Supermesityl-stabilisierte Iminoborane

W. Luthin, G. Elter, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick und A. Meller

Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1991.

Inhaltsübersicht. Amino-imino-borane

$R'(SiMe_3)N-B\equiv N-R$: **IIc** ($R' = CHMe_2$), **II d** ($R' = CMe_3$) und **II e** ($R' = SiMe_3$) mit $R = 2,4,6$ -Tri-*t*-butylphenyl- wurden aus den entsprechenden Fluorobis(amino)boranen **Ic–e** durch HF-Eliminierung mit *t*-Butyllithium (**IIc**, **II d**) bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (**IIe**) erhalten. **IIc–e** sind thermisch stabil und bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Die Umsetzun-

gen der Fluorobis(amino)borane **Ia** ($R' = Me$), **Ib** ($R' = CH_2Me$) und **Ie** ($R' = SiMe_3$) mit *t*-Butyllithium führen zur Abspaltung von LiF und $HN(SiMe_3)R'$, wobei sich in allen Fällen das B-*t*-butyl-substituierte Iminoboran **III** bildet. Die Verbindungen sind elementaranalytisch und spektroskopisch (MS, IR, NMR) charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde von **II d** durchgeführt.

Supermesityl stabilized Iminoboranes

Abstract. Amino-iminoboranes $R'(SiMe_3)N-B\equiv N-R$: **IIc** ($R' = CHMe_2$), **II d** ($R' = CMe_3$) and **II e** ($R' = SiMe_3$) carrying the supermesityl group (R) on the imino nitrogen atoms have been prepared from the corresponding fluorobis(amino)boranes **Ic–e** by HF-elimination using *t*-BuLi (**IIc**, **d**) or N-lithio-bis(trimethylsilyl)amid (**IIe**). The Amino-iminoboranes are thermally stable at room temperature. Upon treatment of the fluorobis(amino)boranes **Ia**, **Ib**, **Ie** with *t*-BuLi, LiF and

$HN(SiMe_3)R'$ are eliminated and the B-*t*-butyl substituted iminoborane **III** is formed. The compounds are characterized by elemental analyses and spectroscopic data (MS, IR, NMR). An X-ray diffraction study has been performed for **II d**.

Key words: 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-substituted amino-imino boranes

Einleitung

Amino-imino-borane, über die unlängst zusammenfassend berichtet wurde [1, 2], sind thermodynamisch instabil und neigen bei Raumtemperatur zur Dimerisierung. Durch Einführung sperriger Substituenten sowohl am Amino- als auch am Imino-Stickstoff läßt sich die monomere Species $R'_2N-B\equiv N-R$ kinetisch stabilisieren, so daß im Falle von $R'_2N = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidino- und $R = 2,4,6$ -Tri-*t*-butylphenyl- ein Amino-imino-boran erhalten wird, das bei Raumtemperatur monatelang lagerfähig ist und keine Tendenz zur Dimerisierung zeigt [3]. Der dabei an den Iminostickstoff gebundene Supermesitylrest hat sich bei unseren Untersuchungen auch als Substituent am Bor zur Stabilisierung von Iminoboranen

bestens bewährt [4–6]. Hier berichten wir über die Herstellung und Struktur weiterer Supermesityl-substituierter Amino-imino-borane sowie die Substitution von sekundären Trimethylsilylaminogruppen durch den *t*-Butylrest, der bei weniger sterisch anspruchsvollen Zweitsubstituenten am Trimethylsilylamin bei der Umsetzung mit *t*-Butyllithium erfolgt.

Ergebnisse und Diskussion

Bis(amino)borane, die einen 2,4,6-Tris(*t*-butyl)phenylrest an einem Stickstoffatom tragen, können in glatter Reaktion durch Umsetzung von N-Trimethylsilylamino-di-

fluorboranen mit N-Lithio-2,4,6-tri-*t*-butylphenylamid erhalten werden (Gl. (1)).

Eine Substitution des zweiten Fluoratoms wird dabei nicht beobachtet; sie ist auch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Die Verbindungen Ia–f lassen sich im Vakuum unzersetzt als viskose, farblose Flüssigkeiten destillieren, die beim Abkühlen in der Vorlage zu Festkörpern erstarren.

