Beiträge zur Chemie des Bors, 148 [1]

Diamidobor(1+)-Kationen aus Bis(amino)borhalogeniden durch Halogenid-Abspaltung

Contributions to the Chemistry of Boron, 148 [1]

Diamidobor(1+) Cations from Bis(amino)borhalogenides by Halide Abstraction

Heinrich Nöth*, Bernhard Rasthofer^a und Siegfried Weber^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **39b**, 1058–1068 (1984); eingegangen am 27. März 1984

Diethylamido-tetramethylpiperidino-boron(1+)-tetrahalometalate,
Bis(tetramethylpiperidino)boron(1+)-tetrahalometalate, ¹¹B NMR Spectra

Bis(amido)boron(1+) cations can be generated from bis(amino)-boron halides and an appropriate halide acceptor. The ease of formation of the diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boron-(1+) cation **5** from diethylamino-tetramethylpiperidino-boron halides has been studied and found to increase with decreasing strength of the boron halogen bond. In the case of bis(2.2.6.6-tetramethyl-piperidino)boron fluoride AlCl₃, BCl₃, BBr₃ and even BF₃ give access to salts of the bis(tetramethylpiperidino)boron-(1+) cation. The tetrabromoborate salt **7c** reacts with Ag-triflate to yield the corresponding tetratriflatoborate **7g**. Similarly, bis(tetramethylpiperidino)boron chloride **8**, obtained from the tetrachloroborate **7b** in boiling pyridine, readily gives bis(tetramethylpiperidino)boron(1+)-tetrachlorometalates. Bis(tetramethylpiperidino)boron(1+)-triflate is formed by reaction of **8** with AgOSO₂CF₃.

Einführung

Aluminium- und Galliumhalogenide addieren an Dimethylaminoborane R_{3-n}B(NMe₂)_n. Dabei entstehen einfache Koordinationsverbindungen [2–4]. Im Gegensatz dazu lösen diese Lewis-Säuren aus Bis-(dialkylamino)borchloriden oder -bromiden das Halogen als Halogenid ab; man erhält nach Gl. (1) Bis(dialkylamido)bor-(1+)-tetrahalometallate [5, 6]. Da in der Kälte selbst Bis(dimethylamino)borchlorid in CH₂Cl₂ mit AlCl₃ gemäß Gl. (1) reagiert, sind neben sterischen vor allem auch elektronische Faktoren für diese Kationen-Bildung verantwortlich.

Aus Gleichung (1) kann man ableiten, daß die Bildung des Allen-isosteren Diamidobor(1+)-Kations

von der Stärke des Halogenid-Akzeptors EX_n und von der Stärke der BX-Bindung abhängig sein sollte. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Konzept (vgl. auch [5]) überprüft.

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-Salze

Da die Umsetzung von Diethylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidinoborbromid mit AlBr₃ in CH₂Cl₂ glatt zum entsprechenden Tetrabromoaluminat führt [5], wählten wir Diethylamino-tetramethylpiperidinobor-halogenide als Modellsystem für unsere Untersuchungen. Diese Bis(amino)borane sind nach der Reaktionsfolge (2) mit Ausnahme von **4** in guten Ausbeuten zugänglich.

¹¹B-NMR-spektroskopisch läßt sich bei der Umsetzung des Fluoroborans **1** mit SbF₅ bzw. BF₃ keine Salzbildung zu **5** nachweisen, denn in den ¹¹B-NMR-Spektren fehlt das für **5**-Kation typische Signal bei 36±2 ppm. Vielmehr legt ein breites Signal bei 23–27 ppm Substituentenaustausch unter BN-Spaltung nahe. Es ließen sich jedoch keine definierten Produkte isolieren.

Das Chlorid **2** reagiert in CH₂Cl₂ nicht mit LiCl, BeCl₂, HgCl₂, CH₃HgCl, Hg(C≡CCH₃)₂, SnCl₂,

^a Teil der Diplomarbeit B. Rasthofer, Universität München, 1981;

^b Teil der Dissertation S. Weber, Universität München, 1984.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Nöth.
0340–5087/84/0800–1058/\$ 01.00/0

X	F	Cl	Br	I
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>

	E	X		E	X
5a	Al	Cl	5e	Ta	Br
5b	Ta	Cl	5f	B	I
5c	Ga	Cl	5g	Al	I
5d	Ga	Br

ZnCl₂, PtCl₂, PtCl₂·2C₆H₅CN, (C₆H₅)₃PAuCl oder InCl₃. Au₂Cl₆ führt zu einem unlöslichen Produkt, dessen Zusammensetzung aber uneinheitlich ist. Die Schwerlöslichkeit des Halogenid-Akzeptors in CH₂Cl₂ stellt jedoch keinen Hinderungsgrund für eine Reaktion nach Gl. (3) dar, da sich schwerlösliches AlCl₃ bzw. TaCl₅ glatt zu den Chlorometallaten **5a** bzw. **5b** umsetzen. Mit GaCl₃ entsteht problemlos **5c**.

2 reagiert schon in der Kälte mit SbCl₅ oder TiCl₄. Es bilden sich in Pentan schwerlösliche Produkte, deren Zusammensetzung bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

BCl₃ setzt sich mit **2** ebenfalls um, wobei die NMR-Daten – ¹¹B-NMR-Signal für BCl₄[–], Vereinfachung des ¹H-NMR-Spektrums – ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht (4) nahelegen. Analog verhält sich sowohl in der Kälte als auch bei Raumtemperatur ein Gemisch von **3** mit BBr₃. Nur mit GaBr₃ und TaBr₅ fand eine Umsetzung in Analogie zu Gl. (3) zu den thermisch stabilen Bromometallaten **5d** und **5e** statt [7]. Keine Umsetzung – auch im Sinne eines Halogenaustauschs – beobachteten wir bei Raumtemperatur bei Umsetzungen von **3** mit BeCl₂, InCl₃ und (CH₃)₂SnBr₂. Zum Halogenaustausch kam es aber mit SnCl₄, während mit SnBr₄ wieder ein Gleichgewicht vom Typ (4) vorzuliegen scheint.

