

Chem. Ber. 118, 3205–3216 (1985)

(*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran, ein Aminoiminoboran, und seine Reaktionen

Peter Paetzold^{*a}, Ernst Schröder^a, Günter Schmid^b
und Roland Boese^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Templergraben 55, D-5100 Aachen, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule^b,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 3. September 1984

Die Titelverbindung $t\text{Bu}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$ (**1b**) erhält man als destillierbare, bei -30°C lagerfähige, bei Raumtemperatur dimerisierende Flüssigkeit durch Gasphasen-eliminierung von FSiMe_3 aus dem entsprechenden Diaminoboran. Typisch für **1b** sind Additionen an die stärker ungesättigte BN-Bindung. Protonenaktive Stoffe addieren sich zu den Aminoboranen **3a–c**. Durch Ethylo-, Azido- oder Chloroborierung sowie durch Azidosilierung erhält man die Aminoborane **3d–h**. Die Chloroborierung kann mit einer neuartigen Bildung der Diazadiboretidine **2e–g** einhergehen. Iminoborane addieren sich an **1b** zu den Diazadiboretidinen **2b, h**. Die Addition der CO-Bindung von Aldehyden führt zu den Oxazaboretidinen **4a–c**. 1,3-Dipolare Verbindungen vom Azid- bzw. Nitrontyp ergeben die Fünfring-Verbindungen **5a, b**. Mit Cyclopentadien reagiert **1b** als Dienophil zum Bicyclus **6**. Für die Verbindung **2f** ergibt sich als zentrale Baueinheit röntgenographisch eine BNBC-Raute mit spitzen Winkeln an den N-Atomen.

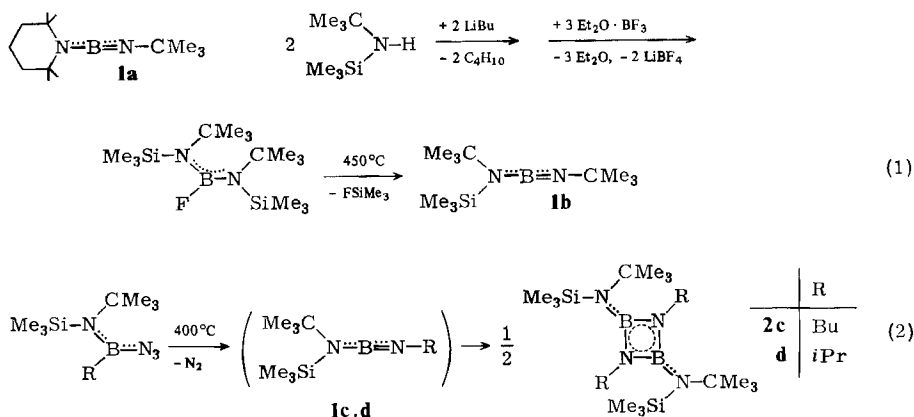
(*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]borane, an Aminoiminoborane, and its Reactions

The title compound $t\text{Bu}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$ (**1b**) was prepared by gas-phase elimination of FSiMe_3 from the corresponding diaminoborane as a distillable liquid, storable at -30°C , dimerizing at room temperature. Additions to the more unsaturated BN-bond are typical for **1b**. Protic reagents are added to give the aminoboranes **3a–c**. The aminoboranes **3d–h** are formed by ethylo-, azido-, or chloroboration or by azidosilation of **1b**, respectively. The chloroboration can be followed by the novel formation of the diazadiboretidines **2e–g**. Iminoboranes give a ring closure with **1b**, the diazadiboretidines **2b, h** being formed. The addition of the CO-bond of aldehydes to **1b** yields the oxazaboretidines **4a–c**. The [2 + 3]-cycloaddition products **5a, b** are isolated by the reaction of **1b** with azide- or nitron-type 1,3-dipolar systems. The borane **1b** behaves as a dienophile towards cyclopentadiene with the bicyclic molecule **6** as the product. By X-ray analysis, the central ring-unit of **2f** turns out to be a BNBC-rhombus with the acute angles at the N-atoms.

(*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (1b**)**

Über die Substanzklasse der mit den Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ isoelektronischen Iminoorganoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ haben wir mehrfach berichtet^{1–5}. Als ersten Ver-

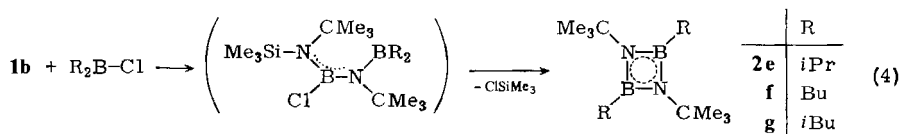
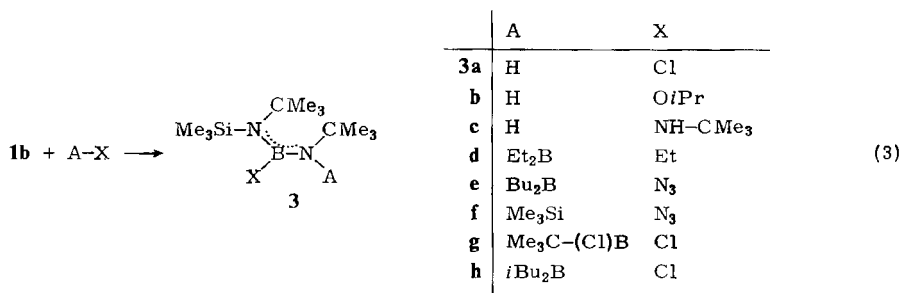
treter der Aminoiminoborane **1** haben wir gemeinsam mit Nöth und Weber das (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1a**) durch Eliminierung von FSiMe₃ aus dem entsprechenden Aminoboran bei 500°C dargestellt; dieselbe Verbindung läßt sich schon bei Raumtemperatur durch Eliminierung von HCl aus Cl-(R₂N)B=NH-*t*Bu in Gegenwart starker Basen gewinnen⁶⁾. Nunmehr haben wir als weiteres Aminoiminoboran die Titelverbindung **1b** gemäß der Reaktionsfolge (1), also im letzten Schritt wieder durch thermische Abspaltung von FSiMe₃ aus einem Aminoboran in der Gasphase, erhalten. Es handelt sich bei **1b** um eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur im Verlauf von 7 Tagen zu 90% dimerisiert und die daher bei 24°C im Hochvakuum unter nur geringen Verlusten destilliert werden kann. Das B-Atom ist in ähnlichem Maße abgeschirmt wie bei den Iminoorganoboranen, wie das ¹¹B-NMR-Signal beim typischen Verschiebungswert von 4.1 ppm, bezogen auf den Standard Et₂O · BF₃, lehrt. Eine breite, intensive Absorption im IR-Spektrum bei ca. 1990 cm⁻¹ mit 3 Spitzen bei 1980, 1988 und 2000 cm⁻¹ wird wesentlich durch die antisymmetrische N-¹¹B-N-Valenzschwingung des zentralen Gerüsts von **1b** hervorgerufen, eine Schwingung, die vorwiegend eine Abstandsänderung der stärker ungesättigten BN-Bindung repräsentiert; die durch das ¹⁰B-Isotop hervorgerufene Seitenbande findet sich bei 2025 cm⁻¹.