Durch baseninduzierte HF-Eliminierung aus Ic und Id mit Hilfe von *t*-Butyllithium lassen sich die thermisch sehr stabilen Amino-imino-borane IIc, IId in hohen Ausbeuten darstellen (Gl. (2)).

Dagegen erfolgt bei den Umsetzungen von Ia, Ib und Ie mit *t*-Butyllithium unter B–N-Spaltung die Eliminierung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)\text{R}'$ unter gleichzeitiger Bindung des *t*-Butylrestes an das Bor und Bildung des Iminoborans III, das schon bei früheren Untersuchungen von uns isoliert wurde [4, 5] (Gl. (3)).

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde schon bei Umsetzungen von anderen Amino-imino-boranen mit *t*-Butyllithium beobachtet [7].

Hingegen ergab sich bei der HF-Eliminierung aus Ie mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid das Amino-imino-boran IIe, dessen thermisches Verhalten mit dem von IIc und IId vergleichbar ist (Gl. (4)).

Die Amino-imino-borane IIc–e lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Sie erstarren in der Vorlage, zeigen aber keine Tendenz zur Dimerisierung.

Bei If konnte eine HF-Eliminierung weder mit Methyl- noch mit *t*-Butyllithium erzielt werden. Offensichtlich verhindern die extrem sterisch anspruchsvollen Substituenten einen Angriff der Basen gemäß Gl. (2).

Spektroskopische Charakterisierung

Die Eliminierung von HF aus den Bis(amino)boranen Ic–e führt in den ^{11}B -NMR-Spektren der resultierenden Amino-imino-borane zu einer Hochfeldverschiebung um ca. 11 ppm. Die so erhaltenen Werte von +11,8 ppm (IIc), 11,9 ppm (IId) und 12,2 ppm (IIe) lassen sich ohne Schwierigkeiten in das bislang bekannte Datenmaterial ähnlicher Verbindungen einordnen [1, 7].

Dabei läßt sich auch hier beobachten, daß die Lage der ^{11}B -Verschiebungen im wesentlichen von dem Iminosubstituenten bestimmt wird; unterschiedliche Aminoliganden üben dagegen nur geringen Einfluß aus.

Weitgehende Übereinstimmung mit dem Gang der ^{11}B -Resonanzen zeigen auch die IR-Spektren von IIc–e. Die $^{11}\text{B}=\text{N}$ -Valenzschwingung liegt für alle drei Verbindungen – nahezu unbeeinflusst von den unterschiedlichen Aminosubstituenten – lagekonstant um 1990 cm^{-1} . Die entsprechende $^{10}\text{B}=\text{N}$ -Schulter findet sich jeweils 60 cm^{-1} hochfrequent.

Kristallstruktur von IId¹⁾

Die Molekülstruktur von IId ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter, Bindungsabstände und -winkel sind in den Tab. 1–3 zusammengestellt. Im Vergleich zu den wenigen bekannten Strukturen [5, 8, 9] von Iminoboranen erhält man bei der hier dargestellten Verbindung entlang der N2B1N1C1-Kette eine innerhalb der Fehlergrenzen lineare NBN-Einheit mit $179,7(5)^\circ$, während in den Strukturen von $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{B}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ [9] bzw. von

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1 Molekülstruktur von II d

$\text{Me}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{B}-\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6(\text{CMe}_3)_3$ [5] NBN-Winkel von ca. 176° vorliegen. Der B1—N1 Abstand mit 125,3 pm kennzeichnet — zusammen mit dem Bindungswinkel — den Dreifachbindungscharakter des Iminoborans. Auch der B1—N2 Abstand mit 139,2 pm ist gegenüber der BN-Bindungslänge in Monoaminoborane leicht verkürzt.