Im Gegensatz zur Einwirkung von **2** auf BCl₃ bzw. von **3** auf BBr₃ reagiert **4** mit BI₃ glatt zum stabilen

Tetraiodoborat **5f**. AlI₃ liefert erwartungsgemäß **5g**. BI₃ vermag auch aus **2** Chlorid abzulösen: in Lösung sind dann die Ionen BI₄[–] sowie BCl₃[–] nachweisbar.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit geeigneten Halogenid-Akzeptoren und mit abnehmender Stärke der Bor-Halogen-Bindung die Ablösung des Halogens als Halogenid zunehmend leichter erfolgt. Allerdings sind stets starke Halogenid-Akzeptoren erforderlich. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß der Halogenid-Austausch von Bis(amino)borhalogeniden mit Borhalogeniden [8] über ionische Zwischenstufen verläuft, die im Falle der Umsetzungen mit BI₃ letztlich zum Tetraiodoborat **5g** führen.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)bor(1+)-Salze

Im Vergleich mit dem Diethylamino-tetramethylpiperidino-bor(1+)-Kation sollte ein Bis(tetramethylpiperidino)bor(1+)-Kation wegen der sterisch besseren Abschirmung seines Bor-Atoms nucleophil schwerer angreifbar sein. Daher war zu erwarten, daß die Bildung dieses Kations nach Gl. (6) auch bei solchen Systemen noch möglich sein sollte, deren Kationen gemäß Gl. (4) nicht beobachtbar sind.

Konnte man nach Gl. (2) noch alle Diethylamino-tetramethylpiperidinoborhalogenide gewinnen, so gelang in der Reihe der Bis(tetramethylpiperidino)-borhalogenide nur die Darstellung des Fluorids **6** nach Gl. (5).

Obwohl in **6** die thermodynamisch begünstigte BF-Bindung vorliegt, setzt sich dieses Fluorid mit BF₃ glatt zum Tetrafluoroborat **7a** um. Mit überschüssigem BCl₃ bzw. BBr₃ entstehen nach Gl. (6) das Tetrachloroborat **7b** bzw. das Tetrabromoborat **7c** als bei Raumtemperatur stabile Salze. Die hohe Bildungstendenz des Bis(amido)bor(1+)-Kations **7** wird dadurch besonders eindrucksvoll unter Beweis gestellt. Wichtig für die Umsetzungen nach Gl. (6) ist ferner, daß die ursprünglich in **6** vorliegende BF-Bindung in neue BF-Bindungen übergeht und damit von dieser Seite aus das Reaktionsgeschehen thermodynamisch als weitgehend neutral anzusehen ist. Die anfallenden gemischten Borfluoridhalogenide disproportionieren rasch [9].

Nach NMR-spektroskopischen Befunden reagiert **6** mit SbF₅ in CH₂Cl₂ zum Hexafluoroantimonat, das jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil ist [10]. Stabile Salze, nämlich die Tetrachloroaluminate und

-gallate **7d** und **7e** erhält man aus **6** mit AlCl₃ und GaCl₃ gemäß Gl. (7).

Die Abtrennung der Salzlösungen von den gelartig anfallenden Al- und Ga-Fluoriden ist schwierig und mindert Ausbeute und Reinheit dieser Salze. Sie entstehen jedoch quantitativ nach (8), desgleichen auch das Tetrachloroborat **7b** bei der Einwirkung von BCl₃, AlCl₃ bzw. GaCl₃ auf Bis(tetramethylpiperidino)borchlorid **8** (s. w. u.) in CH₂Cl₂ unter -20 °C.

8 bietet besser als **6** die Möglichkeit, Salze des Bis(tetramethylpiperidino)bor(1+)-Kations durch Metathese darzustellen, und zwar dann, wenn wenig nucleophile Gegenionen vorliegen. Dementsprechend liefert **8** mit Silbertriflat glatt das Triflat **7f**. Daß das Triflat-Anion nicht am Bor-Atom des Kations **7** angreift, geht auch aus der Umsetzung Gl. (10) hervor, bei der das Tetrabromoborat in das Tetrakis(triflato)borat-Salz **7g** übergeht.

Einige Reaktionen des Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)bor(1+)-tetrachloroborats

7f belegt, daß das Triflat-Ion nicht am Bor-Atom des **7**-Kations angreifen kann. Grund dafür könnte sowohl seine geringe Nucleophilie als auch sein Raumbedarf sein. Wenn sterische Gründe maßgebend sein sollten, dann müßten Nucleophile mit einem kleineren Raumanspruch zum entsprechenden Bis(tetramethylpiperidino)boran führen. In CH_2Cl_2 reagiert Tetraethylammoniumfluorid mit **7b** glatt zum Fluorboran **6**. Tetraethylammoniumchlorid setzt sich mit dem Tetrabromoborat **7c** nicht zum Aminoborchlorid **8**, sondern zum Tetrachloroborat **7b** um. Tetrabutylammoniumbromid reagiert mit **7c** nicht zu $(\text{tmp})_2\text{BBr}$, d. h. das Bor-Atom im Kation **7** wird nur von F^- , nicht jedoch von Cl^- und Br^- angegriffen. Im Gegensatz dazu erfolgt jedoch der Chlorid-Angriff auf das Kation in **7b**, wenn man das Tetrachloroborat in Pyridin erhitzt [11]. Die zu (11) analoge Reaktion gelingt mit dem Tetrabromoborat **7c** nicht. Man kann daraus ableiten, daß Bis(tetramethylpiperidino)borbromid mutmaßlich nur in Form seines Isomeren, des Salzes Bis(tetramethylpiperidino)bor(1+)-bromid existiert. Gleiches trifft wohl auch für das Iodid zu.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Kationenbildung aus den Bis(amino)borhalogeniden läßt sich NMR- und IR-spektroskopisch gut

verfolgen, da damit charakteristische Veränderungen verbunden sind. Tab. I und II enthalten die kernresonanzspektroskopischen Daten.