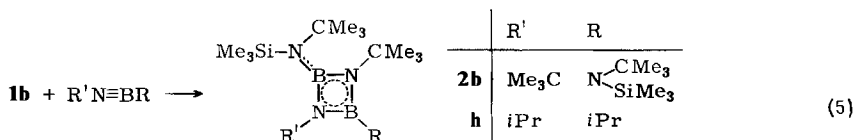
Aminoiminoborane Me₃Si-(*t*Bu)N≡B≡NR mit einem Liganden R, der weniger sperrig ist als die *t*Bu-Gruppe, sind offenbar wesentlich instabiler als **1b**. So führten unsere Versuche, die Aminoiminoborane **1c, d** nach der bewährten „Azid-Methode“⁴⁾ herzustellen, zwar zu der beabsichtigten Umlagerung der Liganden R vom B- zum N-Atom, aber anstelle der hier nur als Zwischenstufe vermutbaren Monomeren **1c, d** isolierten wir am Ende der Thermolysestrecke lediglich die Cyclodimeren **2c, d** [Gl. (2)]. Daß die dabei eingesetzten Aminoazidoorganoborane eine höhere Thermolysetemperatur beanspruchen als Azidodiorganoborane⁴⁾, entspricht unserer alten Feststellung, daß Azidoborane X₂BN₃ thermisch um so stabiler sind, je stärkere Doppelbindungsanteile der Ligand X mit dem B-Atom eingehen kann^{7,8)}.

Additionen an das Aminoiminoboran 1b

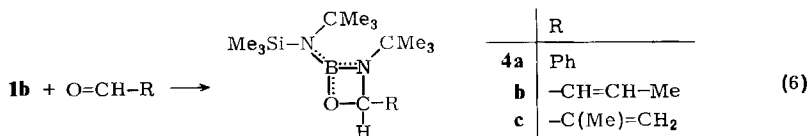
An der stärker ungesättigten BN-Bindung von **1b** lassen sich Additionsreaktionen mit ähnlicher Leichtigkeit durchführen wie an der BN-Dreifachbindung der Iminoorganoborane. Polare Einfachbindungen A–X addieren sich regioselektiv an **1b**, und zwar bindet sich der elektroposivere Rest A an das N-Atom, der elektroneγαivere Rest X an das B-Atom. Die Protolyse mit Chlorwasserstoff, Isopropylalkohol oder tert-Butylamin, die Ethylborierung mit Triethylboran, die Azidoborierung mit Azidodibutylboran und die Azidosilierung mit Azidotrimethylsilan ergeben nach Gl. (3) die Diaminoborane **3a–f**; die bei der Umsetzung von Me₃SiN₃ mit Iminoorganoborane als Nebenprodukte entstehenden [2 + 3]-Cycloaddukte werden mit dem Aminoiminoboran **1b** nicht beobachtet^{2,4)}. – Das Aminoiminoboran **1a** erfährt eine Haloborierung mit BCl₃ oder BBr₃ im Sinne von Gl. (3), und die Produkte sind isolierbar, weil sie sich durch intramolekulare BN-Koordination der stark Lewis-sauren BHal₂-Gruppierung mit dem Amin-N-Atom von **1a** stabilisieren. Das Boran **1b** erleidet dagegen mit BCl₃ eine unübersichtliche Abbaureaktion, die zunächst über eine Chloroborierung gemäß Gl. (3) führen könnte. Primäre Chloroborierungsprodukte sind dagegen auch mit **1b** isolierbar, wenn man die Alkylchlorborane *t*BuBCl₂ oder *i*Bu₂BCl mit **1b** umsetzt; die Produkte **3g,h** enthalten keine intramolekulare BN-Koordination zum entsprechenden Vierring. Greift man jedoch zu den Alkylchlorboranen *i*Pr₂BCl oder Bu₂BCl, so gelangt man ohne Isolierung primärer Chloroborierungsprodukte unter Wanderung einer Alkylgruppe und unter Abspaltung von ClSiMe₃ nach Gl. (4) zu den Diazadiboretidinen **2e,f**. Dabei werden vermutlich Zwischenstufen vom Typ **3** durchlaufen, denn die isolierbare Verbindung **3h** läßt sich bei 140°C ebenfalls in ein Diazadiboretidin, nämlich **2g**, überführen. – Unter den Diazadiboretidinen **2e–g** war uns **2f** als das Produkt der katalytischen Dimerisierung des Iminoborans BuB≡N*t*Bu schon bekannt⁹⁾; seine planare Struktur, über die noch Zweifel bestanden¹⁰⁾, haben wir jetzt durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (s. u.).