Tabelle 1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von II d

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	6236(1)	548(1)	1833(1)	34(1)
N(1)	4307(3)	3029(2)	1226(1)	32(1)
N(2)	5763(3)	1151(2)	1190(1)	37(1)
B(1)	5000(5)	2141(4)	1209(2)	33(1)
C(1)	3577(4)	4026(3)	1221(1)	28(1)
C(2)	2191(4)	4006(3)	1365(1)	29(1)
C(3)	1488(4)	5028(3)	1343(2)	32(1)
C(4)	2057(4)	6059(3)	1188(2)	30(1)
C(5)	3400(4)	6053(3)	1050(1)	29(1)
C(6)	4191(3)	5073(3)	1067(1)	28(1)
C(7)	1471(4)	2891(3)	1537(2)	37(1)
C(8)	1493(4)	2022(3)	1048(2)	48(1)
C(9)	2088(4)	2375(4)	2077(2)	48(1)
C(10)	—22(4)	3112(4)	1678(2)	52(2)
C(11)	1219(4)	7161(3)	1181(2)	36(1)
C(12)	844(6)	7463(5)	1786(2)	91(2)
C(13)	1969(5)	8168(4)	927(3)	69(2)
C(14)	—44(4)	6997(4)	829(2)	62(2)
C(15)	5677(4)	5164(3)	910(2)	37(1)
C(16)	5932(4)	4495(4)	353(2)	51(1)
C(17)	6579(4)	4731(4)	1392(2)	54(2)
C(18)	6101(4)	6389(3)	788(2)	50(2)
C(19)	6173(3)	704(2)	612(1)	42(1)
C(20)	7438(5)	1297(5)	382(2)	66(2)
C(21)	6361(6)	—625(4)	607(2)	68(2)
C(22)	4958(5)	950(4)	173(2)	50(1)
C(23)	5196(5)	—655(4)	2019(2)	59(2)
C(24)	7974(4)	129(4)	1850(2)	61(2)
C(25)	5974(5)	1648(4)	2373(2)	55(2)

äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tabelle 2 Bindungsabstände (pm) von II d

N(2)—B(1)	139,2(5)	N(1)—B(1)	125,3(5)
N(1)—C(1)	137,9(4)	C(1)—C(6)	142,0(5)
C(1)—C(2)	142,9(5)	C(2)—C(3)	139,2(5)
C(3)—C(4)	138,5(5)	C(4)—C(5)	138,4(5)
C(5)—C(6)	139,7(5)	C(2)—C(7)	154,8(5)
C(7)—C(10)	155,4(6)	C(7)—C(9)	153,2(6)
C(7)—C(8)	153,5(6)	C(4)—C(11)	154,2(5)
C(11)—C(14)	152,2(6)	C(11)—C(13)	152,0(6)
C(11)—C(12)	150,8(6)	C(6)—C(15)	153,8(5)
C(15)—C(18)	152,6(6)	C(15)—C(17)	153,4(6)
C(15)—C(16)	154,4(6)		

Kristallstrukturdaten. II d: $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{Si}$, $M = 414,5$, orthorhombisch, **Raumgruppe** $P2_12_12_1$, $a = 1002,0(2)$, $b = 1173,0(2)$, $c = 2343,0(5)$ pm, $V = 2,754 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\zeta_{\text{ber.}} = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 920$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 0,094 \text{ mm}^{-1}$. Kristallgröße $0,6 \times 0,6 \times 0,5 \text{ mm}^3$, Meßtemperatur -120°C . Stoe-Siemens AED Diffraktometer, 2992 Reflexe mit $2\theta = 8-50^\circ$ gemessen, davon 2733 unabhängige und 2247 beobachtete mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0,055$, $R_w = 0,054$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0007 F^2$.

Strukturbestimmung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, für die Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet. Die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, wobei äquivalente Wasserstoffatome auf gleiche Weise festgehalten wurden. Es wurden 263 Parameter verfeinert.

Experimenteller Teil

Analysen und spektroskopische Messungen: C,H-Bestimmungen wurden im analytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie ausgeführt. Massenspektren: Finnigan MAT 8230. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. NMR-Spektren: Bruker AM 250, Standards: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si int. TMS (Kennzeichnung der ^1H - und ^{13}C Position erfolgt gemäß den Nummern im folgen-

