

Supermesityl-substituierte Hydrazinoborane

Supermesityl-Substituted Hydrazinoboranes

Michael Geschwentner, Gernot Elter, Anton Meller*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
D-37077 Göttingen

Z. Naturforsch. **49b**, 459–464 (1994); eingegangen am 23. Januar 1994

Hydrazine, Hydrazones, Difluoro(supermesityl)borane, Hydrazinoboranes,
Boron-Nitrogen Heterocycles

Difluoro(supermesityl)borane reacts with monolithiated hydrazines to give the corresponding fluoroborylated hydrazines **1a–c**, which could not be dehydrofluorinated to yield definite products. From dilithiated hydrazine the 1,2-borylated species **2** was obtained. The fluoroborylhydrazones **3a–3d** prepared in an analogous way, by dehydrofluorination with *tert*-butyllithium, led to 5-, 6- and 7-membered boron nitrogen heterocycles depending upon the substituents of the hydrazones.

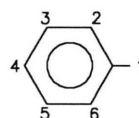
Einleitung

Amino(halogen)organylborane mit sperrigem Organylrest, wie z. B. 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl, lassen sich baseninduziert zu Iminoboranen dehydrohalogenieren [1, 2]. Umsetzungen mit den nichtcyclischen Halogen(hydrazino)organylboranen zu N-Amino-iminoboranen sind dagegen nicht bekannt, obwohl die chemischen Eigenschaften von Hydrazinoboranen und Aminoboranen ähnlich sind [3]. B-Amino-N-amino-iminoborane werden dagegen als instabile Zwischenprodukte beim Zerfall von Diaminoazidoboranen vermutet [4] oder als unvollständig charakterisierte Dehydrohalogenierungsprodukte aus Amino-hydrazinochlorboranen beschrieben [5]. Nach den vorausgegangen Erfahrungen mit B-2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-substituierten Aminoboranen bot sich zur Untersuchung des möglichen Reaktionsverlaufs unter sterischer Belastung die Dehydrofluorierung der Reaktionsprodukte von Supermesityldifluoroboran und lithiierten Hydrazinen an.

Experimenteller Teil

Analysen und spektroskopische Messungen: C,H-Bestimmungen wurden im Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie ausgeführt. – *Massenspektren:* Finnigan MAT 8230. –

NMR-Spektren: Bruker AM 250, Standards: ^1H , ^{13}C int. TMS (Kennzeichnung der ^1H - und ^{13}C -Position erfolgt gemäß den Nummern im folgenden Formelbild:



^{11}B ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; ^{15}N ext. MeNO_2 . Die NMR-Messungen wurden an 15-proz. Lösungen in CDCl_3 durchgeführt. Zuordnungen erfolgten über DEPT, selektive Entkopplung oder zweidimensionale CH-Korrelation. Alle Versuche wurden unter Inertgasatmosphäre (N_2) durchgeführt.

Ausgangsverbindungen

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-difluorboran wurde durch Reaktion von 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhalten [1].

Die Darstellung von Diethylketonhydrazon, Diisopropylketonhydrazon und *t*-Butylmethylketonhydrazon erfolgte nach bekannten Methoden [6]. Hydrazin, N,N- und N,N'-Dimethylhydrazin, Benzophenonhydrazon und 15-proz. Lösungen von *n*- und *t*-Butyllithium waren handelsübliche Produkte.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-fluoroboryl)hydrazin-derivaten **1a–c**, **2**

0,02 mol wasserfreies Hydrazin (**1a**, **2**) oder N,N- bzw. N,N'-Dimethylhydrazin (**1b–c**) in 100 ml *n*-Hexan und 0,022 mol (**1a–c**) bzw. 0,044 mol (**2**) *n*-Butyllithium (15-proz. Lösung in

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Meller.

n-Hexan) werden bei R.T. zusammengegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropft man 0,02 mol (**1a–c**) bzw. 0,04 mol (**2**) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-difluorboran, gelöst in 50 ml *n*-Hexan, hinzu und rührt bei R.T. noch 5 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand bei 0,01 mbar fraktioniert sublimiert.

(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-hydrazin (**1a**)

Farblose Kristalle, Ausbeute 56%, Schmp.: $131\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sublp.: $90\text{ }^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mbar}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{BFN}_2$ (306,28)

Ber. C 70,59 H 10,53%,

Gef. C 71,01 H 10,69%.