Man sieht, daß die beiden untersuchten Kationen durch ein breites Signal im $\delta^{11}\text{B}$ -Bereich von 35–38,6 ppm charakterisiert werden, dessen Lage nur wenig vom Gegen-Ion abhängig ist. Am stärksten wirken sich die relativ leicht polarisierbaren Ionen Tetraiodoborat und -aluminat aus. In allen Fällen wandert das ^{11}B -NMR-Signal relativ zum Ausgangsboran zu höherer Frequenz, wobei der stärkste Abschirmungsverlust bei den Fluoriden zu verzeichnen ist. Daß trotz der positiven Ladung das Bor in den Kationen relativ gut abgeschirmt bleibt, führen wir auf starke BN- π -Rückbindungen zurück, durch die die Gesamtelektronendichte am Bor im Vergleich mit den Bis(amino)boranen nur relativ wenig abnimmt. Darauf weisen auch MO-Rechnungen hin [5]. Charakteristisch ist ferner die erhebliche Linienbreite der ^{11}B -NMR-Signale, die etwas von der Konzentration und dem Gegen-Ion beeinflusst wird. Die ^{11}B -NMR-Signale der Tetrahaloborate [12] und die ^{27}Al -NMR-Signale der Tetrahaloaluminat zeigen mit ihrer sehr geringen Linienbreite [13] darauf hin, daß in CH_2Cl_2 -Lösung keine oder nur eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen Kation und Anion vorliegt.

Die Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bereiten keine Zuordnungsprobleme. Die Signale der Methylengruppen des Tetramethylpiperidino-Restes

Tab. I. Kernresonanzspektroskopische Daten der Diethylamino-halogen-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-borane und der Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-Salze (Lösungsmittel: CH_2Cl_2).

tmp	$\delta^{11}\text{B}$ (h (1/2) in Hz)	$\delta^{27}\text{Al}$ ppm	$\delta^1\text{H}$ ppm H8/9	H2, 3, 4	H6/7	H10/11
tmp-B-N(C ₂ H ₅) ₂	25,9(201)		3,22 (q)	1,45 (M)	1,24	1,11 (t)
tmp-B-F						
tmp-B-N(C ₂ H ₅) ₂	31,0(189)		3,48 (q)	1,46 (M)	1,35	1,15 (t)
tmp-B-Cl			3,36 (q)		1,17	
tmp-B-N(C ₂ H ₅) ₂	29,9(164)		3,47 („q“)	1,47 (M)	1,40	1,19 (t)
tmp-B-Br					1,21	1,17 (t)
tmp-B-N(C ₂ H ₅) ₂	26,0(214)		3,53 (q)	1,47 (M)	1,35	1,20 (t)
tmp-B-I						
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]AlCl ₄	35,7(404)	102,8	3,47	1,76 (M)	1,58	1,48
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]GaCl ₄	37,3(284)		3,47	1,75 (M)	1,57	1,47
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]TaCl ₆	35,7(370)		3,48	1,75 (M)	1,57	1,48
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]GaBr ₄	36,1(328)		3,49	1,77 (M)	1,59	1,50
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]TaBr ₆	35,4(328)		3,50	1,77 (M)	1,58	1,50
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]BI ₄	37,7(450) – 127,1		3,50	1,67 (M)	1,53	1,45
tmpBN(C ₂ H ₅) ₂]AlI ₄	38,6(946)	– 23,2	3,46	1,72 (M)	1,54	1,45

t = Triplett, q = Quartett, M = Multiplett, breit.

Tab. II. Kernresonanzspektroskopische Daten der Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-halogenborane und der Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)bor(1+)-Salze sowie einiger Vergleichsverbindungen (Lösungsmittel (LM): 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3 , 3 = CH_2Cl_2).

	$\delta^{11}\text{B}$	B 1	B 2	LM	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$						
		B 1	B 2	LM	H2,3,4	H6,7	LM	C 1,5	C 2,4	C 6,7	C 3	LM
		h _{1/2}	h _{1/2}									
tmp-B-tmp ⁺ BF ₄ [–]	7a	35,0 (315)	0,9	(25) 3	1,67	1,53	3	58,4	37,6	31,0	16,5	3
tmp-B-tmp ⁺ BCl ₄ [–]	7b	35,8 (375)	7,2	(19) 3	1,68	1,53	3	58,1	37,4	31,1	16,5	3
tmp-B-tmp ⁺ BBr ₄ [–]	7c	35,4 (300)	– 25,1	(15) 3	1,69	1,57	3	58,2	37,4	31,1	16,4	3
tmp-B-tmp ⁺ B(OSO ₂ CF ₃) ₄ [–]	7g	36,0 (328)	– 3,1	(13) 3	1,69	1,54	3	58,3	37,4	30,9	16,2	2
tmp-B-tmp ⁺ AlCl ₄ [–]	7d	35,9 (350)	– ^a	2	1,69	1,55	3	58,0	37,2	31,0	16,1	2
tmp-B-tmp ⁺ GaCl ₄ [–]	7e	36,0 (355)	– ^b	2	1,68	1,54	3	58,1	37,3	31,1	16,2	2
tmp-B-tmp ⁺ OSO ₂ CF ₃ [–]	7f	36,1 (370)	–	2	1,66	1,52	3	58,0	37,2	30,8	16,1	2
tmpH ₂ ⁺ Cl [–]		–	–		1,77	1,59		58,5	35,5	27,9	16,6	1
tmpH		–	–		1,37	1,07	3	49,5	38,6	32,0	18,7	1
tmp ₂ BF	6	25,5 (290)	–	1	1,63	1,39 ^c	1	53,0	39,5	32,5 ^d	17,8	1
tmp ₂ BCl	8	32,1 (183)	–	1	1,43	1,51	1	54,9	40,4	32,8	17,9	1

^a $\delta^{27}\text{Al}$ = 102,8 (13 Hz); ^b $\delta^{71}\text{Ga}$ = 249 (1600 Hz); ^c $^5J(^{19}\text{F}^1\text{H})$ = 1,2 Hz; ^d $^4J(^{19}\text{F}^{13}\text{C})$ = 3,4 Hz.

treten in den ^1H -NMR-Spektren als breite, wenig aufgelöste Multipletts auf, während das ^{13}C -NMR-Spektrum die C3- und C2,4-Positionen klar unterscheidet.