Tabelle 3 Bindungswinkel (°) von **II d**

N(1)—B(1)—N(2)	179,7(5)	Si(1)—N(2)—C(19)	124,5(2)
Si(1)—N(2)—B(1)	117,6(3)	C(19)—N(2)—B(1)	117,8(3)
C(1)—N(1)—B(1)	177,3(4)	N(1)—C(1)—C(6)	120,3(3)
N(1)—C(1)—C(2)	120,0(3)	C(6)—C(1)—C(2)	119,7(3)
C(1)—C(6)—C(5)	118,2(3)	C(1)—C(6)—C(15)	122,7(3)
C(5)—C(6)—C(15)	119,0(3)	C(6)—C(5)—C(4)	123,3(3)
C(1)—C(2)—C(3)	118,0(3)	C(1)—C(2)—C(7)	121,9(3)
C(3)—C(2)—C(7)	120,1(3)	C(2)—C(3)—C(4)	123,6(3)
C(5)—C(4)—C(3)	117,1(3)	C(5)—C(4)—C(11)	122,1(3)
C(3)—C(4)—C(11)	120,7(3)	C(2)—C(7)—C(10)	111,3(3)
C(2)—C(7)—C(9)	111,2(3)	C(10)—C(7)—C(9)	106,2(3)
C(2)—C(7)—C(8)	111,1(3)	C(10)—C(7)—C(8)	106,4(3)
C(9)—C(7)—C(8)	110,4(3)	C(4)—C(11)—C(14)	110,6(3)
C(4)—C(11)—C(13)	112,7(3)	C(14)—C(11)—C(13)	107,4(4)
C(4)—C(11)—C(12)	108,8(3)	C(14)—C(11)—C(12)	109,3(4)
C(13)—C(11)—C(12)	107,9(4)	C(6)—C(15)—C(18)	112,3(3)
C(6)—C(15)—C(17)	111,8(3)	C(18)—C(15)—C(17)	106,6(3)
C(6)—C(15)—C(16)	109,1(3)	C(18)—C(15)—C(16)	105,9(3)
C(17)—C(15)—C(16)	110,9(3)		

den Formelbild ; ¹¹B ext. BF₃·O(C₂H₅)₂; ¹⁹F int. C₆F₆; ¹⁵N ext. MeNO₂. Alle Versuche wurden in einer Inertgasatmosphäre (N₂) durchgeführt.

Ausgangsverbindungen: F₂BNSiMe₃R' (R' = Me [10], CH₂Me [10], CHMe₂ [10], SiMe₃ [10], C₆H₃(CHMe₂)₂ [11]. 2,4,6-Tri-(*t*-butylphenyl)lithiumamid wurde durch Reaktion von 2,4,6-Tri-*t*-butylanilin mit Methylolithium in Toluol erhalten.

Darstellung der Verbindungen Ia–f nach Gl. (1): Zu einer Aufschlämmung von 0,03 mol 2,4,6-Tri-(*t*-butylphenyl)lithiumamid in 100 ml Toluol tropft man bei –50 °C 0,03 mol Alkyl(trimethylsilyl)aminodifluorboran, gelöst in 50 ml Toluol. Nach dem Auftauen wird noch ca. 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0,01 mbar destilliert.

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylamino)-fluor-[methyl(trimethylsilyl)amino]boran (Ia):

Ausbeute 90%; Sdp. 100 °C/0,01 mbar.

Analyse: C₂₂H₄₂BN₂FSi (392,46); C 67,26 (ber. 67,33), H 10,62 (ber. 10,79).

MS: 392 M⁺ (48%), 377 M–Me⁺ (30%), 57 CMe₃⁺ (100%).

¹H-NMR: δ = 7,35 (s, 2H, 3/5), 3,74 (d, ³J_{HF} = 17,3 Hz, 1H, NH), 2,68 (s, 3H, NMe), 1,43 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1,31 (s, 9H, CMe₃ an 4), 0,14 (d, ³J_{HF} = 1,5 Hz, 9H, SiMe₃).

¹³C-NMR: δ = 147,8 (2/6), 146,8(4), 136,3(1), 122,3(3/5), 36,2 (CMe₃ an 2/6), 34,9 (CMe₃ an 4), 31,9 (CMe₃ an 2/6), 31,6 (CMe₃ an 4), 29,9 (d, ³J_{CF} = 6,1 Hz, NMe), 0,4 (d, ⁴J_{CF} = 2,9 Hz, SiMe₃).

¹¹B-NMR: δ = +23,5.

¹⁹F-NMR: δ = 37,3 (d, ³J_{HF} = 17,3 Hz).

²⁹Si-NMR: δ = +9,9 (d, ³J_{SiF} = 3,5 Hz).

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylamino)-[ethyl(trimethylsilyl)amino]fluorboran (Ib)

Ausbeute 90%; Sdp. 129 °C/0,01 mbar.

Analyse: C₂₃H₄₄BN₂FSi (406,52); C 66,86 (ber. 67,96), H 10,80 (ber. 10,91).