Mit 1,2-ungesättigten Molekülen kann **1b** zu Vierring-Verbindungen abreagieren. Das naheliegendste Beispiel ist die Reaktion von **1b** mit sich selbst zum Diazadiboretidin **2b**. Die Vierring-Struktur von **2b** erkennen wir deutlich aus einer Röntgenstruktur-Untersuchung, doch verhindern Fehlordnungsprobleme eine befriedigende Verfeinerung der Strukturdaten. — Das bei 0°C relativ langlebige Iminoboran **1b** kann anstatt mit sich selbst auch mit reaktiveren Iminoboranen zu Diazadiboretidinen abreagieren, wenn man diese Iminoborane bei einer ihre Metastabilität gewährleistenden Temperatur hält und tropfenweise zu **1b** gibt. Wir beschreiben hier die Umsetzung von **1b** mit dem hochreaktiven Iminoboran $i\text{PrB} \equiv \text{NiPr}^4$, die nach Gl. (5) zum Diazadiboretidin **2h** führt.

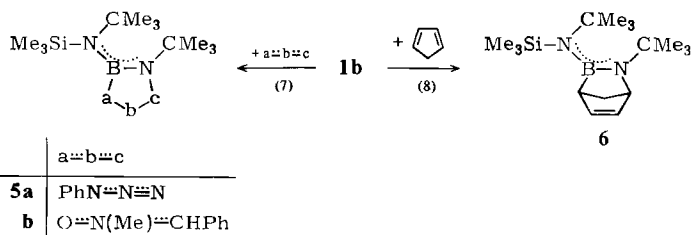


Zu einer Vierringbildung kommt es auch bei der Umsetzung von **1b** mit der CO-Doppelbindung von Benzaldehyd nach Gl. (6). Die ungesättigten Aldehyde Crotonaldehyd und Methacrolein reagieren ebenso nach Gl. (6) und nicht als 1,4-dipolare Systeme unter Sechsringbildung.



Das Iminoboran **1b** erweist sich ebenso wie die Iminoorganoborane als Dipolarophil gegenüber der N₃-Gruppe von Phenylazid als dem 1,3-Dipol. Die Orientierung bei dieser Reaktion, daß also das Produkt **5a** kein Δ^1 , sondern ein Δ^2 -Tetrazaaborolin darstellt, folgt aus dem in den Reaktionen (2) und (3) erwiesenen elektrophilen Charakter des B-Atoms von **1b**. Eine analoge Fünfringbildung ergibt sich bei der Vereinigung von **1b** mit *N*-Methylbenzaldimin-*N*-oxid, einem 1,3-Dipol vom Nitrontyp [Gl. (7)].

Schließlich folgt die Reaktion von **1b** mit Cyclopentadien nach Gl. (8) dem Diels-Alder-Schema, so wie wir es im Fall des Iminoborans C₆F₅—B≡N—*t*Bu schon gefunden hatten¹⁾.



Molekülstruktur des Diazadiboretidins 2f*)

Die flüssige Verbindung **2f** wurde in eine Glaskapillare von 0.3 mm Durchmesser gefüllt und auf einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer mit der Tieftemperaturanlage LT 2 der Fa. Nicolet kurz unter den Schmelzpunkt von 12°C gekühlt. Aus dem entstandenen polykristallinen Material konnte mit einem programmgesteuerten Miniatur-Zonenschmelzverfahren¹¹⁾ ein Einkristall gezogen werden, der die gesamte Kapillare füllte. Dieser wurde bei $-155 \pm 0.4^\circ\text{C}$ mit Mo-K α -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen.

Zelldimensionen: $a = 1076.6(4)$ pm, $b = 1350.0(5)$ pm, $c = 1296.6(7)$ pm, $V = 1.8844(14)$ pm³ (aus 25 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$), rhombisch, Raumgruppe $Pccn$; $Z = 4$, $d_r = 0.99$ g/cm³, $F_{000} = 624$, $\mu = 0.52$ cm⁻¹. Datensammlung nach der 2 θ : ω -Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von 2°/min ($I \leq 150$ counts/s) bis 30°/min ($I \leq 2500$ counts/s) und einem Meßzeitverhältnis 1:1 für Peak und Untergrund. Datensatz: 1222 unabhängige Intensitäten ($3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$), davon 1047 beobachtete ($F_o \geq 3.5 \cdot \sigma(F)$). Strukturlösung nach Direkten Methoden, Strukturverfeinerung von 119 Parametern nach Block-Kaskaden-Methoden und Darstellung mit SHELXTL-Programmsystem¹²⁾ auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die CH₃- und CH₂-Gruppen wurden als starre Gruppen (C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109.5°) mit einem jeweils gemeinsamen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome verfeinert. $R = 0.052$, $R_w = 0.056$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00073 \cdot F^2$. Maximale Restelektronendichte 0.16 e/Å³.

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **2f**. (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

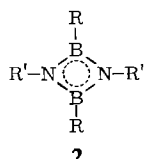
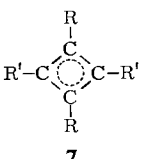
Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
B	0.01949(23)	0.45768(17)	-0.06035(19)	0.0322(15)	0.0196(12)	0.0406(15)	0.0058(11)	0.0006(12)	-0.0017(10)
N(2)	0.09574(16)	0.49819(12)	0.02289(14)	0.0283(10)	0.0263(10)	0.0441(11)	-0.0060(9)	-0.0030(9)	0.0038(8)
C(1)	0.22642(19)	0.50245(14)	0.04667(17)	0.0269(13)	0.0272(12)	0.0461(14)	0.0017(10)	-0.0028(11)	0.0007(10)
C(2)	0.29343(22)	0.57144(19)	-0.02854(21)	0.0383(14)	0.0541(16)	0.0633(18)	0.0063(14)	-0.0047(13)	-0.0076(12)
C(3)	0.24731(22)	0.53900(17)	0.15606(19)	0.0337(13)	0.0402(13)	0.0555(16)	0.0019(12)	-0.0115(12)	0.0018(11)
C(4)	0.28263(20)	0.39831(17)	0.03767(21)	0.0324(14)	0.0390(13)	0.0680(18)	-0.0042(13)	-0.0051(12)	0.0069(11)
C(5)	0.04919(20)	0.38765(16)	-0.15285(17)	0.0296(12)	0.0297(13)	0.0428(13)	-0.0021(11)	-0.0007(10)	-0.0016(10)
C(6)	0.02021(22)	0.27842(15)	-0.12612(18)	0.0360(13)	0.0283(13)	0.0436(14)	-0.0005(10)	-0.0024(11)	0.0029(10)
C(7)	0.04881(21)	0.29590(16)	-0.21299(21)	0.0373(13)	0.0290(13)	0.0628(18)	-0.0087(12)	0.0017(13)	0.0003(11)
C(8)	-0.03308(23)	0.21810(17)	-0.30675(20)	0.0542(15)	0.0371(14)	0.0514(16)	-0.0120(12)	0.0051(14)	-0.0081(12)

Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten sowie die anisotropen Temperaturparameter. In Tab. 2 sind wichtige Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **2f** wieder.