NMR: $\delta^1\text{H} = 1,32$ (s, 9H, CMe_3 an 4), $1,42$ (d, ${}^6J_{\text{HF}} = 1,3\text{ Hz}$, 18H, CMe_3 an 2/6), $3,48$ (s, br, 1H, NH), $4,70$ (d, br, ${}^3J_{\text{HF}} = 14\text{ Hz}$, 2H, NH_2), $7,38$ (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C} = 31,3$ (CMe_3 an 4), $33,0$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 2,5\text{ Hz}$, CMe_3 an 2/6), $34,9$ (CMe_3 an 4), $37,6$ (CMe_3 an 2/6), $121,1$ (3/5), 125 (br, 1), $150,2$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 1,0\text{ Hz}$, 4), $154,0$ (d, ${}^3J_{\text{CF}} = 2,1\text{ Hz}$, 2/6); $\delta^{11}\text{B} = 33,5$; $\delta^{19}\text{F} = 68,4$. – MS: 306 (M^+ , 10%), 291 ($\text{M}-\text{Me}^+$, 10%), 249 ($\text{M}-\text{CMe}_3^+$, 100%).

1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-2,2-dimethylhydrazin (**1b**)

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 72%, Schmp.: $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sublp.: $75\text{ }^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mbar}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BFN}_2$ (334,33)

Ber. C 71,85 H 10,85%,

Gef. C 72,03 H 10,62%.

NMR: $\delta^1\text{H} = 1,32$ (s, 9H, CMe_3 an 4), $1,45$ (d, ${}^6J_{\text{HF}} = 1,2\text{ Hz}$, 18H, CMe_3 an 2/6), $2,55$ (s, 6H, NMe_2), $4,06$ (d, ${}^3J_{\text{HF}} = 12,2\text{ Hz}$, 1H, NH), $7,38$ (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C} = 31,3$ (CMe_3 an 4), $33,1$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 2,6\text{ Hz}$, CMe_3 an 2/6), $34,9$ (CMe_3 an 4), $37,7$ (CMe_3 an 2/6), $49,7$ (NMe_2), $121,0$ (3/5), 126 (br, 1), $150,0$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 0,7\text{ Hz}$, 4), $154,1$ (d, ${}^3J_{\text{CF}} = 2,1\text{ Hz}$, 2/6); $\delta^{11}\text{B} = 31,9$; $\delta^{19}\text{F} = 68,3$. – MS: 334 (M^+ , 35%), 57 (CMe_3^+ , 100%).

1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-1,2-dimethylhydrazin (**1c**)

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 45%, Schmp.: $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sublp.: $70\text{ }^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mbar}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BFN}_2$ (334,33)

Ber. C 71,85 H 10,85%,

Gef. C 71,73 H 10,97%.

NMR: $\delta^1\text{H} = 1,31$ (s, 9H, CMe_3 an 4), $1,41$ (d, ${}^6J_{\text{HF}} = 1,2\text{ Hz}$, 18H, CMe_3 an 2/6), $2,45$ (d, ${}^4J_{\text{HF}} =$

$1,2\text{ Hz}$, 3H, NMe), $2,70$ (s, 3H, NHMe), $4,05$ (s, br, 1H, NH), $7,37$ (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C} = 31,3$ (CMe_3 an 4), $32,7$ (CMe_3 an 2/6), $34,9$ (CMe_3 an 4), $35,5$ (NHMe), $36,5$ (NMe), $37,7$ (CMe_3 an 2/6), $121,4$ (3/5), 126 (br, 1), $149,8$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 1,1\text{ Hz}$, 4), $153,0$ (d, ${}^3J_{\text{CF}} = 2,1\text{ Hz}$, 2/6); $\delta^{11}\text{B} = 32,4$; $\delta^{19}\text{F} = 68,3$. – MS: 334 (M^+ , 40%), 277 ($\text{M}-\text{CMe}_3^+$, 100%).

N,N'-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-hydrazin (**2**)

Farblose Kristalle, Ausbeute: 62%, Schmp.: $241\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sublp.: $150\text{ }^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mbar}$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2$ (580,51)

Ber. C 74,49 H 10,42%,

Gef. C 74,27 H 10,51%.

