

1,2,3,4-Diazadiboretidine: Reaktionen einer neuen Klasse ungesättigter Bor-Stickstoff-Vierringe

Björn Thiele, Peter Paetzold* und Ulli Englert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Eingegangen am 26. Mai 1992

Key Words: 1,2,3,4-Diazadiboretidines / Oxadiazadiborolidines / Triazadiborolidines / Diazadiboracyclohexanes / Tetraazadiboracyclohexanes / 1,2,5,6,3,4,7,8-Tetraazatetraborocane

1,2,3,4-Diazadiboretidines: Reactions of a Novel Class of Unsaturated Boron-Nitrogen Four-Membered Rings

1,2,3,4-Diazadiboretidines [=B(tBu)–B(tBu)=NR–NR=] (R = Et, iPr; **2a**, **b**) belong to the hitherto unknown class of head-head isomers of the known 1,3,2,4-diazadiboretidines [··BR’··NR··BR’··NR··] (**1**). They are formed from the diborane(4) Cl–B(tBu)–B(tBu)–Cl and the hydrazines RHN–NHR in the presence of NEt₃ via the partially unsaturated four-membered rings [–B(tBu)Cl–B(tBu)=NR–NHR–] (**4a**, **b**), which are transformed into **2a**, **b** by the abstraction of HCl by means of the base LiNC₉H₁₈. Whereas the pure products **2a**, **b** are unstable, solutions of **2a**, **b** in alkanes can be handled at 0°C without considerable decomposition. Reaction of **2a**, **b** with the amine oxide Me₃NO leads to insertion of an O atom, reaction with diazoalkane tBuCR’N₂

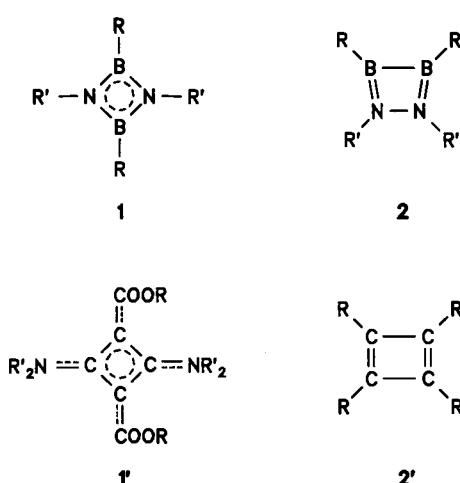
(R’ = H, Me) to insertion of its β-N atom, and reaction with the azide PhCH₂N₃ to insertion of a nitrene N atom into the B–B bond of **2a**, **b** with formation of five-membered rings **5a**, **b** or **6a**, **b** or **7a**, **b**, respectively. Six-membered rings **8a**, **9a**, **10a**, respectively, are the products of the insertion of the C≡C unit of 3-hexyne, the N=N unit of EtO₂C–N=N–CO₂Et, or the unsaturated C atoms of two molecules of C≡NtBu into the B–B bond of **2a**. The condensation of the diaminodiborane(4) Cl–B(NMe₂)–B(NMe₂)–Cl with the hydrazine EtHN–NHEt in the presence of NEt₃ yields the corresponding eight-membered ring [–B(NMe₂)–B(NMe₂)–NEt–NEt–] (**11**), which crystallizes in a twist conformation with symmetry group D₂.

1,3,2,4-Diazadiboretidine vom Typ **1** stellen eine gut untersuchte Substanzklasse dar, deren elektronische Struktur und rautenartiger Aufbau an die Cyclobutadiene **1'** vom Push-Pull-Typ erinnern^[1,2]. Wie bei diesen handelt es sich um lagerfähige Substanzen, allerdings nur, wenn die Substituenten R und R’ genügend sperrig sind, ansonsten cyclodimerisieren sie zu Cyclooctatetraen-homologen Achtringen^[3–6]. Dagegen sind 1,2,3,4-Diazadiboretidine vom Typ **2** nicht bekannt. Es läßt sich für sie ein trapezartiger Aufbau mit einer langen B–B-Einfach- und zwei kurzen B–N–Doppelbindungen vermuten, ein Aufbau also, der dem der

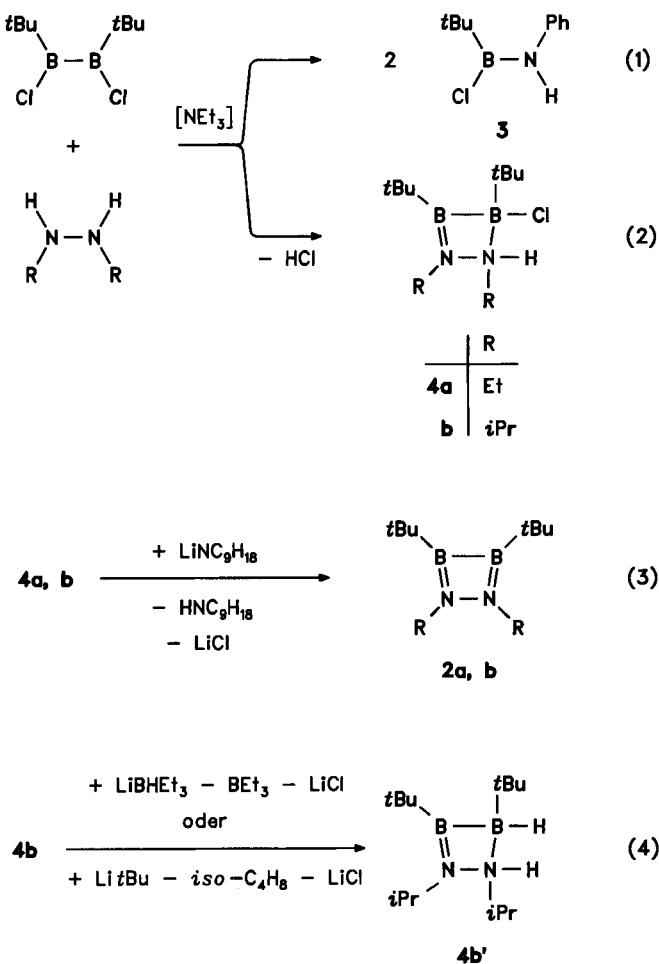
normalen, rechteckig gebauten Cyclobutadiene **2'** mit isolierten Doppelbindungen entspricht.

Wir stellten uns die Aufgabe, Produkte vom Typ **2** zu synthetisieren und gingen dabei von Di-*tert*-butyldichlordinboran(4) aus, das wir mit symmetrischen Hydrazinen RHN–NHR in Gegenwart von NEt₃ zu einer Cyclokondensation bringen wollten. Setzt man 1,2-Diphenylhydrazin ein, so übt die Base NEt₃ keine Wirkung aus, und man erhält als Produkt einer Metathese das Aminoboran **3** [Gl. (1)]. Mit 1,2-Diethyl- oder 1,2-Diisopropylhydrazin beobachtet man eine Kondensations- und einen einfachen Additionsschritt, so daß die Vierringe **4a**, **b** mit einer BN-Doppel- und einer BN-Einfachbindung entstehen [Gl. (2)]; auch im Überschuß von NEt₃ läßt sich aus **4a**, **b** kein zweites Molekül HCl abspalten, vielmehr bedarf es hierzu der starken und gleichzeitig sperrigen Base Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, LiNC₉H₁₈ [Gl. (3)].

Die Konstitution der Vierringe **4a**, **b** folgt aus den NMR-Spektren. So wird das ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 14 für das vierfach koordinierte und das bei δ ca. 60 für das dreifach koordinierte B-Atom im Falle der hier gegebenen Nachbaratome erwartet^[7], wobei man im Vergleich zu den Literaturdaten eine gewisse Tieffeldverschiebung aufgrund der Bindungsverhältnisse im gespannten Vierring veranschlagen darf. Die Methylenprotonen einer jeden Ethylgruppe von **4a** sowie die Methylgruppen einer jeden Isopropylgruppe von **4b** sind nicht äquivalent, wie die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren ausweisen, auch wenn die Methylenprotonen an

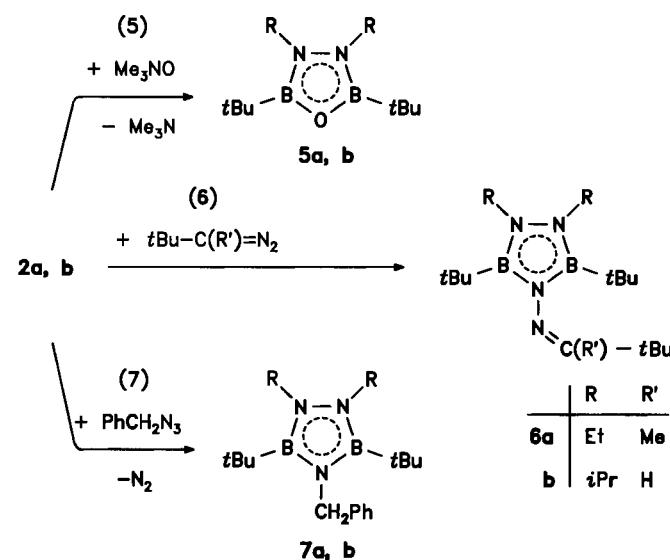


N-1 von **4a**, teils wegen *cis-trans*-Stellung der Et-Gruppe bezüglich der beiden Liganden am Atom B-4, teils wegen zusätzlicher 3J -Kopplung mit NH, ein nicht aufgelöstes ^1H -NMR-Muster ergeben. — Das Cl-Atom von **4b** lässt sich nach Gl. (4) gegen Hydrid austauschen, und zwar entweder mit LiBH₃ als Hydridierungsmittel oder mit Li*t*Bu, das infolge der Abspaltung von Isobuten ebenfalls als homogenes Hydridierungsmittel fungiert. Versuche, dieselbe Reaktion mit **4a** durchzuführen, verlaufen unübersichtlich.