Verbindung **2f** ist das vierte röntgenstrukturanalytisch untersuchte Diazadiboretidin. Wie bei den vergleichbaren Verbindungen **2j**¹⁾ und **2k**¹³⁾ liegt ein planares Ringskelett vor, ganz im Gegensatz zu **2i**³⁾, dessen sperrige Ringliganden den Ring aus der planaren Anordnung drängen. Die BN-Abstände im Ring liegen nahe beieinander, und die gegenüberliegenden Ringwinkel sind jeweils gleich oder nahezu gleich, so daß die Vierringe in den Verbindungen **2f, j, k** eine Raute bilden

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 043, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

fußt, während das höher liegende, ebenfalls besetzte b_g - π -Orbital an den N-Atomen lokalisiert ist. Wir symbolisieren die cyclische π -Wechselwirkung in der Valenzstrichformel durch einen gepunkteten Kreis.

	R	R'	\bar{d}	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}'$	
	2f	Bu	<i>t</i> Bu	145,8	85,3	94,7
	i	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	148,6	86,6	90,6
	j	C ₆ F ₅	<i>t</i> Bu	143,1	84,3	95,7
	k	N(SiMe ₃) ₂	SiMe ₃	145,4	82,2	97,8
	7	NEt ₂	CO ₂ Et	146,3	87,2	92,8

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren (CDCl₃): Jeol JNM-C 60 HL (¹H), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B), Bruker WP 80 SY (¹³C). — Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). — IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 621. — CHN-Analysen: Elementar-Analysator Erba Science Modell 1106.

Bis[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorboran: Zu 33,4 g (230 mmol) *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin¹⁵ in 200 ml Hexan tropft man bei 0°C 140 ml einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, rührt dann 2 h bei Raumtemp., fügt 30 ml Diethylether hinzu, kühlt wieder auf 0°C und tropft zu dieser Lösung 46,8 g (330 mmol) Diethylether-Trifluorboran. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird vom ausgefallenen Salz filtriert, Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt bei Sdp. 73°C/0,005 Torr destilliert. Ausb. 30,0 g (84%), Schmp. 47°C. — ¹H-NMR: δ = 0,275 (s; 18 H, SiMe₃), 1,40 (d, J = 1,1 Hz; 18 H, *t*Bu). — ¹¹B-NMR: δ = 27,8 (d, J (BF) = 47 Hz).

C₁₄H₃₆BFN₂Si₂ (318,4) Ber. C 52,81 H 11,40 N 8,80 Gef. C 52,57 H 11,69 N 9,13

(*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**1b**): Man leitet 5,3 g (16,6 mmol) [*t*Bu(Me₃Si)N]₂BF im Verlauf von 3 h bei 450°C durch ein Rohr bekannter Bauart¹⁾ und friert das Gemisch der Produkte **1b** und FSiMe₃ am Ende der Heizstrecke aus. Nachdem man FSiMe₃ i. Vak. bei –30°C abgetrieben hat, erhält man bei Sdp. 24°C/0,005 Torr 3,3 g (88%) reines **1b**. — ¹H-NMR (–50°C): δ = 0,24 (s; 9 H, SiMe₃), 1,20 (s; 9 H, *t*Bu I), 1,33 (s; 9 H, *t*Bu II).

C₁₁H₂₇BN₂Si (226,2) Ber. C 58,40 H 12,03 N 12,38 Gef. C 58,31 H 11,87 N 12,40

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,2,4-diazadiboretidin (**2b**): 3,1 g (13,7 mmol) **1b** werden bei –78°C mit 5 ml CCl₄ versetzt. Nach einer Woche Stehenlassen bei Raumtemp. wird auf –30°C abgekühlt und filtriert. Nach dem Trocknen erhält man 2,8 g (90%) **2b** in Form farbloser Kristalle, Zers.-P. 230°C. — ¹H-NMR: δ = 0,29 (s; 18 H, 2 SiMe₃), 1,38 (s; 18 H, 2 *t*Bu I), 1,48 (s; 18 H, 2 *t*Bu II). — ¹¹B-NMR: δ = 36,1. — MS: m/e = 452 (2%; M⁺), 437 (13; M – Me), 226 (2; **1b**⁺), 211 (44; **1b** – Me), 98 (24; BNSiMe₃⁺), 73 (39; SiMe₃⁺), 57 (100; C₄H₉⁺), u. a.

C₂₂H₅₄B₂N₄Si₂ (452,5) Ber. C 58,40 H 12,03 N 12,38 Gef. C 58,14 H 12,03 N 12,46

Azidobutyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran: Zu 9,6 g (38,8 mmol) Butyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran²⁾ in 15 ml Hexan tropft man 4,8 g (41,7 mmol) Azidotrimethylsilan, erhitzt 5 h zum Rückfluß und erhält bei der destillativen Aufarbeitung bei Sdp.

50°C/0.002 Torr 8.6 g (87%) Produkt. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.29 (s; 9H, SiMe_3), 0.75–1.35 (9H, Bu), 1.40 (s; 9H, *t*Bu). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 41.9. — IR: 2140 cm^{-1} (N_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{BN}_4\text{Si}$ (254.3) Ber. C 51.96 H 10.70 N 22.04 Gef. C 51.69 H 10.70 N 21.91

Azido/tert-butyl(trimethylsilyl)amino/isopropylboran: Ebenso erhält man aus 9.25 g (39.6 mmol) [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlorisopropylboran¹⁶⁾ und 4.8 g (41.7 mmol) Azidotrimethylsilan bei Sdp. 46°C/0.002 Torr 8.7 g (91%) Produkt. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.28 (s; 9H, SiMe_3), 1.11 (d, J = 6.0 Hz; 6H, CH_3 von *i*Pr), 1.19 (mc; 1H, CH von *i*Pr), 1.39 (s; 9H, *t*Bu). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 42.6. — IR: 2130 cm^{-1} (N_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{BN}_4\text{Si}$ (240.2) Ber. C 50.00 H 10.49 N 23.32 Gef. C 50.35 H 10.22 N 23.39

1,3-Dibutyl-2,4-bis[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,2,4-diazadiboretidin (2c): 1.8 g (7.1 mmol) Azidobutyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran werden im Verlauf von 1 h durch ein auf 400°C geheiztes Thermolyserrohr¹⁾ geleitet. Die in der Vorlage ausgefrorenen Produkte erbringen bei Sdp. 121°C/0.003 Torr 1.0 g (62%) **2c**. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.14 (s; 18H, 2 SiMe_3), 0.93–1.25 (14H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ von 2 Bu), 1.28 (s; 18H, 2 *t*Bu), 2.98 (mc; 4H, 2 NCH_2). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 31.5. — MS: m/e = 452 (7%; M^+), 437 (16; $\text{M} - \text{Me}$), 338 (10; $\text{M} - 2 \text{C}_4\text{H}_9$), 98 (55; BNSiMe_3^+), 73 (28; SiMe_3^+), 57 (100; C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_2$ (452.5) Ber. C 58.40 H 12.03 N 12.38 Gef. C 58.32 H 11.76 N 12.41

2,4-Bis[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-1,3-diisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2d): Ebenso werden 3.5 g (14.6 mmol) Azido[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]isopropylboran zerlegt, und man erhält bei 114°C/0.005 Torr 1.8 g (58%) **2d**. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.21 (s; 18H, 2 SiMe_3), 1.17 (d, J = 6.0 Hz; 12H, CH_3 von 2 *i*Pr), 1.35 (s; 18H, 2 *t*Bu), 3.45 (mc; 2H, 2 NCH). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 32.0. — MS: m/e = 424 (8%; M^+), 409 (17; $\text{M} - \text{Me}$), 367 (18; $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 310 (100; $\text{M} - 2\text{C}_4\text{H}_9$), 98 (78; BNSiMe_3^+), 73 (54; SiMe_3^+), 57 (51; C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_2$ (424.4) Ber. C 56.60 H 11.87 N 13.20 Gef. C 57.30 H 11.73 N 12.88

1,3-Di-tert-butyl-2,4-diisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2e): Zu 3.4 g (25.7 mmol) Chlordiisopropylboran¹⁷⁾ werden bei –40°C 1.7 g (7.5 mmol) **1b**, das ebenfalls auf –40°C gekühlt ist, getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. lassen sich bei Sdp. 45°C/0.005 Torr 1.5 g (80%) **2e** destillieren. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.76–1.77 (BCH), 1.08 (d, J = 6.0 Hz; CH_3 von *i*Pr), 1.17 (s; *t*Bu) (die Intensitäten können nicht angegeben werden, da das BCH-Multiplett den Untergrund für die beiden anderen Banden bildet). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 44.4. — MS: m/e = 250 (10%; M^+), 235 (100; $\text{M} - \text{Me}$), 179 (30; $\text{M} - \text{Me} - \text{C}_4\text{H}_9$), 137 (25; $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9$), 68 (23; BC_4H_9^+), 57 (20; C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2$ (250.0) Ber. C 67.25 H 12.90 N 11.20 Gef. C 67.03 H 13.06 N 11.31

2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2f): Zu 1.0 g (6.2 mmol) Dibutylchlorboran¹⁷⁾ gibt man bei Raumtemp. 1.3 g (5.7 mmol) **1b**. Chlortrimethylsilan und überschüssiges Boran werden i. Vak. entfernt. Bei Sdp. 48°C/0.001 Torr erhält man 1.4 g (88%) **2f**, das anhand seiner NMR-Daten identifiziert wird⁹⁾.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-diisobutyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2g): 2.5 g (6.5 mmol) **3h** werden 2 h auf 140°C erhitzt. Bei Sdp. 51°C/0.005 Torr gehen 1.3 g (72%) **2g** über. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.00 (d, J = 6.5 Hz; 12H, CH_3 von 2 *i*Bu), 1.14 (s; 18H, 2 *t*Bu), 1.28 (mc; 4H, 2 BCH_2), 1.98 (mc; 2H, CH von 2 *i*Bu). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 45.2. — MS: m/e = 278 (9%; M^+), 263 (100; $\text{M} - \text{Me}$), 249 (14; $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 207 (11; $\text{M} - \text{Me} - \text{C}_4\text{H}_8$), 151 (27; $\text{M} - \text{Me} - 2 \text{C}_4\text{H}_8$), 139 (23; $\text{C}_4\text{H}_9\text{BNC}_4\text{H}_9^+$), 57 (36; C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2$ (278.1) Ber. C 69.10 H 13.05 N 10.07 Gef. C 68.92 H 12.82 N 10.04

1-tert-Butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-3,4-diisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**2h**): 2.9 g (12.8 mmol) **1b** werden bei 0°C vorgelegt und 1.3 g (11.7 mmol) Isopropyl-(isopropylimino)boran⁴⁾, gelöst in 15 ml Isopentan von -78°C, zuge tropft. Man bringt die Mischung auf Raumtemp. und destilliert dann bei Sdp. 73°C/0.003 Torr 3.4 g (86%) **2h**. — ¹H-NMR: δ = 0.21 (s; 9H, SiMe₃), 0.88–1.63 (BiPr und CH₃ von NiPr), 1.20 (s; tBu I), 1.35 (s; tBu II) (alle Signale im Bereich 0.88–1.63 entsprechen 31 H), 3.36 (mc; 1H, NCH). — ¹¹B-NMR: δ = 36.0, 45.7. — MS: m/e = 337 (4%; M⁺), 322 (22; M – Me), 294 (5; M – C₃H₇), 266 (43; M – Me – C₄H₉), 139 (36; M – 2 C₄H₉ – 2 C₃H₇), 98 (54; BNSiMe₃⁺), 73 (72; SiMe₃⁺), 57 (100; C₄H₉⁺), u.a.