MS: 406 M⁺ (18%), 391 M–Me⁺ (12%), 57 CMe₃⁺ (100%).

¹H-NMR: δ = 7,35 (s, 2H, 3/5), 3,71 (d, ³J_{HF} = 17,6 Hz, 1H, NH), 3,04 (q, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 2H, CH₂Me), 1,44 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1,31 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1,20 (t, ³J_{HH} = 7,1 Hz, 3H, CH₂Me), 0,15 (d, ³J_{HF} = 1,4 Hz, 9H, SiMe₃).

¹³C-NMR: δ = 148,0(2/6), 147,0(4), 136,4 (d, ³J_{CF} = 1,2 Hz, 1), 122,4(3/5), 38,1 (d, ³J_{CF} = 5,7 Hz, CH₂Me), 36,3 (CMe₃ an 2/6), 34,9 (CMe₃ an 4), 31,9 (CMe₃ an 2/6), 31,6 (CMe₃ an 4), 19,3 (CH₂Me), 0,9 (d, ⁴J_{CF} = 2,8 Hz, SiMe₃).

¹¹B-NMR: δ = +23,6.

¹⁹F-NMR: δ = +38,3 (d, ³J_{HF} = 17,6 Hz).

²⁹Si-NMR: δ = +9,2 (d, ³J_{SiF} = 4,8 Hz).

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylamino)-fluor-[isopropyl(trimethylsilyl)amino]boran (Ic)

Ausbeute 85%; Sdp. 134 °C/0,01 mbar.

Analyse: C₂₄H₄₆BN₂FSi (420,54); C 67,82 (ber. 68,55), H 10,99 (ber. 11,03).

MS: 420 M⁺ (28%), 405 M–Me⁺ (8%), 57 CMe₃⁺ (100%).

¹H-NMR: δ = 7,36 (s, 2H, 3/5), 3,74 (d, ³J_{HF} = 18,5 Hz, 1H, NH), 3,39 (sept, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 1H, CHMe₂), 1,44 (s, 18H, CMe₃ an 2/6), 1,31 (s, 9H, CMe₃ an 4), 1,30 (d, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 6H, CHMe₂), 0,22 (br, 9H, SiMe₃).

¹³C-NMR: δ = 147,8(2/6), 146,6(4), 136,4 (d, ³J_{CF} = 1,8 Hz, 1), 122,4(2/5), 46,2 (d, ³J_{CF} = 2,8 Hz, CHMe₂), 36,2 (CMe₃ an 2/6), 34,8 (CMe₃ an 4), 31,9 (CMe₃ an 2/6), 31,6 (CMe₃ an 4), 24,9 (CHMe₂), 1,9 (d, ⁴J_{CF} = 2,3 Hz, SiMe₃).

¹¹B-NMR: δ = +23,1.

¹⁹F-NMR: δ = +45,3 (d, ³J_{HF} = 18,5 Hz).

²⁹Si-NMR: δ = +6,4 (br).

[*t*-Butyl(trimethylsilyl)amino](2,4,6-tri-*t*-butylphenylamino)fluorboran (Id)

Ausbeute 80%; Sdp. 141 °C/0,01 mbar.

Analyse: C₂₅H₄₈BN₂FSi (434,57); C 68,12 (ber. 69,10), H 10,97 (ber. 11,13).

MS: 434 M⁺ (6%), 57 CMe₃⁺ (100%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7,35 (s, 2H, 3/5), 4,02 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 19,5 Hz, 1H, NH), 1,45 (s, 27H, CMe_3 an 2/6, NCMe_3), 1,31 (s, 9H, CMe_3 an 4), 0,30 (d, $^5J_{\text{HF}}$ = 1,8 Hz, 9H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 146,8(2,6), 146,1(4), 136,6 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,3 Hz, 1), 122,3(3/5), 53,3 (NCMe_3), 36,2 (CMe_3 an 2/6), 34,7 (CMe_3 an 4), 33,9 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 2,3 Hz, NCMe_3), 32,1 (CMe_3 an 2/6), 31,6 (CMe_3 an 4), 6,1 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 4,6 Hz, SiMe_3).

$^{11}\text{B-NMR}$: δ = +23,0.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ = +56,2 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 19,5 Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = +4,0 (br).

$^{15}\text{N-NMR}$: δ = -302 (NH).

