), 118.9 (C-3), 125.4 (C-6), 156.2 (C-7), 175.6 (C-4). — Isopropylgruppen: 39.1 (4-CH) mit 20.8 + 21.8 (2 × CH₃), 32.0 (6-CH) mit 20.9 + 21.6 (2 × CH₃). — *N*-Isobutylgruppen: ¹H-NMR: $\delta = 2.62$ –3.06 (m, überlagerte AB-Teile von ABX, 8H, NCH₂), 1.66–1.95 (m, 4H, CH), 0.68–0.92 (d's, $J = 6.6$ Hz, 24H, 8 × CH₃). — ¹³C-NMR: $\delta = 55.3$, 55.4, 56.7, 57.6 (alle CH₂), 26.7, 26.7, 28.5, 28.8 (alle CH), 19.9, 19.9, 20.2, 20.3, 20.4, 20.5, 20.6, 20.6 (alle CH₃). — MS (FI): m/z (%) = 440 (100).

C₂₈H₅₄B₂N₂ (440.4) Ber. C 76.36 H 12.36 B 4.91 N 6.3
Gef. C 76.12 H 12.62 B 4.79 N 6.32

8: Destillation des Filtrats (braunes zähes Öl) im Drei-Kugelrohr (Luftbadtemp.) gibt bei 117–122°C/15 mbar 17 g (57%) unumgesetztes *N,N*-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)anilin, bei 93°C/0.002 mbar 8.0 g (12%) **8**. — Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen der gesättigten Lösung in Hexan auf –40°C, Schmp. 83–86°C, erhalten. — ¹¹B-NMR: $\delta = 37.97$ (B-2) und 48.1 (B-8). — ¹⁵N-NMR: $\delta = -258$, –261 (beide BN), –315. — ²⁹Si-NMR: $\delta = -9.2$. — ¹H-NMR: $\delta = 0.05$ [s, 9H, 7-Si(CH₃)₃], 2.09 (br, Kopplung mit 5-H, 1H, 1-H), 2.86 [s, 6H, 4-N(CH₃)₂], 2.86 [im Fuß von N(CH₃)₂ durch 2 D, COSY, Kopplung zu 6-H u. 3-H, 1H, 5-H], 4.41 (t, $J_{3,1} = 2.1$, $J_{3,5} = 1.8$ Hz, 1H, 3-H), 6.26 (d, $J_{6,5} = 3.8$ Hz, 1H, 6-H). — ¹³C-NMR: $\delta = -1.4$ (SiC), 38.7 (br, C-1), 39.8 (NC), 42.2 (br, C-5), 97.1 (br, C-3), 140.0 (C-6), 153.0 ($J_{SiC} = 67$ Hz, C-7), 169.7 (C-4). Isopropylgruppen: ¹H-NMR: $\delta = 3.22$, 3.33, 3.61, 4.30 (alle sept, $J = 6.9$, 7.1, 6.8, 6.7 Hz, je 1H, CH), 1.02 + 1.16 (beide d, $J = 6.9$ Hz, je 3H, 2 × CH₃), 1.30 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2 × CH₃), 1.08 + 1.16 (beide d, $J = 6.7$ Hz, je 3H, 2 × CH₃), 1.05 + 0.99 (beide d, $J = 6.8$ Hz, je 3H, 2 × CH₃). — ¹³C-NMR: $\delta = 44.6$, 44.0, 48.5, 49.3 (4 × CH), 24.2 + 24.7, 24.2 + 25.0, 22.2 + 22.4, 22.3 + 22.6 (8 × CH₃).

C₂₃H₄₇B₂N₃Si (415.35) Ber. B 5.20 N 10.12
Gef. B 5.63 N 9.72

9: Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgt wie bei **7**, der Sdp. von **9** ist 127°C/0.02 mbar, Schmp. 94–95°C. Einkristalle wurden durch Schockgefrieren der Acetonlösung von **9** in flüssigem N₂ und langsamem Auftauen bei –20°C erhalten. — ¹¹B-NMR: $\delta = 45$. — ¹H-NMR: $\delta = 1.06$ + 1.07 [beide d, $J = 6.8$ Hz, je 6H, 3-CH(CH₃)₂, 6-CH(CH₃)₂], 2.41 [d sept, $J = 6.8$, $J_{2,3-CH} = 0.8$ Hz, 2H, 3-CH(CH₃)₂, 6-CH(CH₃)₂], 2.50 (d, $J_{3a,5}$, $J_{6a,2} = 1.5$ Hz, 2H, 3a-, 6a-H), 5.59 (dd, $J_{5,6a} = 0.8$, $J_{5,3a} = 1.5$ Hz, 2H, 2-, 5-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 22.6$ [6-CH(CH₃)₂], 23.5 [3-CH(CH₃)₂], 31.8 [6-CH(CH₃)₂ und 3-CH(CH₃)₂], 44.6 (br, C-3a, -6a), 122 (br, C-2, C-5), 183.3 (C-3, C-6). *N*-Isopropylgruppen: ¹H-NMR: $\delta = 3.30$ (sept, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.17 (sept, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.28 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.21 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.19 (d, $J = 6.7$ Hz, CH₃), 1.13 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH₃). — ¹³C-NMR: $\delta = 44.2$ (1-NCH, 4-NCH), 51.7 (1-NCH, 4-NCH), 25.4, 24.9, 21.0, 22.9 (alle CH₃). — MS (FI): m/z (%) = 384 (100).