C₁₇H₄₁B₂N₃Si (337.2) Ber. C 60.55 H 12.25 N 12.46 Gef. C 60.09 H 12.26 N 12.12

(tert-Butylamino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**3a**): Zu 3.3 g (14.6 mmol) **1b** kondensiert man bei -196°C 0.50 g (13.7 mmol) trockenes HCl-Gas. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. reagieren die Komponenten ab. Bei Sdp. 38°C/0.005 Torr erhält man 3.4 g (94%) **3a**. — ¹H-NMR: δ = 0.15 (s; 9H, SiMe₃), 1.25 (s; 9H, tBu I), 1.28 (s; 9H, tBu II), 3.58 (breit; 1H, NH). — ¹¹B-NMR: δ = 31.2. — IR: 3403 cm⁻¹ (NH).

C₁₁H₂₈BClN₂Si (262.7) Ber. C 50.29 H 10.74 N 10.66 Gef. C 50.52 H 11.08 N 11.02

(tert-Butylamino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino](isopropoxy)boran (**3b**): 2.7 g (11.9 mmol) **1b** und 0.70 g (11.6 mmol) Isopropylalkohol werden bei -78°C vereinigt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. gehen bei Sdp. 47°C/0.07 Torr 3.1 g (93%) **3b** über. — ¹H-NMR: δ = 0.13 (s; 9H, SiMe₃), 1.18 (d, J = 6.0 Hz; 6H, CH₃ von iPr), 1.20 (s; 18H, 2 tBu), 2.40 (breit; 1H, NH), 4.40 (sept, J = 6.0 Hz; 1H, CH von iPr). — ¹¹B-NMR: δ = 25.6.

C₁₄H₃₅BN₂OSi (286.3) Ber. C 58.72 H 12.32 N 9.78 Gef. C 58.30 H 12.41 N 10.01

Bis(tert-butylamino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**3c**): Ebenso erhält man aus 2.9 g (12.8 mmol) **1b** und 3.0 g (42 mmol) tert-Butylamin bei Sdp. 44°C/0.007 Torr 3.0 g (78%) **3c**. — ¹H-NMR: δ = 0.19 (s; 9H, SiMe₃), 1.31 (s; 18H, 2 tBu), 1.32 (s; 9H, tBu), 2.20 (breit; 2H, NH). — ¹¹B-NMR: δ = 25.7. — IR: 3440 cm⁻¹ (NH).

C₁₅H₃₈BN₃Si (299.4) Ber. C 60.18 H 12.79 N 14.04 Gef. C 60.53 H 12.70 N 13.91

[tert-Butyl(diethylboryl)amino][tert-butyl(trimethylsilyl)amino]ethylboran (**3d**): 3.7 g (16.4 mmol) **1b** und 8.0 g (82 mmol) Triethylboran werden bei -50°C vereinigt und dann 3 d bei Raumtemp. stengelassen. Bei Sdp. 72°C/0.003 Torr erhält man 3.8 g (72%) **3d**, Schmp. 88°C. — ¹H-NMR: δ = 0.39 (s; 9H, SiMe₃), 0.91 (breit; 15H, Et), 1.38 (s; 9H, tBu I), 1.43 (s; 9H, tBu II). — ¹¹B-NMR: δ = 46.7. Beide ¹¹B-Signale fallen zufällig zusammen: wir deuten die ungewöhnliche Tieffeldlage für das von zwei π-bindungsfähigen Aminogruppen umgebene B-Atom durch die Herausdrehung der σ-Bindungsebene einer der beiden Aminogruppen aus der σ-Bindungsebene dieses B-Atoms, wie wir es für eine ähnliche sterisch angespannte Situation an anderer Stelle schon diskutiert haben³⁾.

C₁₇H₄₂B₂N₂Si (324.2) Ber. C 62.97 H 13.06 N 8.64 Gef. C 62.83 H 13.16 N 9.10

Azido[tert-butyl(dibutylboryl)amino][tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**3e**): Zu 0.60 g (3.6 mmol) Azidodibutylboran⁴⁾ gibt man bei 0°C 0.70 g (3.1 mmol) **1b**, bringt auf Raumtemp. und entfernt alles Flüchtige i.Hochvak. Zurück bleiben 1.2 g (99%) des nur unter Zersetzung destillierbaren Produkts **3e**. — ¹H-NMR: δ = 0.36 (s; 9H, SiMe₃), 0.70–1.30 (18H, 2 Bu), 1.36 (s; 9H, tBu I), 1.39 (s; 9H, tBu II). — ¹¹B-NMR: δ = 31.3 (B mit 3 N-Nachbaratomen), 49.1 (Bu₂B–N₃). — IR: 2130 cm⁻¹ (N₃).

C₁₉H₄₅B₂N₅Si (393.3) Ber. C 58.02 H 11.53 N 17.81 Gef. C 58.25 H 11.47 N 17.81

Azidobis[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**3f**): Man verfährt wie bei **3b** und erhält aus 2.1 g (9.3 mmol) **1b** und 4.0 g (35 mmol) Azidotrimethylsilan bei Sdp. 88–91°C/0.007

Torr 2.9 g (91%) **3f**, Schmp. 34°C. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.31 (s; 18H, SiMe₃), 1.41 (s; 18H, *t*Bu). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 31.1. — IR: 2130 cm⁻¹ (N₃).

C₁₄H₃₆BN₃Si₂ (341.5) Ber. C 49.25 H 10.63 N 20.51 Gef. C 49.72 H 10.69 N 19.50

[*tert*-Butyl(*tert*-butylchlorboranyl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**3g**): Ebenso werden aus 2.0 g (8.8 mmol) **1b** und 1.3 g (9.4 mmol) *tert*-Butyldichlorboran¹⁸⁾ bei Sdp. 99°C/0.005 Torr 2.5 g (78%) **3g** gewonnen. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.33 (s; 9H, SiMe₃), 1.14, 1.42 und 1.49 (alle: s; 9H, *t*Bu I–III). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 30.4, 53.5.