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylamino)-fluor-[bis(trimethylsilyl)amino]boran (Ie)

Ausbeute 90%, Kp. 139 °C/0,01 mbar.

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{BN}_2\text{FSi}_2$ (450,64); C 63,81 (ber. 63,97), H 10,71 (ber. 10,74).

MS: 450 M^+ (98%), 435 $\text{M}-\text{Me}^+$ (20%), 57 CMe_3^+ (100%).

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7,35 (s, 2H, 3/5), 4,06 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 19,2 Hz, 1H, NH), 1,43 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,31 (s, 9H, CMe_3 an 4), 0,26 (d, $^5J_{\text{HF}}$ = 1,1 Hz, 18H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 147,3 (2/6), 146,7(4), 136,2 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1,7 Hz, 1), 122,5(3/5), 36,3 (CMe_3 an 2/6), 34,8 (CMe_3 an 4), 32,2 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 0,9 Hz, CMe_3 an 2/6), 31,6 (CMe_3 an 4), 4,2 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 2,5 Hz, SiMe_3).

$^{11}\text{B-NMR}$: δ = +23,3.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ = +58,8 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 19,2 Jz).

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = +5,1 (d, $^3J_{\text{SiF}}$ = 10,4 Hz).

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylamino)-fluor-[2,6-diisopropylphenyl(trimethylsilyl)amino]boran (If)

Ausbeute 75%, Kp. 210 °C/0,01 mbar.

Analyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{BN}_2\text{FSi}$ (538,72); C 72,42 (ber. 73,58), H 10,12 (ber. 10,48).

MS: 538 M^+ (34%), 523 $\text{M}-\text{Me}^+$ (89%), 73 Me_3Si^+ (100%).

$^1\text{H-NMR}$: $\text{RNH}-\delta$ = 7,35 (s, 2H, 3/5), 3,83 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 17,5 Hz, 1H, NH), 1,49 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,30 (s, 9H, CMe_3 an 4).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 147,5(2/6), 146,7(4), 135,7(1), 122,4(3/5), 36,4 (CMe_3 an 2/6), 34,7 (CMe_3 an 4), 32,3 (CMe_3 an 2/6), 31,5 (CMe_3 an 4).

$^1\text{H-NMR}$: $\text{RNSiMe}_3-\delta$ = 7,1 (AB_2 , 2H, 3/4/5), 3,52 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 2H, CHMe_2), 1,23 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 6H, CHMe_2), 1,16 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 6H, CHMe_2), 0,21 (s, 9H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 146,3(2/6), 139,0 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 4,5 Hz, 1), 125,5(4), 123,7(3/5), 27,6 (CHMe_2), 25,8 (CHMe_2), 24,7 (CHMe_2), 1,8 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1,2 Hz, SiMe_3).

$^{11}\text{B-NMR}$: δ = +21,9.

$^{19}\text{F-NMR}$: δ = +43,4 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 17,5 Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = +7,5 (br).

Darstellung der Verbindungen IIc–e nach Gl. 2,4: 0,03 Mol Ic–e werden in 150 ml Toluol gelöst und bei RT mit 0,03 mol Lithiumverbindung versetzt.

Ic: 15%ige Lösung von *t*-Butyllithium in Pentan. Anschließend wird 3 h bei RT gerührt.

Id: 15%ige Lösung von *t*-Butyllithium in Pentan. Anschließend wird das Pentan abdestilliert und noch 10 h unter Rückfluß erhitzt.

Ie: 0,03 Mol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid, gelöst in 50 ml Toluol. Anschließend wird 10 h unter Rückfluß erhitzt.

Das Lösungsmittel wird abgezogen und der verbleibende Rückstand bei 0,01 mbar fraktioniert destilliert. Die Aminoimino-borane IIc–e fallen als klare Flüssigkeiten an, die in der Vorlage rasch zu Festkörpern erstarren.

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylimino)[i-propyl(trimethylsilyl)amino]boran (IIc)

Ausbeute 90%, Kp. 129 °C/0,01 mbar.

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{BN}_2\text{Si}$ (400,54); C 71,11 (ber. 71,97), H 11,17 (ber. 11,32).

MS: 400 M^+ (60%), 385 $\text{M}-\text{Me}^+$ (100%).