NMR: $\delta^1\text{H} = 1,33$ (s, 18H, CMe_3 an 4), $1,46$ (d, ${}^6J_{\text{HF}} = 0,9\text{ Hz}$, 36H, CMe_3 an 2/6), $5,34$ (AA'XX', br unaufl., 2H, NH), $7,41$ (s, 4H, 3/5); $\delta^{13}\text{C} = 31,1$ (CMe_3 an 4), $33,0$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 2,3\text{ Hz}$, CMe_3 an 2/6), $34,9$ (CMe_3 an 4), $37,6$ (CMe_3 an 2/6), $121,1$ (3/5), 126 (br, 1), $150,0$ (d, ${}^5J_{\text{CF}} = 0,7\text{ Hz}$, 4), $154,1$ (d, ${}^3J_{\text{CF}} = 2,1\text{ Hz}$, 2/6); $\delta^{11}\text{B} = 33,5$; $\delta^{19}\text{F} = 67,4$ (AA'XX', br, unaufl.); $\delta^{15}\text{N} = -275,0$. – MS: 580 (M^+ , 15%), 57 (CMe_3^+ , 100%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-ketonhydrazonderivaten (**3a–d**)

0,03 mol des Ketonhydrazons, gelöst in 100 ml *n*-Hexan, werden bei R.T. mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (15% Lösung in *n*-Hexan) versetzt.

Zur Vervollständigung der Metallierung wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und das Lithiumsalz dann bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 0,03 mol 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-difluorboran in 80 ml *n*-Hexan getropft. Nach 12-stündigem Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 0,01 mbar fraktioniert destilliert. Dabei kristallisieren die Verbindungen (**3a–d**) in der Vorlage aus.

(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-diethylketon-hydrazon (**3a**)

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 51%, Schmp.: $62-64\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp.: $124\text{ }^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mbar}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BFN}_2$ (374,40)

Ber. C 73,79 H 10,77%,

Gef. C 73,98 H 10,84%.

MS: 374 (M^+ , 2%), 359 ($\text{M}-\text{Me}^+$, 6%), 317 ($\text{M}-\text{CMe}_3^+$, 100%).

Isomer I (90%)

NMR: $\delta^1\text{H}$ = 1,02 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,7 Hz, 3H, $\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 1,14 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,5 Hz, 3H, $\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 1,34 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,45 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 0,9 Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 2,11 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,7 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 2,34 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,5 Hz, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 6,59 (d, br, $^3J_{\text{HF}}$ = 11,5 Hz, 1H, NH), 7,43 (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C}$ = 10,2 ($\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$); 11,5 ($\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 20,2 ($\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 30,1 ($\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 31,3 (CMe_3 an 4), 33,1 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 2,5 Hz, CMe_3 an 2/6), 34,9 (CMe_3 an 4), 37,6 (CMe_3 an 2/6), 121,0 (2/5), 126 (br, 1), 150,2 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 0,9 Hz, 4), 154,2 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,0 Hz, 2/6), 158,3 (C=N); $\delta^{11}\text{B}$ = 33,5; $\delta^{19}\text{F}$ = 74,1.

Isomer II (10%)

NMR: $\delta^1\text{H}$ = 0,84 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,4 Hz, 3H, $\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 1,06 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,7 Hz, 3H, $\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 1,34 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,41 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 1,1 Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 2,12 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,4 Hz, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 2,16 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,7 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 6,9 (s, br, NH), 7,38 (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C}$ = 9,7 ($\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 10,7 ($\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 20,6 ($\alpha\text{-CH}_2\text{Me}$), 29,6 ($\beta\text{-CH}_2\text{Me}$), 31,4 (CMe_3 an 4), 32,7 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 2,4 Hz, CMe_3 an 2/6), 34,8 (CMe_3 an 4), 37,4 (CMe_3 an 2/6), 120,7 (3/5), 126 (br, 1), 149,2 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 1,5 Hz, 4), 153,1 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,4 Hz, 2/6), 156,6 (C=N); $\delta^{11}\text{B}$ = 33,5; $\delta^{19}\text{F}$ = 70,5.

(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-diisopropylketon-hydrazon (**3b**)

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 54%, Schmp.: 69–72 °C, Sdp.: 127 °C/0,01 mbar.

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{BFN}_2$ (402,45)

Ber. C 74,61 H 11,02%,

Gef. C 74,80 H 11,05%.

MS: 402 (M^+ , 10%), 387 ($\text{M}-\text{Me}^+$, 10%), 345 ($\text{M}-\text{CMe}_3^+$, 50%), 57 (CMe_3^+ , 100%).

Isomer I (75%)

NMR: $\delta^1\text{H}$ = 1,07 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,1 Hz, 6H, $\alpha\text{-CHMe}_2$), 1,15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 6H, $\beta\text{-CHMe}_2$), 1,34 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,45 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 0,9 Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 2,64 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 1H, $\beta\text{-CHMe}_2$), 2,74 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,1 Hz, 1H, $\alpha\text{-CHMe}_2$), 6,71 (d, br, $^3J_{\text{HF}}$ = 11,4 Hz, 1H, NH), 7,42 (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C}$ = 19,3 ($\alpha\text{-CHMe}_2$), 22,0 ($\beta\text{-CHMe}_2$), 26,3 ($\alpha\text{-CHMe}_2$), 31,1 ($\beta\text{-CHMe}_2$), 31,3 (CMe_3 an 4), 33,1 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 2,4 Hz, CMe_3 an 2/6), 34,9 (CMe_3 an 4), 37,6 (CMe_3 an 2/6), 121,1 (3/5), 126,2 (br, 1), 150,1 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 0,5 Hz, 4), 154,1 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,0 Hz, 2/6), 163,3 (C=N); $\delta^{11}\text{B}$ = 34,0; $\delta^{19}\text{F}$ = 73,5; $\delta^{15}\text{N}$ = –235,4 (NH), –74,7 (N=C).

Isomer II (25%)

NMR: $\delta^1\text{H}$ = 0,81 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 6H, $\beta\text{-CHMe}_2$), 1,10 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,1 Hz, 6H, $\alpha\text{-CHMe}_2$), 1,32 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,40 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 1,2 Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 2,45 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,8 Hz, 1H, $\beta\text{-CHMe}_2$), 2,80 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,1 Hz, 1H, $\alpha\text{-CHMe}_2$), 7,03 (s, br, 1H, NH), 7,36 (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C}$ = 18,9 ($\alpha\text{-CHMe}_2$), 21,7 ($\beta\text{-CHMe}_2$), 26,3 ($\alpha\text{-CHMe}_2$), 30,6 ($\beta\text{-CHMe}_2$), 31,3 (CMe_3 an 4), 32,8 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 2,4 Hz, CMe_3 an 2/6), 34,8 (CMe_3 an 4), 37,4 (CMe_3 an 2/6), 120,6 (3/5), 125 (br, 1), 149,2 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 1,2 Hz, 4), 153,0 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,5 Hz, 2/6), 161,8 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 3,2 Hz, C=N); $\delta^{11}\text{B}$ = 34,0; $\delta^{19}\text{F}$ = 70,0; $\delta^{15}\text{N}$ = –236,3 (NH), –68,8 (N=C).

tert-Butylmethylketon-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl-fluoroboryl)-hydrazon (**3c**)

Farblose Kristalle, Ausbeute: 54%, Schmp.: 96 °C, Sdp.: 115 °C/0,01 mbar.

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{BFN}_2$ (388,42)

Ber. C 74,22 H 10,90%,

Gef. C 74,30 H 11,04%.

MS: 388 (M^+ , 15%), 373 ($\text{M}-\text{Me}^+$, 15%), 331 ($\text{M}-\text{CMe}_3^+$, 60%), 57 (CMe_3^+ , 100%).

Isomer I (75%)

NMR: $\delta^1\text{H}$ = 1,16 (s, 9H, CMe_3), 1,34 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,45 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 0,8 Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,65 (s, 3H, Me), 6,41 (d, br, $^3J_{\text{HF}}$ = 11,4 Hz, 1H, NH), 7,42 (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C}$ = 10,1 (Me), 27,8 (CMe_3), 31,3 (CMe_3 an 4), 33,1 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 2,5 Hz, CMe_3 an 2/6), 35,0 (CMe_3 an 4), 37,6 (CMe_3 an 2/6), 38,5 (CMe_3), 121,1 (3/5), 126,2 (br, 1), 150,2 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 0,9 Hz, 4), 154,2 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,1 Hz, 2/6), 157,6 (C=N); $\delta^{11}\text{B}$ = 34,0; $\delta^{19}\text{F}$ = 73,4; $\delta^{15}\text{N}$ = –232,8 (NH), –70,0 (N=C).

Isomer II (25%)

NMR: $\delta^1\text{H}$ = 0,88 (s, 9H, CMe_3), 1,31 (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,39 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 1,2 Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 1,69 (s, 3H, Me), 6,73 (s, br, 1H, NH), 7,35 (s, 2H, 3/5); $\delta^{13}\text{C}$ = 9,6 (Me), 27,5 (CMe_3), 31,3 (CMe_3 an 4), 32,7 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 2,5 Hz, CMe_3 an 2/6), 34,8 (CMe_3 an 4), 37,4 (CMe_3 an 2/6), 38,4 (CMe_3), 120,6 (3/5), 124,1 (br, 1), 149,2 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 1,3 Hz, 4), 153,0 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2,5 Hz, 2/6), 156,3 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 3,1 Hz, C=N); $\delta^{11}\text{B}$ = 34,0; $\delta^{19}\text{F}$ = 70,1; $\delta^{15}\text{N}$ = –234,7 (NH), –64,7 (N=C).

(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-fluoroboryl)-diphenylketon-hydrazon (3d)

Farbloser Feststoff, Ausbeute: 61%, Schmp.: 55–57 °C, Sdp.: 182 °C/0,01 mbar.

$C_{31}H_{40}BFN_2$ (470,48)

Ber. C 79,14 H 8,57%,

Gef. C 80,02 H 8,96%.

MS: 470 (M^+ , 2%), 413 ($M-CMe_3^+$, 100%).

Isomer I (85%)

NMR: $\delta^1H = 1,30$ (s, 9H, CMe_3 an 4), 1,40 (d, $^6J_{HF} = 0,7$ Hz, 18H, CMe_3 an 2/6), 6,9 (d, br, $^3J_{HF} = 11,2$ Hz, 1H, NH), 7,38 (s, 2H, 3/5), 7,1–7,7 (m, 10H, $\bigcirc$); $\delta^{13}C = 31,3$ (CMe_3 an 4), 33,0 (d, $^5J_{CF} = 2,3$ Hz, CMe_3 an 2/6), 35,0 (CMe_3 an 4), 37,6 (CMe_3 an 2/6), 121,1 (3/5), 126 (br, 1), 127,4 ($\bigcirc$), 128,2 ($\bigcirc$), 128,7 ($\bigcirc$), 129,0 ($\bigcirc$), 129,4 ($\bigcirc$), 129,6 ($\bigcirc$), 132,8 ($\bigcirc$), 137,9 ($\bigcirc$), 150,4 (d, $^5J_{CF} = 0,8$ Hz, 4), 152,4 (C=N), 154,3 (d, $^3J_{CF} = 2,0$ Hz, 2/6); $\delta^{11}B = 33,0$; $\delta^{19}F = 76,9$.

Isomer II (15%)

Aufgrund der teilweisen Überlappung mit Signalen des Hauptisomers ist in den NMR-Spektren eine zweifelsfreie Zuordnung der 1H - und ^{13}C -Verschiebungen nicht möglich. $\delta^{19}F = 72,8$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4a–c

0,03 mol der Borylhydrazone **3a–c** werden in 100 ml *n*-Hexan, dem eine geringe Menge Tetrahydrofuran zugesetzt ist, gelöst und bei –50 °C mit der äquimolaren Menge *t*-Butyllithium versetzt. Nach dem Auftauen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die vollständige Lithiumfluoridabsplaltung erfolgt beim weiteren Aufarbeiten unter vermindertem Druck bei ca. 100 °C. Aus dem Rückstand sublimieren bei 0,01 mbar die Verbindungen **4a–c** als gelbliche Festkörper.

3,6-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-2,5(2-penten-3-yl)-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diborin (4a)

Ausbeute: 48%, Subpl.: 170 °C/0,01 mbar.

$C_{48}H_{78}B_2N_4$ (780,78)

Ber. C 77,95 H 11,09%,

Gef. C 78,23 H 11,16%.

NMR: $\delta^1H = 0,74$ (t, $^3J_{HH} = 7,4$ Hz, 6H, CH_2Me), 1,31 (s, 18H, CMe_3 an 4), 1,49 (d, $^3J_{HH} = 6,9$ Hz, 6H, $CHMe$); 1,57 (s, 36H, CMe_3 an 2/6), 1,68 (q, $^3J_{HH} = 7,4$ Hz, 4H, CH_2), 4,91 (q, $^3J_{HH} =$

6,9 Hz, 2H, CH), 5,62 (s, br, 2H, NH), 7,38 (s, 4H, 3/5); $\delta^{13}C = 12,0$ ($CHMe$); 13,4 (CH_2Me), 22,6 (CH_2), 31,3 (CMe_3 an 4), 34,0 (CMe_3 an 2/6), 34,7 (CMe_3 an 4), 38,8 (CMe_3 an 2/6), 100,7 (CH), 123,1 (3/5), 128,5 (br, 1), 148,7 (4), 148,8 (C=CH), 152,9 (2/6); $\delta^{11}B = 31,5$; $\delta^{15}N = -250,5$ (d, $^1J_{NH} = 86,5$ Hz, NH). – MS: 708 (M^+ , 100%), 651 ($M-CMe_3^+$, 80%).

3,5-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-4-(2,4-dimethylpentanimin)-2-(2,4-dimethylpent-2-en)-1,2,4-triaza-3,5-diboracyclopentan (4b)

Ausbeute: 54%, Schmp.: 190 °C, Subpl.: 180 °C/0,01 mbar.

$C_{50}H_{86}B_2N_4$ (764,89)

Ber. C 78,52 H 11,33%,

Gef. C 78,65 H 10,91%.

NMR: $\delta^1H = 0,34$ (d, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 6H, 16), 0,68 (d, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 6H, 11), 0,83 (d, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 6H, 14), 1,28 (s, 9H, CMe_3 an R4), 1,31 (s, 9H, CMe_3 an R'4), 1,39 (s, 18H, CMe_3 an R2/6), 1,42 (s, 18H, CMe_3 an R'2/6), 1,62 (s, 3H, 9), 1,81 (s, 3H, 8), 2,38 (sept, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, 13), 2,42 (sept, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, 1H, 10), 3,02 (sept, $^3J_{HH} = 6,8$ Hz, 1H, 15), 5,58 (s, br, 1H, NH), 7,32 (s, 2H, R3/5), 7,41 (s, 2H, R'3/5); $\delta^{13}C = 18,1$ (16), 19,8 (11), 20,7 (9), 23,2 (8), 23,4 (14), 29,6 (13), 29,8 (15), 31,2 (CMe_3 an R4), 31,3 (CMe_3 an R'4), 34,1 (CMe_3 an R2/6, R'2/6), 34,4 (CMe_3 an R4), 34,8 (CMe_3 an R'4), 35,7 (10), 38,4 (CMe_3 an R'2/6), 38,6 (CMe_3 an R2/6), 117,3 (7), 121,3 (R'3/5), 123,0 (R3/5), 126,8 (br, R'1), 128,2 (br, R1), 143,1 (6), 147,8 (R4), 148,7 (R'4), 153,4 (R2/6), 154,9 (R'2/6), 172,8 (12); $\delta^{11}B = 30,0$ (3/5); $\delta^{15}N = -230,3$ (d, $^1J_{NH} = 89,7$ Hz, 1), –225,8 (2), –201,2 (4), –51,0 (3). – MS: 764 (M^+ , 70%), 707 ($M-CMe_3^+$, 40%), 519 ($M-R^+$, 60%), 57 (CMe_3^+ , 100%).

5,7-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3-tert-butyl-6-(2,2-dimethylbutanimin)-1,2,6-triaza-5,7-diboracyclohept-3-en (4c)

Ausbeute: 43%, Schmp.: 162 °C, Subpl.: 175 °C/0,01 mbar.

$C_{48}H_{82}B_2N_4$ (736,83)

Ber. C 78,24 H 11,22%,

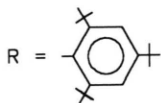
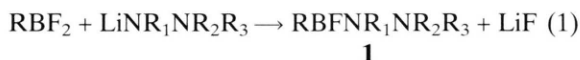
Gef. C 78,32 H 11,53%.

NMR: $\delta^1H = 0,75$ (s, 3H, 11), 0,82 (s, 9H, 13), 0,99 (s, 9H, 9), 1,31 (s, 18H, CMe_3 an R2/6), 1,33 (s, 36H, CMe_3 an R4, R'4, R'2/6), 5,02 (d, $^4J_{HH} = 2,2$ Hz, 1H, 4), 6,27 (d, $^4J_{HH} = 2,2$ Hz, 1H, 2), 6,62 (s, 1H, 1), 7,43 (s, 2H, R3/5), 7,48 (s, 2H, R'3/5);

$\delta^{13}\text{C} = 8,9$ (11), 27,7 (13), 29,5 (9), 31,3 (CMe₃ an R4), 31,4 (CMe₃ an R'4), 31,9 (8), 33,2 (CMe₃ an R2/6), 34,6 (CMe₃ an R'4), 34,7 (CMe₃ an R4, CMe₃ an R'2/6), 38,1 (12), 38,2 (CMe₃ an R2/6), 38,9 (CMe₃ an R'2/6), 103,4 (br, 4), 121,5 (R3/5), 122,7 (R'3/5), 129,2 (br, R1), 132,0 (br, R'1), 147,6 (R'4), 148,6 (R4), 153,8 (R'2/6), 153,9 (R2/6), 154,4 (10), 162,3 (3); $\delta^{11}\text{B} = 39,0$ (5,7); $\delta^{15}\text{N} = -234,7$ (d, $^1J_{\text{NH}} = 80,2$ Hz, 1), $-233,6$ (d, $^1J_{\text{NH}} = 95,7$ Hz, 2), $-204,6$ (6), $-58,7$ (N=C). – MS: 736 (M⁺, 20%), 679 (M–CMe₃⁺, 20%), 491 (M–RH⁺, 80%), 57 (CMe₃⁺, 100%).

Ergebnisse

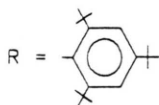
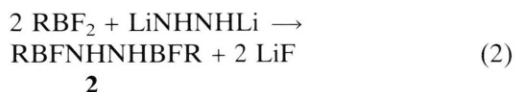
Die Reaktion von Difluor(supermesityl)boran mit monolithiierten Hydrazinen führt nach Gl. (1) zu den erwarteten Fluoroborylhydrazinen **1a–c**.



- 1a:** R₁ = R₂ = R₃ = H
1b: R₁ = H, R₂ = R₃ = Me
1c: R₁ = R₂ = Me, R₃ = H

1a–c fallen als farblose Feststoffe an, die im Unterschied zu früher dargestellten Chlor(hydrazino)organylboranen [7] unter vermindertem Druck unzersetzt sublimierbar sind und sowohl in Lösung als auch in der Gasphase monomer vorliegen.

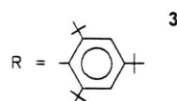
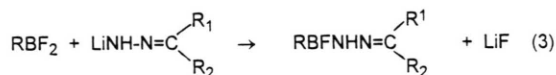
Bei Verwendung von dilithiiertem Hydrazin erhielten wir das symmetrische N,N'-Bis(fluoroboryl)hydrazin (**2**).



Versuche, aus **1a–c** und **2** (analog den entsprechenden Aminoboranen) mit *n*- oder *t*-Butyllithium Fluorwasserstoff zu eliminieren, gelingen nicht. Beim Einsatz von Methyllithium oder NaN(SiMe₃)₂ als Dehydrohalogenierungsmittel tritt zwar eine Reaktion ein; die dabei erhaltenen

Produktgemische sind aber durch fraktionierte Destillation nicht trennbar, und im ¹¹B-NMR-Spektrum ergeben sich keine Hinweise auf das Vorliegen von BN-Mehrfachbindungen vom Iminoborantyp.

Ähnlich wie die nach Gl. (1) eingesetzten Hydrazine lassen sich auch NH₂-funktionelle Hydrazone mit Lithiumorganylen metallieren und anschließend mit Difluorsupermesitylboran zu Borylhydrazonen umsetzen (Gl. (3)).



- 3a:** R₁ = R₂ = CH₂Me
3b: R₁ = R₂ = CHMe₂
3c: R₁ = Me, R₂ = CMe₃
3d: R₁ = R₂ = C₆H₅

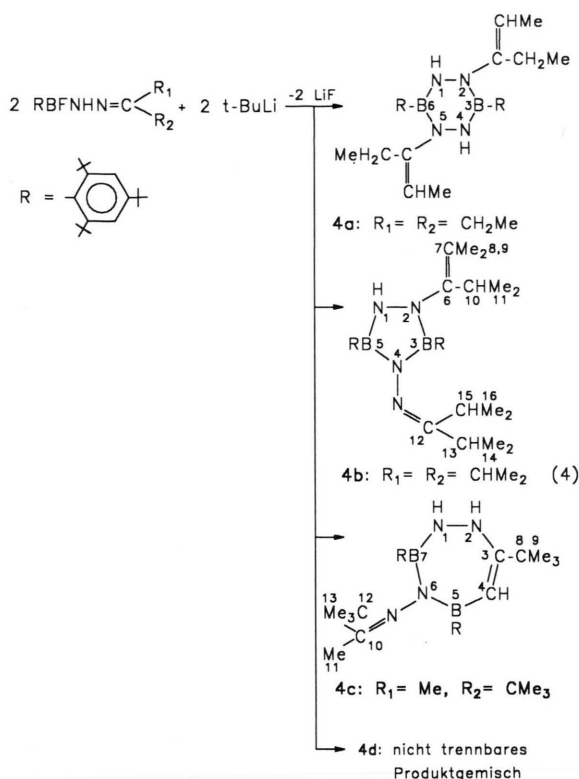
Die dabei erhaltenen Borylhydrazone **3a–d** sind im Vakuum unzersetzt als farblose (**3a–c**) bis gelbliche (**3d**) viskose Flüssigkeiten destillierbar und erstarren beim Abkühlen in der Vorlage zu Feststoffen. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Supermesitylsubstituenten bilden sich bei allen vier Verbindungen Rotationsbarrieren, so daß **3a–d** als Gemische von *cis/trans*-Isomeren erhalten werden.

Anders als die Hydrazinoborane **1a–c** und **2** lassen sich die Fluoroborylhydrazone mit *t*-Butyllithium problemlos dehydrohalogenieren, wobei allerdings nicht die erwarteten Iminoborane, sondern unterschiedliche Ringsysteme gebildet werden (Gl. (4)).

Als Alternative für die für **4a** vorgeschlagene Struktur eines 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diboracyclohexans wäre nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren auch ein Diazadiboretidin „**4a**“ denkbar. Die ¹¹B-NMR-Verschiebung von 31,5 ppm spricht allerdings für den Sechsring. Die Strukturen von **4b** und **4c** ergeben sich dagegen zweifelsfrei aufgrund aller erhaltenen NMR-Daten.

Spektroskopische Charakterisierung

Die Massenspektren der dargestellten Verbindungen zeigen bei Elektronenstoßionisation Mo-



lekülionen mit einer relativen Intensität zwischen 2 und 100% des Basispeaks.

Bei der Analyse der NMR-Spektren finden sich die ^{11}B -Verschiebungen der Hydrazinoborane **1a–c** mit 31,9–33,6 ppm im gleichen Bereich wie jene der analogen Aminoborane [1, 2]. Für das symmetrische Diborylhydrazin **2** und die Hydrazone **3a–d** fehlen Vergleichsdaten. In den NMR-Spektren der letzteren findet man alle erwarteten Signale doppelt, wobei jeweils eines mit verminderter Intensität auftritt. Als Erklärung vermuten wir Rotationshinderungen um die BN-Bindung infolge des sperrigen Supermesitylrestes, so daß es zur Bildung von *cis/trans*-Isomeren kommt. Versuche, diese Barriere durch Erhitzen auf 110 °C in d_8 -Toluol aufzuheben, schlugen allerdings fehl. Das jeweilige Verhältnis von *cis:trans* läßt sich am besten durch Integration der unterschiedlichen ^{19}F -Signale ermitteln. Die Struktur der unterschiedlichen Ringe **4a–c** wurde durch vollständige Analyse der ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{15}N -NMR-Spektren gesichert. Die für **4a** mögliche Alternative eines Diazadiboretidins schließen wir durch Vergleich mit ^{11}B -NMR-Literaturdaten aus. Diazadiboretidine mit Organylresten am Bor zeigen bei 40–50 ppm Resonanz [2, 8], während der Wert von 31,5 ppm gut zu den für 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diboracyclohexanen bekannten paßt [9].

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

- [1] G. Elter, M. Neuhaus, A. Meller, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.* **381**, 299 (1990).
- [2] M. Geschwentner, G. Elter, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1474 (1993).
- [3] H. Nöth, W. Regnet, *Adv. Chem. Ser.* **42**, 166 (1964).
- [4] W. Pieper, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **114**, 3801 (1981).
- [5] P. Kölle, Dissertation, München (1987).
- [6] M. Dumic, D. Koruncer, K. Kovacevic, L. Polak, D. Kolbach, in *Houben-Weyl*, Bd. E 14b, Teil 1, S. 434 ff., Stuttgart–New York (1990).
- [7] H. Nöth, W. Regnet, *Chem. Ber.* **102**, 2241 (1969).
- [8] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **119**, 900 (1986).
- [9] F. Kumpfmüller, D. Nölle, H. Nöth, H. Pommerning, R. Staudigl, *Chem. Ber.* **118**, 483 (1985).