Bei Raumtemperatur zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3** gehinderte Rotation um die BN-Bindungen an, erkennbar an der Aufspaltung der Signale für die CH_2 -Wasserstoffatome der Ethyl-

Gruppen und der CH_3 -Gruppen des Tetramethylpiperidino-Restes. Im Falle von **3** beobachtet man sogar noch zwei nichtäquivalente CH_3 -Gruppen der Ethyl-Reste. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Diethylamino-Gruppe mit der N_2BX -Molekül-Ebene (weitgehend) koplanar ist, während die Tetramethylpiperidino-Gruppe dazu senkrecht steht. Beide Amino-Gruppen können aus sterischen Gründen nicht koplanar angeordnet vorliegen. Da im Fluorid **1** im ^1H -NMR-Spektrum keine Signalaufspaltung bei Raumtemperatur erkennbar ist, scheint hier die Rotationsbarriere wesentlich niedriger als bei **2** und **3** zu sein. ^{13}C -NMR-Spektren sprechen bei Aminoborane auf Rotationsbehinderung empfindlicher an als ^1H -NMR-Spektren [14].

Die Kationen-Bildung ist mit Tieffeldverschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale relativ zum Amino-Edukt verbunden. Diese Veränderung ist aufgrund der starken $\text{BN}-\pi$ -Wechselwirkung im Kumulen-System des Bis(amido)bor-Kations und der positiven Gesamtladung zu erwarten.

Charakteristisch für Bis(amido)bor-Kationen ist im IR-Spektrum der Bereich $1800-1900\text{ cm}^{-1}$, der bei den Bis(amino)borhalogeniden keine Banden aufweist. Statt zwei Banden ($\nu_{\text{as}}^{10}\text{BN}_2$, $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BN}_2$) beobachtet man bei den Kationen jedoch stets drei Banden [15]. Der Grund für dieses Phänomen ist noch unklar, zumal die bei größten Wellenlängen liegende Bande meist noch eine Feinstruktur aufweist.

Diskussion

Die vorliegende Untersuchung bestätigt das eingangs diskutierte Konzept, daß die Tendenz zur Bildung von Bis(amino)bor(1+)-Kationen aus Bis(amino)borhalogeniden von der Stärke der Bor-Halogen-Bindung einerseits und der Halogenid-Akzeptorstärke

der Lewis-Säure andererseits abhängig ist. Ferner wird die Kationen-Bildung begünstigt, wenn das Edukt sterisch stark belastet ist. Dies gilt z. B. für die Bis(tetramethylpiperidino)borhalogenide **6** und **8**. Aus diesem Grunde liegt **7f** als Salz und nicht als Bis(amino)triflatoboran vor. Man darf daher im Bereich sterisch anspruchsvoller Bis(amino)borane Kovalenz-Ionen-Isomerie erwarten, die bei den Tetramethylpiperidinobordihalogeniden nun mit der Isolierung der Bis(tetramethylpiperidino)bor(1+)-tetrahaloborate in Analogie zu Phosphorpentachlorid/Tetrachlorophosphonium-hexachlorophosphat aufgezeigt ist. Eine Umwandlung einer der beiden Isomeren in das andere ist uns bisher nicht gelungen; dies legt eine beachtliche kinetische Hemmung der Isomerisierung nahe, die aufgrund der Sperrigkeit der Tetramethylpiperidino-Gruppe verständlich ist, da die zu durchlaufenden Zwischenstufen aus sterischen Gründen nicht begünstigt werden.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in einer Reinst-Stickstoff-Atmosphäre. Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Lösungsmittel wurden nach konventionellen Methoden entwässert und unter N_2 aufbewahrt.

Die verwendeten wasserfreien Halogenide wurden entweder aus den Elementen oder durch Transhalogenierung mit BX_3 synthetisiert und durch Destillation oder Sublimation gereinigt, oder bei käuflichen Präparaten durch Sublimation von Verunreinigungen befreit. Nach Literaturvorschriften erhielten wir folgende Verbindungen: $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ [16], Et_2NBCl_2 [17], Et_2NBBr_2 [18], BI_3 [19], Et_2NBI_2 [20].

Kernresonanzspektren: Jeol FX 90 (^1H , ^{11}B , ^{13}C); Bruker WP 200 (^{13}C , ^{11}B , ^{27}Al); positives Vorzeichen bei höherer Frequenz als der Frequenz des Standards. Standards: $i\text{TMS}$ (^1H , ^{13}C); eBF_3OEt_2 (^{11}B),

1 M eAl(OH)₂³⁺ (²⁷Al). IR-Spektren: Perkin-Elmer 326, Nujol- und Hostafon-Mull für feste Substanzen, sonst Film. Massenspektren: Varian CH7. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts ausgeführt.

Diethylamino-fluor-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boran (1)

0,18 mol tmpH (25,2 g) wurden unter kräftigem Rühren mit 111,6 ml einer 1,57 M LiBu-Lösung in Hexan umgesetzt und die Suspension 5 h unter Rückfluß gehalten. Zu dieser Suspension tropfte man langsam eine Lösung von 21,6 g dimerem Et₂NBF₂ (179 mmol) in 50 ml Diethylether. Die exotherme Reaktion führte zu einem flüssigen Zweiphasensystem, das 15 h unter Rückfluß gehalten wurde. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel gingen bei einer Kurzwegdestillation im Vak. (130 °C Ölbadtemperatur/10⁻¹ Torr) 40 ml einer hellgelben Flüssigkeit über, die bei der Redestillation 26,5 g **1** (61,4%), Sdp. 65 °C/0,2 Torr, als hellgelbe Flüssigkeit lieferte.

C₁₃H₂₈BFN₂ (242,2)

Ber. C 64,47 H 11,65 N 11,57,

Gef. C 63,17 H 11,08 N 12,04.

Molmasse (massenspekt.):

m/e: 241 242 243 244,

rel. lut. Ber.: 23,5 100 15,4 0,8

Gef.: 28,7 100 17,3 1,1.

Massenspektrum (¹¹B, ¹²C); *m/e* (rel. Intensität in %): M⁺ 242(4); (M-CH₃)⁺ 227(100); (M-NEt₂)⁺ 171(17,3), 159(16), 143(12), 126(6), 109(12); Et₂NBF⁺ 102(2,3), 70(3), 69(18,7), 42(2,3), 41(7,3), 58(4).

Chloro-diethylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boran (2)

Darstellung nach Lit. [5] aus Litmp und Et₂NBCl₂ (je 190 mmol) in insgesamt 180 ml Hexan. 6 h Kochen unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem lieferte die fraktionierende Destillation mit einer 30 cm Silbermantelkolonne 37,9 g **2** (75,6%), Sdp. 68 °C/10⁻² Torr; δ¹¹B 31,0 ppm.

Bromo-diethylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boran (3)

Zu einer Suspension von 0,23 mol Litmp in 150 ml Hexan (s. **1**) wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 55 g Et₂NBBR₂ (0,23 mol) in 60 ml Hexan getropft. Die Umsetzung erfolgte fast ohne Wärmeentwicklung. Nach 12-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde das Unlösliche abgetrennt. Die destillati-

ve Aufarbeitung des Filtrats lieferte 47,5 g **3** (69,3%) vom Sdp. 113 °C/1 Torr als farbloses, viskoses Öl. δ¹¹B 29,0 ppm (Lit. 30,4 ppm [5]).

Diethylamino-iodo-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boran (4)

Wie vorstehend fügte man unter Rühren zu einer Suspension von 47 mmol Litmp in Hexan 15,8 g Et₂NBI₂ (47 mmol), gelöst in 20 ml Hexan, hinzu. Nach 20-stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 8,5 g Unlösliches abfiltriert. Die fraktionierende Destillation lieferte beim Sdp. 104 °C/3 · 10⁻² Torr 3,57 g **4** (21,7%). Als erste Fraktion gingen bei 80 °C/4 Torr 6,7 g Et₂NBI₂ (39,2%) über.

C₁₃H₂₈BIN₂ (350,1)

Ber. C 44,60 H 8,06 I 36,25 N 8,00,

Gef. C 46,52 H 7,95 I 35,67 N 8,10.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Umsetzung von 1–4 mit Halogenid-Akzeptoren: Ange-nähert äquivalente Mengen Aminoboran tmp(Et₂N)BX und Halogenid-Akzeptor wurden im NMR-Röhrchen in Gegenwart von CH₂Cl₂ bei -40 °C gemischt und danach bei dieser sowie steigender Temperatur ¹¹B-NMR-Spektren registriert. Wurde in 2–3 h keine Reaktion beobachtet, dann ließ man in 2–4-mol-Ansätzen die Komponenten unter Rühren bis zu 5 Tagen aufeinander einwirken. Auch unter diesen Bedingungen fanden mit den auf S. 1058 erwähnten Halogeniden keine Umsetzungen statt.

Umsetzung von tmp(Et₂N)BCl (2) mit SnCl₄

Bei Zugabe von 0,54 g **2** (2,1 mmol) zu einer Lösung von 0,29 g SnCl₄ (1,1 mmol) in 1 ml CH₂Cl₂ bei -78 °C entstand eine gelbe Lösung. Das ¹¹B-NMR-Signal zeigte danach kaum eine Veränderung (δ¹¹B 31,0) im Vergleich mit **2**, jedoch vereinfachte sich das ¹H-NMR-Spektrum (z. B. ¹H 3,38 (Quartett); 1,43 (s), 1,23 (s), 1,12 (Trip.); Zuordnung C8/9, C2–4, C6/7, C10/11 (siehe Tab. I)). Dies legt raschen Halogenid-Austausch über die Stufe tmpBNEt₂⁺ nahe. Die Bildung von (tmpBNEt₂)₂SnCl₆ ließ sich nicht beobachten.

Umsetzung von tmp(Et₂N)BCl mit BCl₃

Bei -60 °C wurden zu 1,57 g BCl₃ (13,4 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ 3,47 g **2** (13,4 mmol) unter Rühren getropft. Nach dem Auftauen und erneutem Abkühlen fiel ein farbloses Produkt vom Schmp. 20 °C an, das bei -40 °C i. Vak. (10⁻¹ Torr) von Flüchtigen befreit wurde. Nach Lösen in CH₂Cl₂ zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum ein breites, intensives Signal bei

31 ppm und einer geringeren Intensität (61:1) bei ~ 7 ppm (BCl_4^-). ^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 3,43$ und $3,30$ (Quart., C8/9); $1,37$ (breit, C2–4); $1,27$ (s, C6), $1,08$ (s, C7), $1,08$ (Tripl., C10/11). Die NMR-Daten legen Austausch nahe.