IR: $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ = 1991 cm^{-1} , $\nu(^{10}\text{B}\equiv\text{N})$ = 2052 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7,30 (s, 2H, 3/5), 3,25 (sept., $^3J_{\text{HH}}$ = 6,6 Hz, 1H, CHMe_2), 1,52 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,31 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,6 Hz, 6H, CHMe_2), 0,23 (s, 9H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 144,8(2/6), 142,5(4), 135,6(1), 121,3(3/5), 47,5 (CHMe_2), 35,9 (CMe_3 an 2/6), 34,7 (CMe_3 an 4), 31,6 (CMe_3 an 4), 30,2 (CMe_3 an 2/6), 26,7 (CHMe_2), 0,2 (SiMe_3).

$^{11}\text{B-NMR}$: δ = 11,8.

$^{15}\text{N-NMR}$: δ = -330,8, -275,4.

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = +10,0.

[*t*-Butyl(trimethylsilyl)amino](2,4,6-tri-*t*-butylphenylimino)boran (II d)

Ausbeute 85%, Kp. 141 °C/0,01 mbar.

Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{Si}$ (414,56); C 71,99 (ber. 72,43), H 11,19 (ber. 11,43).

MS: 414 M^+ (30%), 399 $\text{M}-\text{Me}^+$ (55%), 57 CMe_3^+ (100%).

IR: $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ = 1984 cm^{-1} , $\nu(^{10}\text{B}\equiv\text{N})$ = 2041 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7,30 (s, 2H, 3/5), 1,52 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,42 (s, 9H, NCMe_3), 1,31 (s, 9H, CMe_3 an 4), 0,31 (s, 9H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 145,0(2/6), 142,3(4), 135,7(1), 121,4(3/5), 55,1 (NCMe_3), 35,9 (CMe_3 an 2/6), 34,7 (CMe_3 an 4), 33,3 (NCMe_3), 31,6 (CMe_3 an 4), 30,4 (CMe_3 an 2/6), 3,4 (SiMe_3).

$^{11}\text{B-NMR}$: δ = +11,9.

$^{15}\text{N-NMR}$: δ = -321,0, -275,4.

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = +5,4.

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylimino)[bis(trimethylsilyl)amino]boran (IIe)

Ausbeute 90%, Kp. 143 °C/0,01 mbar.

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{Si}_2$ (430,64); C 65,77 (ber. 66,94), H 10,52 (ber. 11,00).

MS: 430 M^+ (98%), 415 $\text{M}-\text{Me}^+$ (20%), 57 CMe_3^+ (100%).

IR: $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ = 1988 cm^{-1} , $\nu(^{10}\text{B}\equiv\text{N})$ = 2047 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 7,29 (s, 2H, 3/5), 1,52 (s, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,32 (s, 9H, CMe_3 an 4), 0,29 (s, 9H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ = 144,5(2/6), 142,1(4), 135,6(1), 121,3(3/5), 35,9 (CMe_3 an 2/6), 34,7 (CMe_3 an 4), 31,7 (CMe_3 an 4), 30,2 (CMe_3 an 2/6), (SiMe_3).

$^{11}\text{B-NMR}$: δ = +12,2.

$^{15}\text{N-NMR}$: δ = -348,4, -282,4.

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ = +10,0.

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

Literatur

- [1] *H. Nöth*: Angew. Chem. **100** (1988) 1664
[2] *P. Paetzold*: Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 123
[3] *H. Nöth, B. Rasthofer, S. Weber, Ch. Narula, A. Konstantinov*: Pure Appl. Chem. **55** (1983) 1453
[4] *M. Neuhaus*: Dissertation, Universität Göttingen **1989**
[5] *G. Elter, M. Neuhaus, A. Meller, D. Schmidt-Bäse*: J. Organomet. Chem. **381** (1990) 299
[6] *M. Geschwentner*: Staatsexamensarbeit, Universität Göttingen **1990**
[7] *S. Weber*: Dissertation, Universität München **1984**
[8] *P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, G. Goudeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer*: Chem. Ber. **117** (1984) 1089
[9] *M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk*: Chem. Ber. **119** (1986) 1117
[10] *G. Elter, O. Glemser, W. Herzog*: J. Organomet. Chem. **36** (1972) 257
[11] *G. Elter, A. Meller, W. Luthin*: Z. anorg. allg. Chem. **560** (1988) 18

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. A. Meller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstr. 4
W-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland