

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

Peter Paetzold\*<sup>a</sup>, Ernst Schröder<sup>a</sup>, Günter Schmid<sup>b</sup>  
und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>a</sup>,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule<sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 3. September 1984

Die Titelverbindung  $t\text{Bu}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}\cdots\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  (**1b**) erhält man als destillierbare, bei  $-30^\circ\text{C}$  lagerfähige, bei Raumtemperatur dimerisierende Flüssigkeit durch Gasphaseneliminierung von  $\text{FSiMe}_3$  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. Nitronotyp 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 BNBN-Raute mit spitzen Winkeln an den N-Atomen.

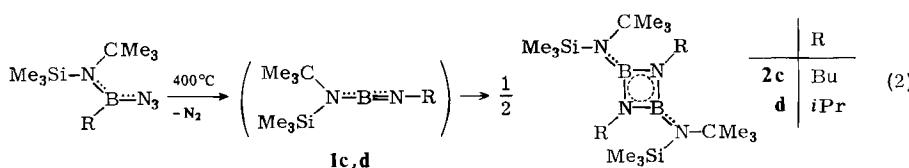
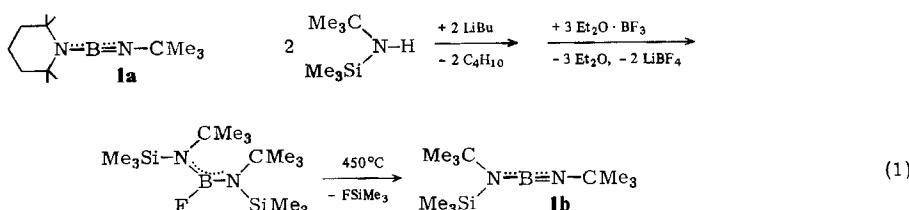
### (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]borane, an Aminoiminoboran, and its Reactions

The title compound  $t\text{Bu}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}\cdots\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  (**1b**) was prepared by gas-phase elimination of  $\text{FSiMe}_3$  from the corresponding diaminoboran as a distillable liquid, storables at  $-30^\circ\text{C}$ , 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 nitrone-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 BNBN-rhombe 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<sup>1–5)</sup>. Als ersten Ver-

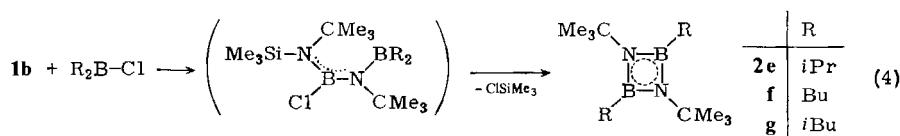
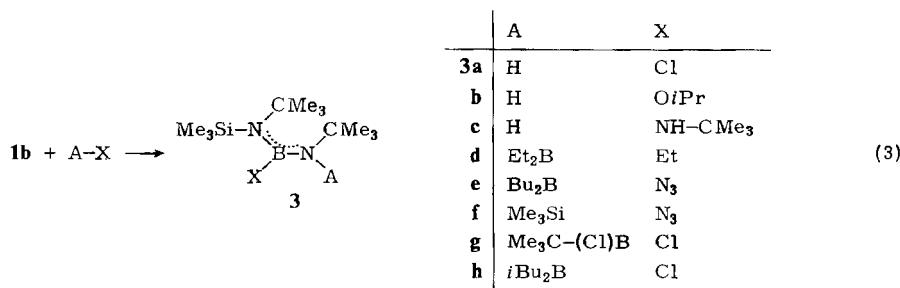
treter der Aminoiminoborane **1** haben wir gemeinsam mit Nöth und Weber das (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1a**) durch Eliminierung von  $\text{FSiMe}_3$  aus dem entsprechenden Aminoboran bei  $500^\circ\text{C}$  dargestellt; dieselbe Verbindung lässt sich schon bei Raumtemperatur durch Eliminierung von  $\text{HCl}$  aus  $\text{Cl}-(\text{R}_2\text{N})\text{B}=\text{NH}-t\text{Bu}$  in Gegenwart starker Basen gewinnen<sup>6)</sup>. Nunmehr haben wir als weiteres Aminoiminoboran die Titelverbindung **1b** gemäß der Reaktionsfolge (1), also im letzten Schritt wieder durch thermische Abspaltung von  $\text{FSiMe}_3$  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  $24^\circ\text{C}$  im Hochvakuum unter nur geringen Verlusten destilliert werden kann. Das B-Atom ist in ähnlichem Maße abgeschirmt wie bei den Iminoorganoboranen, wie das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal beim typischen Verschiebungswert von 4.1 ppm, bezogen auf den Standard  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ , lehrt. Eine breite, intensive Absorption im IR-Spektrum bei ca.  $1990\text{ cm}^{-1}$  mit 3 Spitzen bei 1980, 1988 und  $2000\text{ cm}^{-1}$  wird wesentlich durch die antisymmetrische  $\text{N}-^{11}\text{B}-\text{N}$ -Valenzschwingung des zentralen Gerüsts von **1b** hervorgerufen, eine Schwingung, die vorwiegend eine Abstandsänderung der stärker ungesättigten BN-Bindung repräsentiert; die durch das  $^{10}\text{B}$ -Isotop hervorgerufene Seitenbande findet sich bei  $2025\text{ cm}^{-1}$ .