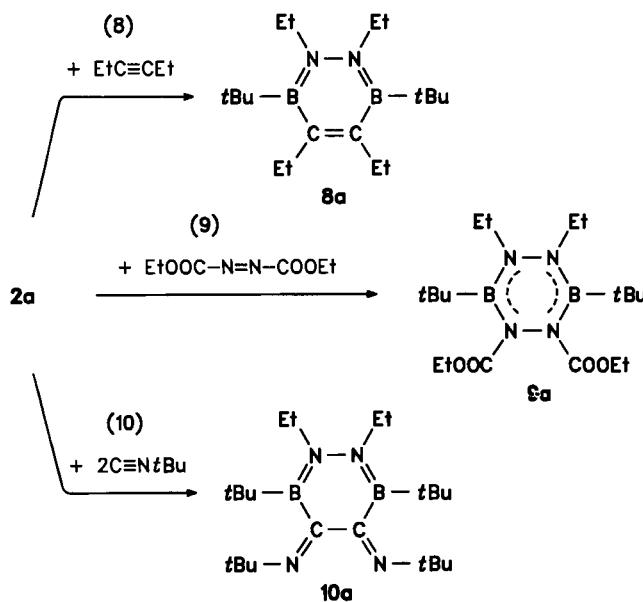
Die Titelverbindungen **2a**, **b** sind in Lösung bei 0°C nur kurzfristig haltbar. Gleichmolare Mengen an **4a** bzw. **4b** und $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ erbringen zwar die berechnete Menge an festem LiCl , aber alle Versuche, die Produkte **2a**, **b** aus ihrer Mischung mit $\text{HNC}_9\text{H}_{18}$ und den Lösungsmitteln Pentan, Hexan und THF in Substanz zu isolieren, führen zu einem von uns nicht aufgeklärten Gemisch von Produkten. Der hauptsächlich spektroskopische Anhaltspunkt für die Konstitution von **2a**, **b** ist das Verschwinden des ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta = 14$ und die gleichzeitige Verstärkung des Signals um $\delta = 60$ im Verlauf der Zugabe von $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ zu **4a**, **b**. Daß sich tatsächlich die Titelverbindungen gebildet haben, schließen wir aus sechs Abfangreaktionen, die die B—B-Bindung oxidativ öffnen, die B—N—N—B-Kette aber intakt lassen. Es handelt sich dreimal um den Einschub eines Atoms in die B—B-Bindung unter Aufweitung von **2a**,

b zum Fünfring [Gl. (5)–(7)] und dreimal um die Addition ungesättigter Systeme unter Aufweitung zum Sechsring [Gl. (8)–(10)].

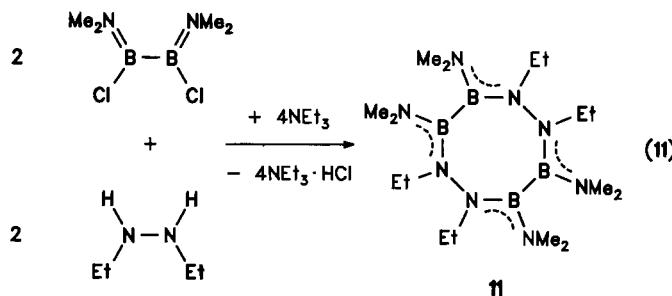


Die Produkte **5a**, **b** entstehen durch Einschub des O-Atoms von Me_3NO in die B—B-Bindung von **2a**, **b**. Insbesondere die oxidative Öffnung von B—C-Bindungen mit Me_3NO ist wohlbekannt^[8]. Die Produkte **5a**, **b** haben zumindest bezüglich der NMR-Messung C_{2v} -Symmetrie, wie sich u.a. aus der Äquivalenz aller vier Me-Gruppen von *iPr* in **5b** ergibt. — Die Produkte **6a**, **b** entspringen der Reduktion der Diazogruppe durch 1,1-Addition von **2a**, **b** an das β -N-Atom. Wir schließen die Konstitution von **6a**, **b** aus der NMR-spektroskopisch sich ergebenden paarweisen Äquivalenz der Molekülfragmente R, *t*Bu und B. — Obwohl mit Diazoalkanen verwandt, reagiert das Azid PhCH_2N_3 mit **2a**, **b** nicht über das endständige N-Atom, sondern es schiebt sich unter Abspaltung von N_2 ein Nitren in die B—B-Bindung ein. Eine ähnliche Einschiebung hatten wir auch im Falle der B—B-Bindung des besonders gespannten Dreirings [$\cdots t\text{BuB} \cdots \text{BtBu} \cdots \text{NtBu} \cdots$] beobachtet^[9]. — Die Reaktion von **2a** mit 3-Hexin stellt eine cyclische Variante der seit langem bekannten Reaktion von Diboran(4)-Derivaten mit Alkinen dar. Beim Sechsring **8a** handelt es sich zwar um ein mit Benzol isoelektronisches 6π -Elektronen-System, doch läßt sich wegen der Bindung der elektronegativen N-Atome aneinander eine π -Elektronen-Verteilung erwarten, die drei lokalisierten Doppelbindungen näherkommt als einem aromatischen System. Immerhin ist **8a** wohl planar gebaut, wie die Äquivalenz beider Methylenprotonen bei allen vier Et-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum zeigt. — Im Gegensatz dazu muß man das Cycloaddukt **9a** aus **2a** und Azodicarbonäure-diethylester, ein 8π -Elektronen-System, als nicht-planar ansehen, da zwar die beiden Molekülhälften mit je einer Ringatomsequenz N—B—N einander äquivalent sind, nicht aber die beiden Methylenprotonen von Et. Ob die Äquivalenz der Molekülhälften durch eine C_2 -Achse (twist- oder Sesselform) oder eine Spiegelebene (Wannenform) hervorgerufen wird, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. —

Entsprechende Aussagen lassen sich für das Produkt **10a** treffen, ein chinoides 4π -Elektronen-System mit zwei äquivalenten Ringatomsequenzen N—B—C, demzufolge auch zwei äquivalente Et-Gruppen, aber nicht-äquivalente Methylenprotonen.