Umsetzung von $\text{tmp}(\text{Et}_2\text{N})\text{BCl}$ mit BI_3

Zur Reaktion kamen $0,24$ g **2** ($0,94$ mmol) mit $0,38$ g BI_3 ($0,97$ mmol) in 1 ml CH_2Cl_2 . Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte danach folgende Signale: $\delta = 127,4$ (BI_4^-); $-80,1$ (BCl_3^-), $42,8$ und $29,9$ (sehr breit und ineinander übergehend). ^1H -NMR: $\delta = 3,48$ (Quar., C8/9); $1,66$ (C2–4); $1,48$ (s, C6/7); $1,40$ (Tripl., C10/11). Die ^1H -NMR-Daten entsprechen weitgehend dem Ion tmpBNet_2^+ ($\delta^1\text{H}$: $3,50$; $1,77$; $1,58$; $1,50$).

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-tetrachloroaluminat (**5a**)

Zu $4,2$ ml **2** (15 mmol) in 8 ml CH_2Cl_2 fügte man unter Rühren bei -50°C $2,0$ g AlCl_3 (15 mmol). Es entstand eine gelbe Lösung, aus der bei -75°C $3,16$ g **5a** (54%) im Laufe einiger Stunden auskristallisierten. Nach Abfiltrieren wurde **5a** mit 3 ml kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. $\sim 58^\circ\text{C}$. **5a** zersetzte sich bei Raumtemperatur langsam zu einem Öl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{AlBCl}_4\text{N}_2$ ($392,0$)

Ber.	C 39,83	H 7,20	N 7,15	Cl 36,18,
Gef.	C 39,00	H 6,78	N 7,07	Cl 35,25.

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-hexachlorotantalat (**5b**)

$1,85$ g TaCl_5 wurden bei -78°C zur Lösung von $1,29$ g **2** (5 mmol) in 6 ml CH_2Cl_2 hinzugefügt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur lag eine hellorange gefärbte Lösung vor, wobei sich fast alles TaCl_5 gelöst hatte. Nach Filtration wurde die Lösung auf -78°C gekühlt. Dabei fielen $1,94$ g **5b** (63%) aus, die mit 1 ml kaltem CH_2Cl_2 gewaschen wurden. Schmp. $102\text{--}107^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BCl}_6\text{N}_2\text{Ta}$ ($616,9$)

Ber.	C 25,31	H 4,58	N 4,54,
Gef.	C 24,54	H 4,75	N 4,38.

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-tetrachlorogallat (**5c**)

Umsetzung und Aufarbeitung von $2,59$ g **2** (10 mmol) mit $1,75$ g GaCl_3 (10 mmol) in CH_2Cl_2 wie vorstehend. $2,13$ g **5c** (49%), farbloses kristalli-

nes **5b**, Schmp. 35°C . Bei Raumtemperatur zersetzte sich **5c** zu einem Öl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BCl}_4\text{GaN}_2$ ($433,7$)

Ber.	C 36,00	H 6,51	N 6,46	Cl 32,69,
Gef.	C 36,46	H 6,70	N 6,32	Cl 31,97.

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-tetrabromogallat (**5d**)

Eine Lösung von $2,21$ g GaBr_3 ($7,14$ mmol) in 3 ml CH_2Cl_2 wurde auf -70°C abgekühlt, unter Rühren mit $2,17$ g **3** ($7,14$ mmol) in 4 ml CH_2Cl_2 versetzt. Das ausgefallene GaBr_3 ging erst beim Erwärmen auf -30°C wieder vollständig in Lösung. Beim erneuten Abkühlen auf -78°C fielen $2,11$ g **5d** (48%) in farblosen Kristallen aus. Sie wurden abfiltriert und im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit: Schmp. $\sim 140^\circ\text{C}$. Die Verbindung wird bei Raumtemperatur klebrig.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BBr}_4\text{GaN}_2$ ($612,5$)

Ber.	C 25,49	H 4,61	N 4,57	Br 52,18,
Gef.	C 25,31	H 4,38	N 4,41	Br 51,13.

Diethylamino-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-hexabromotantalat (**5e**)

$1,96$ g **3** ($6,5$ mmol) wurden mit $3,76$ g feinpulverisiertem TaBr_5 ($6,5$ mmol) in 7 ml CH_2Cl_2 unter Rühren umgesetzt. Nach 1 Tag lag noch keine klare Lösung vor; die Menge des Bodenkörpers hatte aber deutlich abgenommen. Nach Abfritzen des Unlöslichen und Einengen des Filtrats im Vakuum bis zur Trockene zeigten beide Produkte den gleichen Schmelzpunkt ($147\text{--}151^\circ\text{C}$) sowie gleiche ^1H -NMR-Spektren. Umlösen der Produkte aus 4 ml CH_2Cl_2 lieferten $4,36$ g **5e** (76%) vom Schmp. $149\text{--}151^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BBr}_6\text{N}_2\text{Ta}$ ($883,6$)

Ber.	C 17,67	H 3,19	N 3,17,
Gef.	C 17,25	H 3,19	N 3,00.

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-tetraiodoborat (**5f**)

Zu einer Lösung von 160 mg **4** ($0,47$ mmol) in 2 ml CH_2Cl_2 fügte man bei -65°C 180 mg BI_3 ($0,47$ mmol) hinzu. Es entstand eine klare, gelbe Lösung, die ^{11}B -NMR-Signale bei $37,7$ und -47 sowie $-127,1$ ppm aufwies. Da neben BI_4^- auch Cl_2BI_2^- nachweisbar war (wahrscheinlich durch I/Cl-Austausch mit dem Lösungsmittel entstanden), wurde das Festprodukt, das beim Entfernen des CH_2Cl_2 verblieb, nicht analytisch charakterisiert.

Diethylamido-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-bor(1+)-tetraiodoaluminat (5g)

Die Umsetzung von 170 mg **4** (0,48 mmol) in 15 ml CH₂Cl₂ bei –65 °C mit 200 mg AlI₃ (0,50 mmol) lieferte eine klare Lösung. NMR-Spektren zeigen die ausschließliche Bildung von **5g** an. $\delta^{11}\text{B}$ 38,6 ppm, $\delta^{27}\text{Al}$ –23,2 ppm (Lit. [21] –27 ppm). **5g** wurde nur in Lösung charakterisiert.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borfluorid (6)

Zu einer Suspension von 200 mmol Li-tetramethylpiperidid in Hexan tropfte man bei –40 °C unter kräftigem Rühren 42,4 g (300 mmol) BF₃·OEt₂ in 1 h hinzu. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde nach einer weiteren Stunde das Unlösliche (LiBF₄, $\delta^{11}\text{B}$ –1,3 ppm in H₂O) abgetrennt und vom Filtrat Hexan und Ether im Vakuum entfernt. Bei der Destillation des Rückstands gingen beim Sdp. 103 °C/10^{–3} Torr 25,5 g **6** (82%) als ölige Flüssigkeit über, $\delta^{11}\text{B}$ 25,5 ppm.

C₁₈H₃₆BFN₂ (310,3)

Ber. C 69,67 H 11,69 N 9,03,

Gef. C 70,29 H 11,34 N 9,15.

Molmasse: Gef. 310 (massenspektrom.).

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borchlorid (8)

Zu einer Lösung von 23,9 g **6** (77,1 mmol) in 80 ml CH₂Cl₂ wurden bei –40 °C unter Rühren 27,1 g BCl₃ (117 mmol) kondensiert. Dieses Reaktionsgemisch hielt man bei Raumtemperatur 3 h unter Verwendung eines Trockeneiskühlers unter Rückfluß. Anschließend engte man im Vakuum zur Trockene ein. Das danach vorliegende **7b** wurde in 100 ml Pyridin gelöst und die Lösung 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Pyridins im Vakuum lag ein zäher, dunkelbrauner Rückstand vor, der nach Versetzen mit 100 ml Hexan 1 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Danach ließ sich Cl₃BNC₅H₅, $\delta^{11}\text{B}$ (CH₂Cl₂ = 8,3 ppm) abfiltrieren. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats brachte 8,9 g **8** (35%) vom Sdp. 132 °C/10^{–3} Torr. **8** ist eine gelbe, zähe Flüssigkeit, die langsam erstarrt: Schmp. 49–50 °C, $\delta^{11}\text{B}$ 32,2 ppm.

C₁₈H₃₆BClN₂ (326,8)

Ber. C 66,16 H 11,10 N 8,57 Cl 10,85,

Gef. C 64,01 H 9,46 N 8,81 Cl 11,15.

Molmasse: Gef. 326 (¹¹B, ³⁵Cl) massenspektrom.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-hexafluoroantimonat

Zu 0,69 g (3,18 mmol) SbF₅ in 10 ml CH₂Cl₂ wurden bei –78 °C unter Rühren 0,99 g (3,18 mmol) **6** in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach Einengen der Lösung bei –30 °C und Aufbewahren bei –78 °C schieden sich in 15 h farblose Kristalle ab; die überstehende Lösung wurde abpipettiert und die Kristalle im ÖV getrocknet; $\delta^{11}\text{B}$ (CH₂Cl₂) = 37,6 ppm. Das Produkt zersetzte sich bei Raumtemperatur zu einer braunen, öligen Masse.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-tetrafluoroborat (7a)

Zu 3,10 g (10 mmol) **6** in 15 ml Hexan wurde bei –78 °C ein Überschuß an BF₃ eingeleitet, wobei ein voluminöser, farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde abgefrittet und das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,44 g (91%) **7a**; farbloses, sehr hydrolyseempfindliches Pulver; $\delta^{11}\text{B}$ (CH₂Cl₂) = 35,0 und 0,9 ppm; Zersp. 73–75 °C. Die Verbindung raucht an Luft. Trotz NMR-spektroskopischer Reinheit von **7a** wurden nur unbefriedigende Elementaranalysen erhalten.

C₁₈H₃₆B₂F₄N₂ (378,1)

Ber. C 57,18 H 9,60 N 7,41,

Gef. C 50,28 H 8,64 N 6,68.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-tetrachloroborat (7b)

a) Zu 7,53 g (24,3 mmol) **6** in 15 ml CH₂Cl₂ wurden bei –40 °C unter Rühren 12,14 g (103,6 mmol) BCl₃ einkondensiert. Nach 3 h Rühren wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dann das Lösungsmittel, die entstandenen Halogenborane BCl_{3–n}F_n und das überschüssige BCl₃ im Vakuum abgezogen. Man erhielt 9,80 g (91%) **7b** als leicht bräunlich gefärbten Feststoff; Schmp. 111–115 °C.

b) Zu 1,49 g (4,56 mmol) **8** in 15 ml CH₂Cl₂ wurden bei –40 °C unter Rühren 0,68 g (0,50 ml; 5,8 mmol) BCl₃ einkondensiert. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel und überschüssiges BCl₃ im Vakuum abgezogen. Es fielen 1,78 g (88%) hellbeiges, festes **7b** an. Schmp. 111–115 °C.

C₁₈H₃₆B₂Cl₄N₂ (443,9)

Ber. C 48,70 H 8,17 N 6,31 Cl 31,94,

Gef. C 48,93 H 8,46 N 6,24 Cl 31,99.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-tetrabromoborat (7c)

Zu 6,2 g (20 mmol) **1** in CH_2Cl_2 wurden bei -35°C unter Rühren 15,04 g (5,6 ml; 60 mmol) BBr_3 in CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 1 h Rühren wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, danach das Lösungsmittel, überschüssiges BBr_3 und die gemischten Halogenborane $\text{BBr}_{3-n}\text{F}_n$ im Vakuum entfernt. Man erhielt 11,8 g (95%) **7c** als hellbraunen Festkörper; Zersp. $195-198^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2$ (621,7)

Ber. C 34,77 H 5,84 N 4,51 Br 51,41,
Gef. C 34,02 H 6,15 N 4,53 Br 52,01.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-tetrakis(trifluormethansulfonato)borat (7g)

Zu 1,51 g (2,43 mmol) **7c** in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 2,50 g (9,72 mmol) $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ zugegeben, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag bildete. Nach $\frac{1}{2}$ h Rühren wurde dieser abgefrittet (1,72 g, 94% AgBr) und die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Durch Kristallisation bei -20°C erhielt man 1,20 g (55%) **7g** in farblosen Kristallen; Zersp. $132-133^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_4$ (898,4)

Ber. C 29,41 H 4,04 N 3,12,
Gef. C 29,50 H 3,85 N 3,29.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-tetrachloroaluminat (7d)

Zu 1,56 g (4,8 mmol) **8**, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , wurden bei -40°C unter Rühren 0,64 g (4,8 mmol) AlCl_3 in Substanz portionsweise zugegeben, wobei sich das AlCl_3 langsam auflöste. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde $\frac{1}{2}$ h gerührt und anschließend das CH_2Cl_2 im Vakuum entfernt. Man erhielt 1,78 g (81%) **7d** als hellbraunen Feststoff. Schmp. $165-168^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{AlBCl}_4\text{N}_2$ (450,1)

Ber. C 46,99 H 7,89 N 6,09 Cl 30,82,
Gef. C 45,30 H 7,93 N 5,92 Cl 31,60.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-tetrachlorogallat (7e)

Zu 1,68 g (5,1 mmol) **8**, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , wurden bei -40°C unter Rühren 0,91 g (5,1 mmol) GaCl_3 portionsweise zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde $\frac{1}{2}$ h gerührt und dann alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Man erhielt 2,21 g (82%) hellbeiges, festes **7e**; Schmp. $138-140^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BCl}_4\text{GaN}_2$ (502,4)

Ber. C 43,00 H 7,32 N 5,57 Cl 28,20,
Gef. C 40,59 H 6,36 N 5,29 Cl 28,23.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-bor(1+)-trifluormethansulfonat (7f)

Zu 1,41 g (4,3 mmol) **8**, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , wurden bei -40°C unter Rühren 1,11 g (4,3 mmol) $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ zugegeben. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Ag-Salzes in CH_2Cl_2 wurde mit 5 ml CH_2Br_2 versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur hatte sich das Unlösliche in seinem Aussehen deutlich verändert; nun wurde dieses abgefrittet und vom Filtrat das Flüchtige im Vakuum entfernt. Man erhielt 1,60 g (84%) **7f** als farblosen Feststoff. Schmp. $103-105^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (440,4)

Ber. C 51,82 H 8,24 N 6,36,
Gef. C 51,54 H 8,41 N 6,30.

Reaktionen des Tetrabromoborats (7c) mit Tetraalkylammoniumhalogeniden

a) Zu 1,05 g (Et_4N)F (7,04 mmol), in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, wurden mit 0,62 g **7c** (1 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 unter Rühren versetzt. Aus einer leicht trüben Lösung entstand eine klare, grünlichgelb gefärbte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt Signale bei 25,5 ppm (**6**) und 0,9 ppm, $^1J(\text{BF}) = 4,5 \text{ Hz}$ (BF_4^-).

b) Zu 3,11 g (5 mmol) $\text{tmp-B-tmp}^+\text{BBr}_4^-$ (**7c**) in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 6,95 g (25 mmol) (Et_4N)Cl in 20 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Ein nach 2 h aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte die quantitative Bildung von **7b**; $\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2) = 35,7 und 6,7 ppm. Eine Abtrennung von (Et_4N)Br war nicht möglich.

Analog zu b) ließ man 3,05 g (Bu_4N)Br (9,5 mmol) auf 0,54 g **7c** (0,9 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 einwirken. Die ^{11}B -Resonanz von **7c** (δ 36, -24 ppm) änderte sich in 3 Tagen nicht.

[1] D. G. Hodgkins, E. Hanecker, K. Niedenzu und H. Nöth, 147. Mitteil., Inorg. Chem., im Druck.

[2] K. Anton, P. Konrad und H. Nöth, Chem. Ber. **117**, 863 (1984).

- [3] K. Anton, Chr. Euringer und H. Nöth, *Chem. Ber.* **117**, 1222 (1984).
- [4] K. Anton, H. Nöth und H. Pommerening, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **71**, 706 (1982).
- [6] J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **21**, 716 (1982).
- [7] Das entsprechende Tetrabromogallat ist bereits beschrieben, siehe Lit. [5].
- [8] H. A. Skinner und N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2324.
- [9] M. F. Lapert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, T. R. Spalding und H. Nöth, *J. Chem. Soc. (London)* **A 1971**, 383 (1970).
- [10] Die bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose, feste Substanz zersetzte sich bei Raumtemperatur in ein rotbraunes Öl.
- [11] Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt, desgleichen auch nicht bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Molekül-Ion von **8** ließ sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung von **7b** nachweisen, jedoch führt einfaches Erhitzen bis zur Schmelze (4 h bei $145\text{ }^{\circ}\text{C}$) nicht zu **8**.
- [12] H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- [13] R. G. Kidd und D. R. Truax, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6867 (1968).
- [14] R. H. Cragg und T. J. Miller, *J. Organomet. Chem.* **217**, 1 (1981).
- [15] Im Detail führen wir die Lagen der IR-Banden hier nicht an. Sie sind in a) und b) aufgelistet.
- [16] D. W. Aubry, W. Gerrard und F. Mooney, *J. Chem. Soc. (London)* **1962**, 1786.
- [17] N. N. Greenwood und J. Walker, *J. Chem. Soc. (London)* **A 1967**, 959.
- [18] H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **100**, 3353 (1967).
- [19] Th. Renner, *Angew. Chem.* **69**, 478 (1957).
- [20] W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **22**, 511 (1970).
- [21] R. K. Harris und B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table* (S. 281), Academic Press, London 1978.