C₁₅H₃₆B₂Cl₂N₂Si (365.1) Ber. C 49.35 H 9.94 N 7.67 Gef. C 48.83 H 10.08 N 7.85

[*tert*-Butyl(*diisobutylboranyl*)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**3h**): 1.8 g (8.0 mmol) **1b** und 2.1 g (13 mmol) Chlordiisobutylboran werden bei –10°C vereinigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Produkte i.Hochvak. entfernt, so daß 3.1 g (100%) **3h** als nicht destillierbare Flüssigkeit zurückbleiben. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.51 (s; 9H, SiMe₃), 0.85 (d, *J* = 6.5 Hz; 6H, CH₃ von *i*Bu I), 0.96 (d, *J* = 6.0 Hz; 6H, CH₃ von *i*Bu II), 1.26 (mc; 4H, CH₂ von *i*Bu), 1.40 (s; 9H, *t*Bu I), 1.44 (s; 9H, *t*Bu II), 1.80 (mc; 2H, CH von *i*Bu). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 34.2, 50.3.

C₁₉H₄₅B₂ClN₂Si (386.7) Ber. C 59.01 H 11.73 N 7.24 Gef. C 58.85 H 11.63 N 7.28

3-*tert*-Butyl-2-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-4-phenyl-1,3,2-oxazoboretidin (**4a**): Zu 1.5 g (6.6 mmol) **1b** werden bei –78°C 0.70 g (6.6 mmol) Benzaldehyd getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. erbringt eine Destillation bei 98°C/0.005 Torr 1.8 g (82%) **4a** in Form einer schwer beweglichen, farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.29 (s; 9H, SiMe₃), 1.11 (s; 9H, *t*Bu I), 1.39 (s; 9H, *t*Bu II), 5.73 (s; 1H, Ring-CH), 7.18–7.63 (5H, Ph). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 29.3. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 4.0 (q; CH₃ von SiMe₃), 30.4 (q; CH₃ von *t*Bu I oder II), 33.3 (q; CH₃ von *t*Bu II oder I), 50.2 (s; C-1 von *t*Bu I oder II), 53.4 (s; C-1 von *t*Bu II oder I), 87.5 (d; Ring-C), 127.3, 128.2, 128.9 (3d; *o*-, *m*- bzw. *p*-CH von Ph), 140.7 (s; C-1 von Ph). — MS: *m/e* = 332 (6%; M⁺), 317 (34; M – Me), 261 (29; M – Me – C₄H₈), 146 (100; PhCH=N*t*Bu – Me), 106 (17; PhCHO⁺), 73 (17; SiMe₃⁺), 57 (23; C₄H₉⁺), u.a.

C₁₈H₃₃BN₂OSi (332.4) Ber. C 65.05 H 10.01 N 8.43 Gef. C 64.77 H 10.32 N 8.37

3-*tert*-Butyl-2-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-4-(1-propenyl)-1,3,2-oxazoboretidin (**4b**): Ebenso erhält man aus 2.7 g (11.9 mmol) **1b** und 0.83 g (11.9 mmol) Crotonaldehyd bei Sdp. 64°C/0.001 Torr 1.8 g (51%) **4b**. — $^1\text{H-NMR}$ (Bruker WH 270): δ = 0.21 (s; 9H, SiMe₃), 1.20 (s; 9H, *t*Bu I), 1.31 (s; 9H, *t*Bu II), 1.73 (d, *J* = 6.4 Hz; 3H, CH₃ von C₃H₅), 5.20 (d, *J* = 8.5 Hz; 1H, Ring-CH), 5.44 (dd, *J*₁ = 15.2, *J*₂ = 8.5 Hz; 1H, H an C-1 von C₃H₅), 5.85 (dq, *J*₁ = 15.2, *J*₂ = 6.4 Hz, Auflösung des Multipletts durch Doppelresonanz; 1H, H an C-2 von C₃H₅ in *trans*-Stellung zu H an C-1). — $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 28.2. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 3.6 (q; CH₃ von SiMe₃), 17.4 (q; CH₃ von C₃H₅), 30.3 (q; CH₃ von *t*Bu I oder II), 32.8 (q; CH₃ von *t*Bu II oder I), 49.7 (s; C-1 von *t*Bu I oder II), 52.9 (s; C-1 von *t*Bu II oder I), 87.2 (d; Ring-C), 130.0, 134.1 (2d; C-1 bzw. C-2 von C₃H₅). — MS: *m/e* = 281 (1%; M – Me), 225 (2; M – Me – C₄H₈), 130 (40; C₄H₉SiMe₃⁺), 110 (100; C₄H₉–N=CH–C₃H₅ – Me), 98 (5; BNSiMe₃⁺), 73 (49; SiMe₃⁺), 70 (30; C₃H₅–CHO⁺), 57 (73; C₄H₉⁺), u.a. — IR: 3018 cm⁻¹ (olefin. CH).

C₁₅H₃₃BN₂OSi (296.3) Ber. C 60.80 H 11.22 N 9.45 Gef. C 60.89 H 11.53 N 9.74

3-*tert*-Butyl-2-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-4-(1-methylethenyl)-1,3,2-oxazoboretidin (**4c**): Ebenso ergaben 3.0 g (13.3 mmol) **1b** und 2.0 g (28.5 mmol) Methacrolein bei Sdp. 69°C/0.005 Torr 2.8 g (71%) **4c**. — $^1\text{H-NMR}$ (Bruker WH 270): δ = 0.23 (s; 9H, SiMe₃), 1.20 (s; 9H, *t*Bu I), 1.33 (s; 9H, *t*Bu II), 1.76 (mc; 3H, CH₃ von C₃H₅), 5.03 (mc; 1H, H I an CH₂ von C₃H₅), 5.19 (mc; 1H, H II an CH₂ von C₃H₅), 5.33 (s; 1H, Ring-CH). — $^{11}\text{B-NMR}$:

δ = 27.5. — ^{13}C -NMR: δ = 3.4 (q; CH_3 von SiMe_3), 14.7 (q; CH_3 von C_3H_5), 29.8 (q; CH_3 von *t*Bu I), 33.2 (q; CH_3 von *t*Bu II), 50.1 (s; C-1 von *t*Bu I oder II), 53.3 (s; C-1 von *t*Bu II oder I), 89.3 (d; Ring-C), 116.1 (t; Ethenyl-C-2), 145.9 (s; Ethenyl-C-1). — MS: m/e = 281 (2%; M — Me), 225 (4; M — Me — C_4H_8), 125 (29; $\text{C}_4\text{H}_9\text{—N=CH—C}_3\text{H}_5^+$), 110 (90; $\text{C}_4\text{H}_9\text{—N=CH—C}_3\text{H}_5\text{—Me}$), 98 (13; BNSiMe_3^+), 73 (35; SiMe_3^+), 57 (100; C_4H_9^+), u.a. — IR: 3070 cm^{-1} (olefin. CH_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{OSi}$ (296.3) Ber. C 60.80 H 11.22 N 9.45 Gef. C 60.65 H 11.36 N 9.75

1-tert-Butyl-5-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-4-phenyl- Δ^2 -tetrazaborolin (5a): Zu 2.1 g (9.3 mmol) **1b** gibt man bei -78°C 4.0 g (33.6 mmol) Phenylazid und destilliert nach 3 d Rühren bei Raumtemp. bei Sdp. $93^\circ\text{C}/0.003$ Torr 2.6 g (81%) **5a**, Schmp. 67°C (aus Pentan). — ^1H -NMR: δ = 0.21 (s; 9H, SiMe_3), 1.03 (s; 9H, *t*Bu I), 1.63 (s; 9H, *t*Bu II), 7.20–7.69 (5H, Ph). — ^{11}B -NMR: δ = 24.0. — MS: m/e = 345 (2%; M^+), 330 (100; M — Me), 231 (30; M — 2 C_4H_9), 98 (18; BNSiMe_3^+), 73 (10; SiMe_3^+), 57 (11; C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BN}_5\text{Si}$ (345.4) Ber. C 59.12 H 9.34 N 20.28 Gef. C 59.79 H 9.07 N 20.94

4-tert-Butyl-5-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-2-methyl-3-phenyl-1,2,4,5-oxadiazaborolidin (5b): Zu 1.1 g (8.1 mmol) *N*-Methylbenzaldimin-*N*-oxid¹⁹⁾ in 5 ml Chloroform gibt man 1.8 g (8.0 mmol) **1b**, rührt 1 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 6 ml Hexan auf und erwärmt, bis die Lösung klar ist. Das bei Raumtemp. ausfallende überschüssige Edukt wird abfiltriert. Bei $115^\circ\text{C}/0.005$ Torr erhält man 2.1 g (73%) **5b**. — ^1H -NMR: δ = 0.20 und 0.23 (2s im Verh. 1:1; 9H, SiMe_3), 1.10 und 1.18 (2s im Verh. 1:1; 9H, exocycl. *t*Bu; die Aufspaltung der ^1H -Signale der 5-Amino-Gruppe ist auf eine Hinderung der Rotation um die entsprechende BN-Bindung zurückzuführen), 1.33 (s; 9H, Ring-*t*Bu), 2.46 und 2.51 (2s im Verh. 1:1, 3H, Ring- CH_3 , das *trans* bzw. *cis* zur Ph-Gruppe steht), 4.73 (s; 1H, Ring-H), 6.98–7.40 (5H, Ph). — ^{11}B -NMR: δ = 28.7. — MS: m/e = 361 (5%; M^+), 284 (39; M — Ph), 228 (19; M — Ph — C_4H_8), 172 (15; M — Ph — 2 C_4H_8), 118 (31; MeNCPh^+), 77 (17; Ph^+), 73 (63; SiMe_3^+), 57 (100; C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BN}_3\text{OSi}$ (361.4) Ber. C 63.14 H 10.04 N 11.63 Gef. C 62.89 H 10.34 N 11.83

2-tert-Butyl-3-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-2-aza-3-borabicyclo[2.2.1]hept-5-en (6): Zu 2.7 g (11.9 mmol) **1b** gibt man bei -50°C 4.0 g (60.5 mmol) Cyclopentadien. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. gehen bei Sdp. $68^\circ\text{C}/0.007$ Torr 2.6 g (75%) **6** über. — ^1H -NMR: δ = 0.15 (s; 9H, SiMe_3), 1.16 (s; 18H, 2 *t*Bu), 1.30–1.39 (1H; BCH), 2.93–3.05 (2H; CH_2), 3.79–4.08 (1H, NCH), 6.40–6.75 (2H, H an C-5 und C-6). — ^{11}B -NMR: δ = 35.7. — MS: m/e = 292 (3%; M^+), 277 (50; M — Me), 148 (27; M — Me — C_4H_8 — SiMe_3), 130 (100; $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiMe}_3^+$), 98 (46; BNSiMe_3^+), 73 (51; SiMe_3^+), 66 (8; C_5H_5^+), 57 (98, C_4H_9^+), u.a.

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{Si}$ (292.4) Ber. C 65.74 H 11.38 N 9.58 Gef. C 65.99 H 11.45 N 9.47

¹⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).

²⁾ P. Paetzold und C. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).

³⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).

⁴⁾ H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber. **117**, 1954 (1984).

⁵⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, H. Schwan und H.-U. Meier, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 610 (1984).

⁶⁾ N. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1983).

⁷⁾ P. Paetzold, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 437 (1967).

⁸⁾ W. Pieper, D. Schmitz und P. Paetzold, Chem. Ber. **114**, 3801 (1981).

⁹⁾ K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, Chem. Ber. **116**, 2294 (1983).

¹⁰⁾ Nachr. Chem. Techn. Lab. **32**, 109 (1984).

¹¹⁾ D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Oßwald, Poster beim 13. Internat. Congress for Crystallography, Hamburg 9.8. — 19.8.1984.

- ¹²⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4.1) (1983).
- ¹³⁾ H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 2342 (1969).
- ¹⁴⁾ H. J. Lindner und B. von Gross, *Chem. Ber.* **107**, 598 (1974).
- ¹⁵⁾ R. M. Pike, *J. Org. Chem.* **26**, 232 (1961).
- ¹⁶⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid und R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1069 (1984).
- ¹⁷⁾ R. Köster und M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 169 (1968).
- ¹⁸⁾ P. A. McCusker, E. E. Ashby und H.-S. Makowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5182 (1957).
- ¹⁹⁾ O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2386.

[273/84]