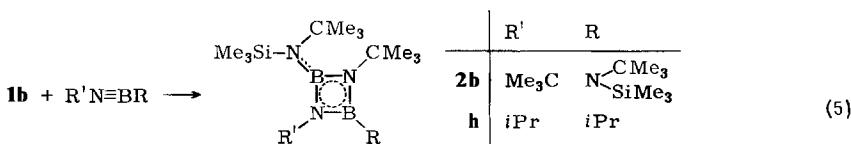
Aminoiminoborane  $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{Bu})\text{N}\cdots\text{B}\equiv\text{NR}$  mit einem Liganden R, der weniger sperrig ist als die *t*Bu-Gruppe, sind offenbar wesentlich instabiler als **1b**. So führten unsere Versuche, die Aminoiminoborane **1c,d** nach der bewährten „Azid-Methode“<sup>4)</sup> 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 Cyclodimere **2c,d** [Gl. (2)]. Daß die dabei eingesetzten Aminoazidoorganoborane eine höhere Thermolysetemperatur beanspruchen als Azidodiorganoborane<sup>4)</sup>, entspricht unserer alten Feststellung, daß Azidoborane  $\text{X}_2\text{BN}_3$  thermisch um so stabiler sind, je stärkere Doppelbindungsanteile der Ligand X mit dem B-Atom eingehen kann<sup>7,8)</sup>.

## Additionen an das Aminoiminoboran **1b**

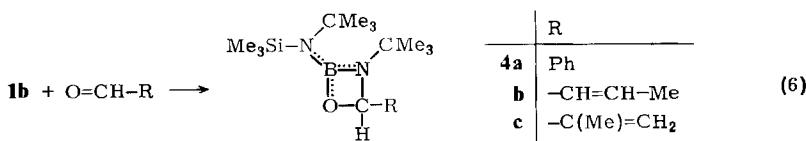
An der stärker ungesättigten BN-Bindung von **1b** lassen sich Additionsreaktionen mit ähnlicher Leichtigkeit durchführen wie an der BN-Dreifachbindung der Iminoorganoborane. Polare Einfachbindungen A—X addieren sich regioselektiv an **1b**, und zwar bindet sich der elektropositivere Rest A an das N-Atom, der elektronegativere Rest X an das B-Atom. Die Protonierung mit Chlorwasserstoff, Isopropylalkohol oder *tert*-Butylamin, die Ethyloborierung mit Triethylboran, die Azidoborierung mit Azidodibutylboran und die Azidosilierung mit Azidotrimethylsilan ergeben nach Gl. (3) die Diaminoborane **3a**–**f**; die bei der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit Iminoorganoboraten als Nebenprodukte entstehenden [2 + 3]-Cycloaddukte werden mit dem Aminoiminoboran **1b** nicht beobachtet<sup>2,4)</sup>. — Das Aminoiminoboran **1a** erfährt eine Haloborierung mit  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{BBr}_3$  im Sinne von Gl. (3), und die Produkte sind isolierbar, weil sie sich durch intramolekulare BN-Koordination der stark Lewis-sauren  $\text{BHAl}_2$ -Gruppierung mit dem Amin-N-Atom von **1a** stabilisieren. Das Boran **1b** erleidet dagegen mit  $\text{BCl}_3$  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  $t\text{BuBCl}_2$  oder  $i\text{Bu}_2\text{BCl}$  mit **1b** umsetzt; die Produkte **3g**,**h** enthalten keine intramolekulare BN-Koordination zum entsprechenden Vierring. Greift man jedoch zu den Alkylchlorboranen  $i\text{Pr}_2\text{BCl}$  oder  $\text{Bu}_2\text{BCl}$ , so gelangt man ohne Isolierung primärer Chloroborierungsprodukte unter Wanderung einer Alkylgruppe und unter Abspaltung von  $\text{ClSiMe}_3$  nach Gl. (4) zu den Diazadiboretiden **2e**,**f**. Dabei werden vermutlich Zwischenstufen vom Typ **3** durchlaufen, denn die isolierbare Verbindung **3h** lässt sich bei  $140^\circ\text{C}$  ebenfalls in ein Diazadiboretidin, nämlich **2g**, überführen. — Unter den Diazadiboretiden **2e**–**g** war uns **2f** als das Produkt der katalytischen Dimerisierung des Iminoborans  $\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  schon bekannt<sup>9)</sup>; seine planare Struktur, über die noch Zweifel bestanden<sup>10)</sup>, 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 Iminoboranan 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 **2b** führt.