Wählt man anstelle von Di-*tert*-butyldichlordinboran(4) die entsprechende 1,2-Bis(dimethylamino)-Verbindung als Kondensationskomponente zusammen mit 1,2-Diethylhydrazin, so spaltet sich zwar in Gegenwart von NEt_3 die gesamte mögliche Menge an HCl ab, man erhält aber statt des erwarteten Vierrings vom Typ **2** den entsprechenden neuartigen Achtring **11** [Gl. (11)].



In Lösung lässt sich NMR-spektroskopisch nur je eine Et- und NMe_2 -Gruppe und nur ein B-Atom finden, was C_{2v} -Symmetrie voraussetzt, und die Äquivalenz der beiden CH_2 -Protonen zeigt weiterhin einen planaren Achtring an, so daß insgesamt D_{2h} -Symmetrie vorliegt. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung $\delta = 36.9$ ist für ein nichtgespanntes Tetraaminodiboran(4)-Gerüst typisch^[7] und bietet ein Indiz dafür, daß sich nicht der ursprünglich erwartete Vierring vom Typ **2** gebildet hat, dessen gespanntes Ringsystem die B-Atome deutlich weniger abschirmen würde. Die NMR-Signalmuster bleiben beim Abkühlen auf -50°C erhalten, ein Zeichen dafür, daß auch bei tiefer Temperatur keine nicht-planare Achtring-Konformation auftritt bzw. daß diese, wenn sie auftrete, einem Fluktuiierungs-Prozeß unterliege, der gegen-

über der NMR-Zeitskala noch immer schnell wäre. Der Gedanke an einen nicht-planaren Achtring in Lösung liegt deshalb nahe, weil für den Kristall die Röntgenstrukturanalyse von **11** (Abb. 1, Tab. 1) einen solchen Achtring in einer Twist-Konformation mit D_2 -Symmetrie ergibt. Kurze B—N-Abstände von 143.2 (endocyclisch) und 142.8 pm (exocyclisch) gehen auf die für Diaminoborane typischen Doppelbindungsanteile vom Allyl-Anion-Typ zurück und sind nur wenig größer als die BN-Abstände in isolierten BN-Doppelbindungen^[1]. Die B—B- und N—N-Abstände von 172.0 bzw. 144.5 pm entsprechen normalen Einfachbindungen. Die Winkelsumme an den Atomen B und N1 weist diese als planar konfiguriert aus, während diese Summe mit 354.7° für die Ring-N-Atome eine deutliche Abweichung von der Planarität anzeigt. Den Achtring ($-\text{BX}-\text{CH}-\text{CH}-\text{BX}-$)₂ ($\text{X} = \text{NMe}_2$)^[10] kann man zwar bezüglich seiner Twist-Form und der D_2 -Symmetrie mit **11** vergleichen, nicht aber bezüglich der Faltungen des Ringgerüsts. So lassen sich bei einem Diederwinkel B—C—C—B von 0° alle Ringatome in zwei Ebenen unterbringen, während dies im Falle von **11** bei Diederwinkeln N—B—B—N und B—N—N—B von 116.2 bzw. 105.9° nicht möglich ist.

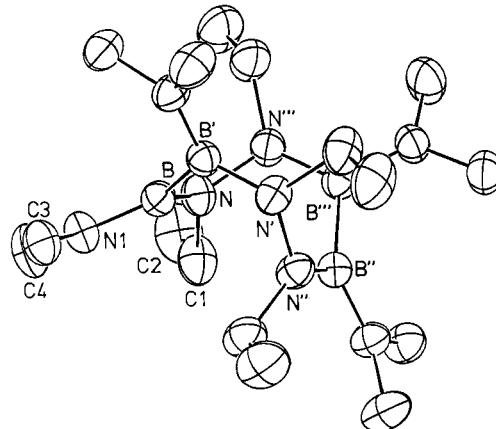


Abb. 1. Struktur von **11** im Kristall ohne H-Atome (Ellipsoide mit 30% der Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: B—B' 172.0(2), N'—N'' 144.5(1), B—N 143.2(1), B—N1 142.8(1), N—C1 150.4(1); B'—B—N 118.52(7), B—N—N'' 117.53(7), B'—B—N1 121.31(7), N—B—N1 120.14(9), B—N—C1 124.93(9), N''—N—C1 112.21(8), B—N1—C3 122.11(9), B—N1—C4 126.2(1), C3—N1—C4 111.2(1)

Zweifellos bildet sich im Zuge der Reaktion (11) im ersten Kondensationsschritt eine Kette $\text{Cl}-\text{B}(\text{NMe}_2)-\text{B}(\text{NMe}_2)-\text{N}(\text{Et})-\text{N}(\text{Et})-\text{H}$. Ob es dann zur Bildung eines Vierrings oder zur linearen Weiterkondensation kommt, ist ungewiß. Da die Vierringe **2a**, **b** in Lösung kurzfristig stabil sind und jedenfalls nicht zum Achtring dimerisieren, könnte man meinen, daß ein Vierring vom Typ **2** mit B-gebundenen NMe_2 -Gruppen anstelle von *t*Bu mindestens ebenso stabil ist. Dies spricht gegen das Auftreten eines Vierrings bei Reaktion (11). Das dem hypothetischen 1,2,3,4-Diazadiboretidin **2c**, $[(\text{Me}_2\text{N})\text{BN}(\text{tBu})]_2$, entsprechende 1,3,2,4-Isomere **1c** ist bekannt und bezüglich der Cyclodimerisierung zum Achtring stabil^[11].

Experimenteller Teil

NMR: Bruker WP-80 SY (¹H), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B), Bruker WH 270 (¹³C), die Produkte **4a**, **b**, **9a**, **10a** mit Varian unity 500 (¹H, ¹³C); in CDCl₃. – CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyzer 1106; die für die Produkte **5a**, **b**, **6b**, **7a**, **9a** gefundenen C-Werte schwanken von Bestimmung zu Bestimmung und werden im folgenden nicht genannt. – MS: Varian MAT CH5 (70 eV).

tert-Butylchlor(phenylamino)boran (3): Zu einer Lösung von 0.99 g (5.37 mmol) 1,2-Diphenylhydrazin und 1.11 g (11.0 mmol) Triethylamin in 20 ml Ether tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.11 g (5.37 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4)^[12] in 10 ml Ether und lässt noch 1 h bei 0°C röhren. Dann wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Durch Umkondensation bei Raumtemp./0.001 Torr erhält man 1.67 g (65%) farblos flüssiges **3**. – ¹H-NMR: δ = 1.12 (s, 9H, *t*Bu), 6.24 (s, 1H, NH), 7.28 (s, 5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 43.6. – ¹³C-NMR: δ = 22.6 (s, BC), 27.7 (q, Me), 123.7, 124.5, 128.8 (3 d, Ph), 141.0 (NC).

3,4-Di-*tert*-butyl-4-chlor-1,2-diethyl-1,2-diazonia-3,4-diborata-2-cyclobuten (4a): Zu 6.20 g (30.0 mmol) Cl(*t*Bu)B – B(*t*Bu)Cl und 3.54 g (35.0 mmol) NEt₃ in 100 ml Pentan gibt man bei 0°C 2.64 g (30.0 mmol) 1,2-Diethylhydrazin und lässt 2 h bei Raumtemp. röhren. Nach Abfiltrieren der Salze und Einengen der Lösung i. Vak. gewinnt man aus Pentan 6.17 g (80%) **4a**, Schmp. 82°C. – ¹H-NMR: δ = 0.83, 0.93 (2 s, je 9H, *t*Bu), 1.15, 1.16 (2 t, *J* = 7.3 Hz, 6H, 2 Me von Et), 3.03 – 3.11 (2H, CH₂ I), 3.23 (d/q, *J* = 15.0/7.0 Hz, 1H, H_a von CH₂ II), 3.44 (d/q, *J* = 15.0/7.6 Hz, 1H, H_b von CH₂ II), 5.0 (breit, 1H, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 14.0, 59.5 (1:1). – ¹³C-NMR: δ = 11.8, 13.4 (2 q, 2 Me von Et), 21.0 (breit, 2 BC), 28.3, 28.6 (2 q, 2 *t*Bu), 39.7, 41.9 (2 t, 2 CH₂).

C₁₂H₂₉B₂N₂O (258.5) Ber. C 55.77 H 11.31 N 10.84
Gef. C 55.33 H 11.51 N 10.96

3,4-Di-*tert*-butyl-4-chlor-1,2-diisopropyl-1,2-diazonia-3,4-diborata-2-cyclobuten (4b): Ebenso erhält man aus 6.20 g (30.0 mmol) Cl(*t*Bu)B – B(*t*Bu)Cl, 3.54 g (35.0 mmol) NEt₃ und 3.49 g (30.0 mmol) 1,2-Diisopropylhydrazin 6.38 g (75%) **4b**, Schmp. 88°C. – ¹H-NMR: δ = 0.79, 0.93 (2 s, je 9H, *t*Bu), 1.24, 1.25, 1.26, 1.43 (4 d, *J* = 7 Hz, je 3H, 4 Me von 2 iPr), 3.48 (sept/d, *J* = 6.7/3.1 Hz, 1H, 1-CHMe₂), 3.82 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2-CHMe₂), 5.38 (breit, 1H, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 14.4, 61.1 (1:1). – ¹³C-NMR: δ = 16.1, 18.9, 19.3, 23.9 (4 q, 4 Me von 2 iPr), 22.0 (breit, 2 BC), 28.6, 28.8 (2 q, 2 *t*Bu), 50.4, 53.1 (2 d, 2 CH).

C₁₄H₃₃B₂N₂O (286.5) Ber. C 58.69 H 11.61 N 9.78
Gef. C 58.84 H 11.93 N 9.87

3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-diisopropyl-1,2-diazonia-3,4-diborata-2-cyclobuten (4b'): Zu 0.79 g (2.76 mmol) **4b in 10 ml Pentan gibt man bei 0°C 1.72 ml 1.6 M LiBu in Pentan. Es wird 14 h bei Raumtemp. gerührt, dann filtriert und eingeeengt. Aus Pentan kristallisieren 0.45 g (53%) **4b'**, Schmp. 48°C. Geht man von 0.44 g (1.54 mmol) **4b** in 10 ml THF und 1.54 ml 1.0 M LiBHET₃ in THF aus und verfährt dann wie oben, so erhält man 0.24 g (61%) **4b'**. – ¹H-NMR: δ = 0.80, 0.94 (2 s, je 9H, 2 *t*Bu), 1.15, 1.29 (2 d, *J* = 7 Hz, 6H, Me von iPr), 1.26 (d, *J* = 7 Hz, 6H, Me von iPr), 3.40 (sept/d, *J* = 6.4/2.4 Hz, 1H, 1-CHMe₂), 3.84 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H, 2-CHMe₂), 5.00 (breit, 1H, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 3.5 (die erwartete Dublettstruktur wird nicht aufgelöst), 66.4 (1:1). – ¹³C-NMR: δ = 14.4, 19.3, 20.0, 23.8 (4 q, 4 Me von 2 iPr), 20.9 (breit, 2 BC), 28.8, 31.6 (2 q, 2 *t*Bu), 50.0, 51.6 (2 d, 2 CH).**

C₁₄H₃₄B₂N₂ (252.1) Ber. C 66.71 H 13.60 N 11.11
Gef. C 66.56 H 13.82 N 11.05

3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-diethyl-1,2,3,4-diazadiboretidin (2a): Man vereint eine Lösung von 1.30 g (5.03 mmol) **4a** in 20 ml Pentan mit

B. Thiele, P. Paetzold, U. Englert

einer Lösung von 0.75 g (5.03 mmol) Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperid in 10 ml Hexan/THF (1:1) bei 0°C und röhrt 1 h bei 0°C. Die erhaltene Lösung gibt nur ein ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 58.0.

3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-diisopropyl-1,2,3,4-diazadiboretidin (2b): Ebenso erhält man mit denselben Stoffmengen an **4b** und Base eine Lösung von **2b** mit einem ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 60.2.

2,5-Di-*tert*-butyl-3,4-diethyl-1,3,4,2,5-oxadiazadiborolidin (5a): Aus 0.58 g **4a** und 0.33 g LiNC₉H₁₈ (je 2.24 mmol) gewinnt man wie oben **2a** und gibt bei 0°C zu der Mischung 0.17 g (2.24 mmol) Trimethylamin-oxid. Man röhrt 3 d bei 0°C, filtriert, entfernt bei 0°C/0.001 Torr aus dem Filtrat alles Flüchtige und kann dann bei 22°C/0.001 Torr 0.24 g (45%) farbloses, flüssiges **5a** überkondensieren. – ¹H-NMR: δ = 1.02 (s und t, *J* = 7.3 Hz, 24H, 2 *t*Bu und Me von 2 Et), 3.39 (q, *J* = 6.9 Hz, 4H, 2 CH₂). – ¹¹B-NMR: δ = 33.4. – ¹³C-NMR: δ = 16.4 (q, Me von Et), 17.9 (breit, BC), 28.6 (q, Me von *t*Bu), 36.8 (t, NC).

C₁₂H₂₈B₂N₂O (238.0) Ber. H 11.86 N 11.77
Gef. H 12.06 N 11.72

2,5-Di-*tert*-butyl-3,4-diisopropyl-1,3,4,2,5-oxadiazadiborolidin (5b): Ausgehend von 1.31 g **4b**, 0.67 g LiNC₉H₁₈ und 0.34 g Me₃NO (je 4.57 mmol) erhält man ebenso 0.50 g (41%) **5b**. – ¹H-NMR: δ = 1.02 (s, 18H, 2 *t*Bu), 1.29 (d, *J* = 7.0 Hz, 12H, Me von 2 iPr), 3.99 (sept, *J* = 7.1 Hz, 2H von 2 iPr). – ¹¹B-NMR: δ = 34.7. – ¹³C-NMR: δ = 20.5 (breit, BC), 22.5 (q, Me von iPr), 29.0 (q, Me von *t*Bu), 47.1 (d, NC).

C₁₄H₃₂B₂N₂O (266.0) Ber. C 12.12 H 10.53
Gef. C 11.87 N 10.14

3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-diethyl-4-[{1,2,2-trimethylpropyliden}amino]-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (6a): Zu **2a**, das man wie oben aus 1.07 g **4a** und 0.61 g LiNC₉H₁₈ (je 4.14 mmol) erhalten hat, gibt man bei 0°C 0.46 g (4.14 mmol) *tert*-Butyl(methyl)diazomethan. Es wird 14 h bei 0°C gerührt, dann filtriert, i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand zweimal bei –80°C aus Pentan kristallisiert. Ausb. 1.06 g (77%) farbloses **6a**, Schmp. 68°C. – ¹H-NMR: δ = 0.97 (s und t, *J* = 6.2 Hz, 24H, 2 *t*Bu, Me von 2 Et), 1.18 (s, 9H, CrBu), 1.67 (s, 3H, N=CM₂), 3.45 (q, *J* = 6.8 Hz, 4H, 2 CH₂). – ¹¹B-NMR: δ = 30.9. – ¹³C-NMR: δ = 12.7 (q, N=CM₂), 15.6 (q, Me von Et), 18.6 (breit, BC), 27.4 (q, Me von CtBu), 30.0 (q, Me von BtBu), 36.9 (t, CH₂), 39.0 (s, CCMe₃), 175.8 (s, N=C).