C₂₄H₄₆B₂N₂ (384.3) Ber. C 75.01 H 12.07 B 5.63 N 7.29
Gef. C 74.85 H 12.32 B 5.59 N 7.26

Tab. 7. Datensammlung und Kristalldaten der Strukturen von 1, 6, 7, 8 und 9.

Verbindung	1	6	7	8	9
Molekülformel	C ₁₈ H ₃₄ B ₂ N ₂	C ₂₁ H ₄₀ B ₂ N ₂	C ₂₈ H ₅₄ B ₂ N ₂	C ₂₃ H ₄₇ B ₂ N ₃ Si	C ₂₄ H ₄₆ B ₂ N ₂
M	300.1	342.2	440.4	415.3	384.3
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a [pm]	883.9(2)	724.6(1)	955.6(4)	1064.1(1)	1090.3(3)
b [pm]	890.0(2)	1037.2(1)	1014.4(5)	1459.5(2)	1154.5(3)
c [pm]	2621.2(11)	1568.0(2)	1642.3(8)	1789.1(2)	1245.7(4)
α [°]	98.93(1)	99.41(1)	85.22(3)	90	62.91(1)
β [°]	95.44(2)	92.81(1)	81.62(3)	96.88(1)	71.39(1)
γ [°]	90.64(1)	97.04(1)	72.01(3)	90	69.65(1)
V [nm ³]	2.027	1.151	1.497	2.759	1.284
Z	4	2	2	4	2
d _r [Mgm ⁻³]	0.983	0.987	0.977	1.000	0.994
μ [mm ⁻¹]	0.055	0.055	0.051	0.098	0.056
<i>Anzahl der Reflexe:</i>					
Gesammelt	3817	5988	5370	4119	6657
Unabhängig	3738	2994	4387	3589	5297
beobachtet [F > p σ (F)]	2569	2298	3558	2691	4588
p	3	3	3	4	4
Max. 2 θ [°]	45	45	47	45	53
R	0.063	0.051	0.050	0.051	0.047
wR	0.058	0.057	0.060	0.059	0.063
g	0.0004	0.0004	0.0004	0.0006	0.0002
<i>Anzahl der verfeinerten Parameter</i>					
Parameter	397	226	298	267	280

Kristallstrukturanalysen von 1 und 6–9: Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tab. 7 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten für 1 und 6 auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur und für 7–9 auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bei -120°C . In allen Fällen wurde Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) verwendet. Die Strukturen wurden mit Hilfe „Direkter Methoden“¹⁰ gelöst. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert¹¹. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert (C–H 96 pm) und nach dem Reitermodell verfeinert. Bei den Strukturen 1 und 6 wurden die $U(\text{H})$ -Werte etwas größer als $U_{\text{eq}}(\text{C})$ festgesetzt, bei den anderen drei Strukturen wurden sie gruppenweise verfeinert. Bei Struktur 9 ist die an C-3 gebundene Isopropylgruppe ungeordnet. Das Gewichtschemata betrug $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima.

CAS-Registry-Nummern

1: 119060-19-4 / 5: 133869-71-3 / 6: 133869-72-4 / 7: 133869-73-5 / 8: 133869-74-6 / 9: 133869-75-7 / F₂BNiPr₂: 38751-90-5 /

F₂BNiBu₂: 133869-70-2 / 1,4-Me₂C₆H₄: 106-42-3 / 1,2,4-Me₃C₆H₃: 95-63-6 / 1,4-iPr₂C₆H₄: 100-18-5 / 4-Me₃SiC₆H₄NMe₂: 16087-24-4

¹⁾ A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 11.

²⁾ A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8299.

³⁾ A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 967.

⁴⁾ M. Noltemeyer, F. Pauer, D. Bromm, A. Meller, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 1981.

⁵⁾ A. Meller, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 395.

⁶⁾ W. Maringgele, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **123** (1990) 293.

⁷⁾ R. Ayyangar, R. B. Bambal, K. U. Srinivasan, T. N. Guru Row, V. G. Puranik, S. S. Tavale, P. S. Kulkarni, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 1969.

⁸⁾ A. Meller et al., noch unveröffentlicht.

⁹⁾ F. Effenberger, D. Häbich, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 842.

¹⁰⁾ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **46** (1990) 467.

¹¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, Cambridge 1976.