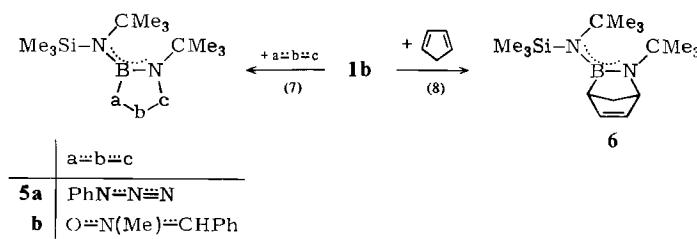


Zu einer Vierringbildung kommt es auch bei der Umsetzung von **1b** mit der CO-Doppelbindung von Benzaldehyd nach Gl. (6). Die ungesättigten Aldehyde Crotonaldehyd und Methacrolein reagieren ebenso nach Gl. (6) und nicht als 1,4-dipolare Systeme unter Sechsringbildung.



Das Iminoboran **1b** erweist sich ebenso wie die Iminoorganoborane als Dipolarophil gegenüber der N<sub>3</sub>-Gruppe von Phenylazid als dem 1,3-Dipol. Die Orientierung bei dieser Reaktion, daß also das Produkt **5a** kein  $\Delta^1$ , sondern ein  $\Delta^2$ -Tetrazaborolin 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 Nitronotyp [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  $\text{C}_6\text{F}_5-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  schon gefunden hatten<sup>1)</sup>.



## Molekülstruktur des Diazaboretidins 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 polycristallinen Material konnte mit einem programmgesteuerten Miniatur-Zonen-schmelzverfahren<sup>11)</sup> ein Einkristall gezogen werden, der die gesamte Kapillare füllte. Dieser wurde bei  $-155 \pm 0.4^\circ\text{C}$  mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen.

Zelldimensionen:  $a = 1076.6(4)$  pm,  $b = 1350.0(5)$  pm,  $c = 1296.6(7)$  pm,  $V = 1.8844(14)$  pm<sup>3</sup> (aus 25 Reflexen im Bereich  $18^\circ \leq 2\Theta \leq 31^\circ$ ), rhombisch, Raumgruppe  $Pccn$ ;  $Z = 4$ ,  $d_r = 0.99$  g/cm<sup>3</sup>,  $F_{000} = 624$ ,  $\mu = 0.52$  cm<sup>-1</sup>. Datensammlung nach der  $2\Theta:\omega$ -Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von  $2^\circ/\text{min}$  ( $I \leq 150$  counts/s) bis  $30^\circ/\text{min}$  ( $I \leq 2500$  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-Programmsystem<sup>12)</sup> auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-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/Å<sup>3</sup>.