C₁₈H₄₀B₂N₄ (334.2) Ber. C 64.69 H 12.07 N 16.77
Gef. C 64.75 H 12.37 N 16.85

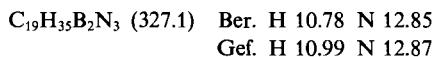
3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-diethyl-4-[{1,2,2-trimethylpropyliden}amino]-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (6b): Ebenso gewinnt man aus 1.15 g **4b**, 0.59 g LiNC₉H₁₈ und 0.39 *tert*-Butyldiazomethan (je 4.01 mmol) 0.56 g (40%) **6b**, Schmp. 57°C. – ¹H-NMR: δ = 0.99 (s, 18H, 2 BtBu), 1.14 (s, 9H, CtBu), 1.17 (d, *J* = 7.0 Hz, 12H, Me von 2 iPr), 3.95 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH von 2 iPr), 7.28 (s, N=CH). – ¹¹B-NMR: δ = 35.9. – ¹³C-NMR: δ = 22.1 (q, Me von iPr), 26.8 (q, Me von CtBu), 29.9 (q, Me von BtBu), 35.3 (s, CCMe₃), 47.5 (d, CH von iPr), 173.0 (d, N=C).

C₁₉H₄₂B₂N₄ (348.2) Ber. H 12.16 N 16.09
Gef. H 12.06 N 15.36

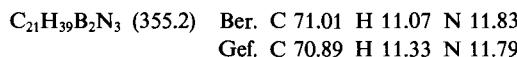
4-Benzyl-3,5-di-*tert*-butyl-1,2-diethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (7a): Man bereitet aus 0.90 g **4a** und 0.51 g LiNC₉H₁₈ (je 3.48 mmol) wie oben **2a** und fügt bei 0°C 0.46 g (3.48 mmol) Benzylazid hinzu, wobei sofort die Entwicklung von N₂ einsetzt. Es wird 12 h bei 0°C gerührt, dann filtriert und das Filtrat bei 50°C i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Bei Badtemp. 140°C/0.001 Torr lassen sich 0.62 g **7a** als farblose, viskose Flüssigkeit umkondensieren. – ¹H-NMR: δ =

1,2,3,4-Diazadiboretidine

0.96 (s, 18 H, 2 *tBu*), 1.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 6 H, Me von 2 Et), 3.52 (q, *J* = 6.4 Hz, 4 H, CH₂ von 2 Et), 4.84 (s, 2 H, CH₂ von CH₂Ph), 6.96–7.38 (5 H, Ph). — ¹¹B-NMR: δ = 33.2. — ¹³C-NMR: δ = 15.6 (q, Me von Et), 18.7 (breit, BC), 30.4 (q, Me von *tBu*), 37.1 (t, CH₂ von Et), 47.1 (t, CH₂ von CH₂Ph), 125.67, 128.06 (2 d, o-C bzw. m-C), 125.74 (d, p-C), 144.74 (s, i-C).

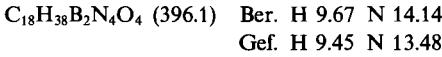


4-Benzyl-3,5-di-*tert*-butyl-1,2-diisopropyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (7b): Ebenso setzt man 1.27 g **4b**, 0.73 g LiNC₉H₁₈ und 0.66 g (je 4.92 mmol) Benzylazid miteinander um. Man erhält 0.49 g (28%) **7b** durch Kristallisieren aus Pentan bei –80°C, Schmp. 60°C. — ¹H-NMR: δ = 0.94 (s, 18 H, 2 *tBu*), 1.22 (d, *J* = 7.0 Hz, 12 H, Me von 2 iPr), 4.00 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2 H, CH von 2 iPr), 4.74 (s, 2 H, CH₂), 7.00–7.29 (5 H, Ph). — ¹¹B-NMR: δ = 39.2. — ¹³C-NMR: δ = 19.6 (breit, BC), 22.1 (q, Me von iPr), 29.9 (q, Me von *tBu*), 47.2 (t, CH₂), 47.3 (d, CH von iPr), 125.9 (d, p-C), 126.0, 128.0 (2 d, o-C bzw. m-C), 143.6 (s, i-C).