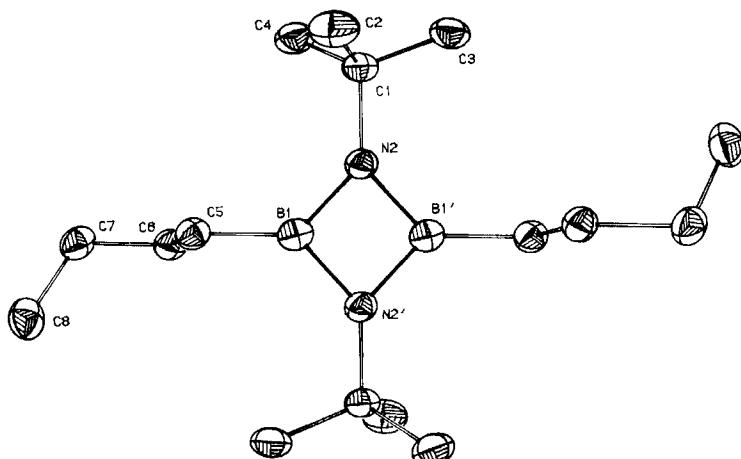
Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kla^*b^*)]$  für **2f**. (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{33}$	$U_{13}$	$U_{12}$
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)	0.22842(19)	0.50245(14)	0.04667(19)	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)	0.0363(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)	0.59831(17)	0.03767(21)	0.0324(14)	0.0390(13)	0.0686(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)	0.04681(21)	0.20590(16)	-0.21299(21)	0.0373(15)	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 Diazaboretidin. Wie bei den vergleichbaren Verbindungen **2j**<sup>1)</sup> und **2k**<sup>13)</sup> liegt ein planares Ringskelett vor, ganz im Gegensatz zu **2i**<sup>3)</sup>, 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

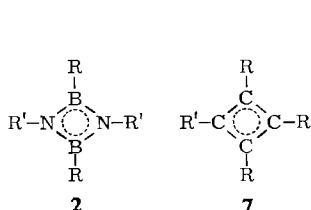
\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51043, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Molekülstruktur von **2f**Tab. 2. Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) in **2f**  
(Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
B(1) - N(2)	145.8(3)	N(2) - B(1) - N(2)'	94.7(2)
B(1) - N(2)'	145.9(3)	B(1) - N(2) - B(1)'	85.3(2)
N(2) - C(1)	146.2(3)	B(1)' - N(2) - C(1)	138.2(2)
B(1) - C(5)	155.6(3)	B(1) - N(2) - C(1)	136.0(2)
C(1) - C(2)	151.6(3)	N(2) - B(1) - C(5)	132.6(2)
C(1) - C(3)	150.9(3)	N(2)' - B(1) - C(5)	132.6(2)
C(1) - C(4)	152.6(3)	N(2) - C(1) - C(2)	109.9(2)
C(5) - C(6)	154.6(3)	N(2) - C(1) - C(3)	109.9(2)
C(6) - C(7)	152.0(3)	N(2) - C(1) - C(4)	108.8(2)
C(7) - C(8)	150.6(4)	C(2) - C(1) - C(3)	109.6(2)
		C(3) - C(1) - C(4)	108.7(2)
		C(2) - C(1) - C(4)	109.9(2)

mit den spitzen Winkeln  $\alpha$  an den N-, den stumpfen Winkeln  $\alpha'$  an den B-Atomen. Die Anordnung der vier Ringatome und ihrer vier Nachbaratome genügt nahezu der Punktgruppe  $D_{2h}$ . Die strukturellen Verhältnisse erinnern an das Cyclobutadien **7**<sup>14)</sup>, dessen paarweise gegenüberliegend elektronenziehende bzw. -drückende Liganden der Verbindung das destabilisierende Nebeneinander von Dien- und Dienophil-Aktivität nehmen. Dieser "push-pull"-Effekt der Liganden von **7** findet in den Verbindungen **2** sein Äquivalent in der Verschiedenheit der Ringatome selbst. — Die durchschnittlichen Ring-Abstände  $\bar{d}$  in den Verbindungen **2** sind deutlich kürzer als die Summe der Radien der dreifach planar koordinierten Atome B und N, die bei ca. 155 pm liegen dürfte. Wir führen dies im einfachen Hückelschen MO-Bild auf eine  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung zurück, die vornehmlich auf dem alle Ringatome erfassenden, tiefliegenden  $a_u$ - $\pi$ -Molekülorbital

fußt, während das höher liegende, ebenfalls besetzte  $b_{\text{g}}-\pi$ -Orbital an den N-Atomen lokalisiert ist. Wir symbolisieren die cyclische  $\pi$ -Wechselwirkung in der Valenzstrichformel durch einen gepunkteten Kreis.



	R	R'	$\bar{d}$	$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}'$
<b>2f</b>	Bu	tBu	145.8	85.3	94.7
<b>i</b>	tBu	tBu	148.6	86.6	90.6
<b>j</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	tBu	143.1	84.3	95.7
<b>k</b>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	145.4	82.2	97.8
<b>7</b>	NEt <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Et	146.3	87.2	92.8

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>): Jeol JNM-C 60 HL (<sup>1</sup>H), Jeol JNM-PS-100 (<sup>11</sup>B), Bruker WP 80 SY (<sup>13</sup>C). — Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). — IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 621. — CHN-Analysen: Elementar-Analysator Erba Science Model 1106.

**Bis[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorboran:** Zu 33.4 g (230 mmol) tert-Butyl(trimethylsilyl)amin<sup>15</sup> in 200 ml Hexan tropft man bei 0°C 140 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, röhrt 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 Röhren 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. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.275 (s; 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.40 (d, *J* = 1.1 Hz; 18H, tBu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 27.8 (d, *J* (BF) = 47 Hz).

C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>BFN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (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) [tBu(Me<sub>3</sub>Si)N]<sub>2</sub>BF im Verlauf von 3 h bei 450°C durch ein Rohr bekannter Bauart<sup>1)</sup> und friert das Gemisch der Produkte **1b** und FSiMe<sub>3</sub> am Ende der Heizstrecke aus. Nachdem man FSiMe<sub>3</sub> i. Vak. bei -30°C abgetrieben hat, erhält man bei Sdp. 24°C/0.005 Torr 3.3 g (88%) reines **1b**. — <sup>1</sup>H-NMR (-50°C): δ = 0.24 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.20 (s; 9H, tBu I), 1.33 (s; 9H, tBu II).

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>BN<sub>2</sub>Si (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 CCl<sub>4</sub> 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. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.29 (s; 18H, 2 SiMe<sub>3</sub>), 1.38 (s; 18H, 2 tBu I), 1.48 (s; 18H, 2 tBu II). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.1. — MS: *m/e* = 452 (2%; M<sup>+</sup>), 437 (13; M - Me), 226 (2; **1b**<sup>+</sup>), 211 (44; **1b** - Me), 98 (24; BNSiMe<sub>3</sub>), 73 (39; SiMe<sub>3</sub>), 57 (100; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>), u.a.

C<sub>22</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (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]chlorboran<sup>2</sup> 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. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.29$  (s; 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.75–1.35 (9 H, Bu), 1.40 (s; 9 H, tBu). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 41.9$ . — IR: 2140 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>BN<sub>4</sub>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]chlorisopropylboran<sup>16)</sup> und 4.8 g (41.7 mmol) Azidotrimethylsilan bei Sdp. 46 °C/0.002 Torr 8.7 g (91%) Produkt. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.28$  (s; 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.11 (d,  $J = 6.0$  Hz; 6 H, CH<sub>3</sub> von iPr), 1.19 (mc; 1 H, CH von iPr), 1.39 (s; 9 H, tBu). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 42.6$ . — IR: 2130 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>BN<sub>4</sub>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 Thermolyserohr<sup>1)</sup> geleitet. Die in der Vorlage ausgefrorenen Produkte erbringen bei Sdp. 121 °C/0.003 Torr 1.0 g (62%) **2c**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.14$  (s; 18 H, 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.93–1.25 (14 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> von 2 Bu), 1.28 (s; 18 H, 2 tBu), 2.98 (mc; 4 H, 2 NCH<sub>2</sub>). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 31.5$ . — MS:  $m/e = 452$  (7%; M<sup>+</sup>), 437 (16; M – Me), 338 (10; M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 98 (55; BNSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 73 (28; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (100; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), u.a.

C<sub>22</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (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 zerstellt, und man erhält bei 114 °C/0.005 Torr 1.8 g (58%) **2d**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.21$  (s; 18 H, 2 SiMe<sub>3</sub>), 1.17 (d,  $J = 6.0$  Hz; 12 H, CH<sub>3</sub> von 2 iPr), 1.35 (s; 18 H, 2 tBu), 3.45 (mc; 2 H, 2 NCH). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 32.0$ . — MS:  $m/e = 424$  (8%; M<sup>+</sup>), 409 (17; M – Me), 367 (18; M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 310 (100; M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 98 (78; BNSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 73 (54; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (51; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), u.a.

C<sub>20</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (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) Chlordiisopropylboran<sup>17)</sup> werden bei –40 °C 1.7 g (7.5 mmol) **1b**, das ebenfalls auf –40 °C gekühlt ist, getropft. Nach 12 h Röhren bei Raumtemp. lassen sich bei Sdp. 45 °C/0.005 Torr 1.5 g (80%) **2e** destillieren. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.76$ –1.77 (BCH), 1.08 (d,  $J = 6.0$  Hz; CH<sub>3</sub> von iPr), 1.17 (s; tBu) (die Intensitäten können nicht angegeben werden, da das BCH-Multiplett den Untergrund für die beiden anderen Banden bildet). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 44.4$ . — MS:  $m/e = 250$  (10%; M<sup>+</sup>), 235 (100; M – Me), 179 (30; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 137 (25; M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 68 (23; BC<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 57 (20; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), u.a.

C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (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) Dibutylchlorboran<sup>17)</sup> 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 wird<sup>9)</sup>.

**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. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.00$  (d,  $J = 6.5$  Hz; 12 H, CH<sub>3</sub> von 2 iBu), 1.14 (s; 18 H, 2 tBu), 1.28 (mc; 4 H, 2 BCH<sub>2</sub>), 1.98 (mc; 2 H, CH von 2 iBu). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 45.2$ . — MS:  $m/e = 278$  (9%; M<sup>+</sup>), 263 (100; M – Me), 249 (14; M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 207 (11; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 151 (27; M – Me – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 139 (23; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>BNC<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 57 (36; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), u.a.

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (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-diazaboretidin (2b):* 2.9 g (12.8 mmol) **1b** werden bei 0°C vorgelegt und 1.3 g (11.7 mmol) Isopropyl(isopropylimino)boran<sup>4)</sup>, gelöst in 15 ml Isopentan von –78°C, zugetropft. Man bringt die Mischung auf Raumtemp. und destilliert dann bei Sdp. 73°C/0.003 Torr 3.4 g (86%) **2b**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.21 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.88–1.63 (BiPr und CH<sub>3</sub> 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). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.0, 45.7. – MS: m/e = 337 (4%; M<sup>+</sup>), 322 (22; M – Me), 294 (5; M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 266 (43; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 139 (36; M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – 2 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 98 (54; BNSiMe<sub>3</sub><sup>‡</sup>), 73 (72; SiMe<sub>3</sub><sup>‡</sup>), 57 (100; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>‡</sup>), u.a.

C<sub>17</sub>H<sub>41</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si (337.2) Ber. C 60.55 H 12.25 N 12.46 Gef. C 60.09 H 12.26 N 12.12

*(tert-Butylimino)[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 langsamem Erwärmen auf Raumtemp. reagieren die Komponenten ab. Bei Sdp. 38°C/0.005 Torr erhält man 3.4 g (94%) **3a**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.15 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.25 (s; 9H, tBu I), 1.28 (s; 9H, tBu II), 3.58 (breit; 1H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 31.2. – IR: 3403 cm<sup>–1</sup> (NH).

C<sub>11</sub>H<sub>28</sub>BClN<sub>2</sub>Si (262.7) Ber. C 50.29 H 10.74 N 10.66 Gef. C 50.52 H 11.08 N 11.02

*(tert-Butylimino)[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 Röhren bei Raumtemp. gehen bei Sdp. 47°C/0.07 Torr 3.1 g (93%) **3b** über. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.13 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.18 (d, J = 6.0 Hz; 6H, CH<sub>3</sub> von iPr), 1.20 (s; 18H, 2 tBu), 2.40 (breit; 1H, NH), 4.40 (sept, J = 6.0 Hz; 1H, CH von iPr). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 25.6.

C<sub>14</sub>H<sub>35</sub>BN<sub>2</sub>OSi (286.3) Ber. C 58.72 H 12.32 N 9.78 Gef. C 58.30 H 12.41 N 10.01

*Bis(tert-butylimino)[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**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.19 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.31 (s; 18H, 2 tBu), 1.32 (s; 9H, tBu), 2.20 (breit; 2H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 25.7. – IR: 3440 cm<sup>–1</sup> (NH).

C<sub>15</sub>H<sub>38</sub>BN<sub>3</sub>Si (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. stehengelassen. Bei Sdp. 72°C/0.003 Torr erhält man 3.8 g (72%) **3d**, Schmp. 88°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.39 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.91 (breit; 15H, Et), 1.38 (s; 9H, tBu I), 1.43 (s; 9H, tBu II). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 46.7. Beide <sup>11</sup>B-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 haben<sup>3)</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si (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) Azidodibutylboran<sup>4)</sup> 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**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.36 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.70–1.30 (18H, 2 Bu), 1.36 (s; 9H, tBu I), 1.39 (s; 9H, tBu II). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 31.3 (B mit 3 N-Nachbaratomen), 49.1 (Bu<sub>2</sub>B–N<sup>–</sup>). – IR: 2130 cm<sup>–1</sup> (N<sub>3</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>45</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si (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. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.31$  (s; 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.41 (s; 18H, tBu). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 31.1$ . — IR: 2130 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>BN<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> (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*-butylchlorboryl)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*-Butyldichlorboran<sup>18)</sup> bei Sdp. 99°C/0.005 Torr 2.5 g (78%) **3g** gewonnen. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.33$  (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.14, 1.42 und 1.49 (alle: s; 9H, tBu I – III). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 30.4, 53.5$ .

C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si (365.1) Ber. C 49.35 H 9.94 N 7.67 Gef. C 48.83 H 10.08 N 7.85

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

C<sub>19</sub>H<sub>45</sub>B<sub>2</sub>ClN<sub>2</sub>Si (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-oxazaboretidin* (**4a**): Zu 1.5 g (6.6 mmol) **1b** werden bei –78°C 0.70 g (6.6 mmol) Benzaldehyd getropft. Nach 3 h Röhren bei Raumtemp. erbringt eine Destillation bei 98°C/0.005 Torr 1.8 g (82%) **4a** in Form einer schwer beweglichen, farblosen Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.29$  (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.11 (s; 9H, tBu I), 1.39 (s; 9H, tBu II), 5.73 (s; 1H, Ring-CH), 7.18–7.63 (5H, Ph). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 29.3$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 4.0$  (q; CH<sub>3</sub> von SiMe<sub>3</sub>), 30.4 (q; CH<sub>3</sub> von tBu I oder II), 33.3 (q; CH<sub>3</sub> von tBu II oder I), 50.2 (s; C-1 von tBu I oder II), 53.4 (s; C-1 von tBu 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<sup>+</sup>), 317 (34; M – Me), 261 (29; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 146 (100; PhCH = NtBu – Me), 106 (17; PhCHO<sup>+</sup>), 73 (17; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 57 (23; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), u.a.

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>OSi (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-oxazaboretidin* (**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):  $\delta = 0.21$  (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.20 (s; 9H, tBu I), 1.31 (s; 9H, tBu II), 1.73 (d,  $J = 6.4$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 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 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 5.85 (dq,  $J_1 = 15.2, J_2 = 6.4$  Hz, Auflösung des Multipletts durch Doppelresonanz; 1H, H an C-2 von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> in *trans*-Stellung zu H an C-1). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 28.2$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 3.6$  (q; CH<sub>3</sub> von SiMe<sub>3</sub>), 17.4 (q; CH<sub>3</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 30.3 (q; CH<sub>3</sub> von tBu I oder II), 32.8 (q; CH<sub>3</sub> von tBu II oder I), 49.7 (s; C-1 von tBu I oder II), 52.9 (s; C-1 von tBu II oder I), 87.2 (d; Ring-C), 130.0, 134.1 (2d; C-1 bzw. C-2 von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). — MS:  $m/e = 281$  (1%; M – Me), 225 (2; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 130 (40; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 110 (100; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – N=CH – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> – Me), 98 (5; BNSiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 73 (49; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 70 (30; C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> – CHO<sup>+</sup>), 57 (73; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), u.a. — IR: 3018 cm<sup>-1</sup> (olefin. CH).

C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>2</sub>OSi (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-oxazaboretidin* (**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):  $\delta = 0.23$  (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.20 (s; 9H, tBu I), 1.33 (s; 9H, tBu II), 1.76 (mc; 3H, CH<sub>3</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 5.03 (mc; 1H, H I an CH<sub>2</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 5.19 (mc; 1H, H II an CH<sub>2</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 5.33 (s; 1H, Ring-CH). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :

$\delta = 27.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 3.4$  (q;  $\text{CH}_3$  von  $\text{SiMe}_3$ ), 14.7 (q;  $\text{CH}_3$  von  $\text{C}_3\text{H}_5$ ), 29.8 (q;  $\text{CH}_3$  von  $t\text{Bu}$  I), 33.2 (q;  $\text{CH}_3$  von  $t\text{Bu}$  II), 50.1 (s; C-1 von  $t\text{Bu}$  I oder II), 53.3 (s; C-1 von  $t\text{Bu}$  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 —  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 125 (29;  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_5$ ), 110 (90;  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{Me}$ ), 98 (13;  $\text{BNSiMe}_3$ ), 73 (35;  $\text{SiMe}_3$ ), 57 (100;  $\text{C}_4\text{H}_5$ ), u.a. — IR:  $3070 \text{ cm}^{-1}$  (olefin.  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{OSi}$  (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- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (5a):* Zu 2.1 g (9.3 mmol) **1b** gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  4.0 g (33.6 mmol) Phenylazid und destilliert nach 3 d Röhren bei Raumtemp. bei Sdp.  $93^\circ\text{C}/0.003$  Torr 2.6 g (81%) **5a**, Schmp.  $67^\circ\text{C}$  (aus Pentan). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.21$  (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.03 (s; 9H,  $t\text{Bu}$  I), 1.63 (s; 9H,  $t\text{Bu}$  II), 7.20–7.69 (5H, Ph). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 24.0$ . — MS:  $m/e = 345$  (2%; M $^+$ ), 330 (100; M — Me), 231 (30; M — 2  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 98 (18;  $\text{BNSiMe}_3$ ), 73 (10;  $\text{SiMe}_3$ ), 57 (11;  $\text{C}_4\text{H}_5$ ), u.a.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{Si}$  (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-oxid<sup>19)</sup> in 5 ml Chloroform gibt man 1.8 g (8.0 mmol) **1b**, röhrt 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**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.20$  und 0.23 (2s im Verh. 1:1; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.10 und 1.18 (2s im Verh. 1:1; 9H, exocycl.  $t\text{Bu}$ ; die Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -Signale der 5-Amino-Gruppe ist auf eine Hinderung der Rotation um die entsprechende BN-Bindung zurückzuführen), 1.33 (s; 9H, Ring- $t\text{Bu}$ ), 2.46 und 2.51 (2s im Verh. 1:1; 3H, Ring- $\text{CH}_3$ , das *trans* bzw. *cis* zur Ph-Gruppe steht), 4.73 (s; 1H, Ring-H), 6.98–7.40 (5H, Ph). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 28.7$ . — MS:  $m/e = 361$  (5%; M $^+$ ), 284 (39; M — Ph), 228 (19; M — Ph —  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 172 (15; M — Ph — 2  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 118 (31;  $\text{MeNCPh}^+$ ), 77 (17; Ph $^+$ ), 73 (63;  $\text{SiMe}_3$ ), 57 (100;  $\text{C}_4\text{H}_5$ ), 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  $-50^\circ\text{C}$  4.0 g (60.5 mmol) Cyclopentadien. Nach 3 d Röhren bei Raumtemp. gehen bei Sdp.  $68^\circ\text{C}/0.007$  Torr 2.6 g (75%) **6** über. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.15$  (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.16 (s; 18H, 2  $t\text{Bu}$ ), 1.30–1.39 (1H;  $\text{BCH}$ ), 2.93–3.05 (2H;  $\text{CH}_2$ ), 3.79–4.08 (1H, NCH), 6.40–6.75 (2H, H an C-5 und C-6). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 35.7$ . — MS:  $m/e = 292$  (3%; M $^+$ ), 277 (50; M — Me), 148 (27; M — Me —  $\text{C}_4\text{H}_8$  —  $\text{SiMe}_3$ ), 130 (100;  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiMe}_3$ ), 98 (46;  $\text{BNSiMe}_3$ ), 73 (51;  $\text{SiMe}_3$ ), 66 (8;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 57 (98,  $\text{C}_4\text{H}_5$ ), 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

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

<sup>2)</sup> P. Paetzold und C. von Plotto, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).

<sup>3)</sup> P. Paetzold, C. von Plotto, G. Schmid, R. Boese, B. Schräder, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).

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

<sup>5)</sup> P. Paetzold, C. von Plotto, H. Schwan und H.-U. Meier, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 610 (1984).

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

<sup>7)</sup> P. Paetzold, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 437 (1967).

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

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

<sup>10)</sup> Nachr. Chem. Techn. Lab. **32**, 109 (1984).

<sup>11)</sup> D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Oßwald, Poster beim 13. Internat. Congress for Crystallography, Hamburg 9.8.–19.8.1984.

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

[273/84]