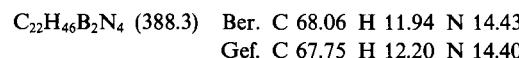
3,6-Di-*tert*-butyl-1,2,4,5-tetraethyl-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,3,6-diazadiborin (8a): Zu 4.57 mmol **2a**, wie oben bereitet aus 1.18 g **4a** und 0.67 g LiNC₉H₁₈, gibt man bei 0°C 0.38 g (4.57 mmol) 3-Hexin. Es wird 4 d bei 0°C gerührt, filtriert, zur Trockne eingeengt und i. Vak. getrocknet. Das Produkt lässt sich bei Badtemp. 90°C/0.001 Torr umkondensieren und kristallisiert im Kühler. Aus Pentan erhält man bei –80°C 0.64 g (46%) farbloses **8a**, Schmp. 39°C. — ¹H-NMR: δ = 0.88, 0.89 (2 t, *J* = 7.0 Hz, 12 H, Me von 2 CEt und 2 NEt), 1.13 (s, 18 H, 2 *tBu*), 2.59 (q, *J* = 7.4 Hz, 4 H, CH₂ von 2 CEt), 3.55 (q, *J* = 6.9 Hz, 4 H, CH₂ von 2 NEt). — ¹¹B-NMR: δ = 40.5. — ¹³C-NMR: δ = 13.9, 16.5 (2 q, Me von Et), 23.7 (t, CH₂ von CEt), 31.1 (q, Me von *tBu*), 39.9 (t, CH₂ von NEt). — MS: *m/z* (%) = 304 (100) [M⁺], 289 (38) [M – Me], 275 (38) [M – Et], 247 (67) [M – C₄H₉] u.a. — Die C,H,N-Analyse ergab keine reproduzierbaren Werte.

3,6-Di-*tert*-butyl-4,5-bis(ethoxycarbonyl)-1,2-diethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborinan (9a): Aus 0.75 g **4a** und 0.43 g LiNC₉H₁₈ (je 2.90 mmol) bereitet man wie oben **2a**, gibt bei 0°C 0.51 g (2.90 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester zu und röhrt 14 h bei 0°C. Man filtriert und engt das Filtrat zuletzt bei 60°C i. Vak. ein. Bei Badtemp. 110°C/0.001 Torr lassen sich aus dem Reaktionsgut 0.64 g (56%) **9a** abtreiben, eine farblose, zähe Flüssigkeit. — ¹H-NMR: δ = 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, Me von 2 NEt), 1.09 (s, 18 H, 2 *tBu*), 1.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, Me von 2 OEt), 3.12 (d/q, *J* = 14.6/6.7 Hz, 2 H, H_a von 2 NCH₂), 3.54 (d/q, *J* = 14.7/7.3 Hz, 2 H, H_b von 2 NCH₂), 4.09 (d/q, *J* = 10.7/7.0 Hz, 2 H, H_a von 2 OEt), 4.15 (d/q, *J* = 10.7/7.0 Hz, 2 H, H_b von 2 OEt). — ¹¹B-NMR: δ = 27.3. — ¹³C-NMR: δ = 13.1 (q, Me von NEt), 14.5 (q, Me von OEt), 28.3 (q, Me von *tBu*), 37.9 (pseudo-t, NCH_aH_b), 61.5 (pseudo-t, OCH_aH_b), 157.0 (s, CO₂Et).

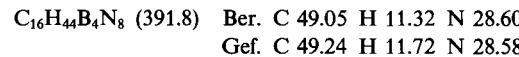


3,6-Di-*tert*-butyl-4,5-bis(*tert*-butylimino)-1,2-diethyl-1,2-diazo-3,6-diborata-2,6-cyclohexadien (10a): 0.81 g **4a** und 0.47 g LiNC₉H₁₈ (je 3.13 mmol) werden wie oben in **2a** übergeführt. Nach Zugabe von 0.52 g (6.26 mmol) *tert*-Butyisonitril bei 0°C wird die Reaktionslösung 14 h bei 0°C gerührt. Man filtriert und engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein. Bei –80°C kristallisieren aus Pentan 0.89 g (74%) **10a**, Schmp. 135°C. — ¹H-NMR: δ = 1.06 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, Me von 2 Et), 1.08 (s, 18 H, 2 BtBu), 1.21 (s, 18 H, 2 NtBu), 3.05 (d/q, *J* = 14.0/7.0 Hz, 2 H, H_a von 2 CH₂), 3.60 (d/q, *J* = 14.6/7.3 Hz, H_b von 2 CH₂). — ¹¹B-NMR: δ = 42.7. — ¹³C-

NMR: δ = 12.9 (q, Me von Et), 19.6 (breit, BC), 29.9 (q, Me von BtBu), 30.7 (q, Me von NtBu), 38.9 (pseudo-t, CH_aH_b), 58.3 (s, NC), 183.1 (breit, C=N).



3,4,7,8-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,5,6-tetraethyl-1,2,5,6,3,4,7,8-tetrazatetaborocan (11): Zu 1.81 g (10.0 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4)^[13] und 2.02 g (20.0 mmol) NEt₃ in 200 ml Pentan gibt man bei –78°C 0.88 g (10.0 mmol) 1,2-Diethylhydrazin. Man röhrt 4 h bei 0°C und filtriert Triethylammoniumchlorid ab, das sich erst nach längerem Stehenlassen vollständig abscheidet. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Aus Pentan kristallisieren bei –80°C 0.95 g (49%) **11**, Schmp. 101°C. — ¹H-NMR: δ = 1.02 (t, *J* = 7.0 Hz, 12 H, Me von 4 Et), 2.62 (s, 24 H, 4 NMe₂), 3.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 8 H, 4 CH₂). — ¹¹B-NMR: δ = 36.9. — ¹³C-NMR: δ = 15.6 (q, Me von Et), 41.2 (q, NMe₂), 47.8 (t, CH₂).



Tab. 1. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Nicht-Wasserstoffatome von **11**

	x	y	z	B
B	6751 (4)	2220 (1)	1971.3 (9)	4.78 (5)
N	6777 (2)	1786.9 (8)	2344.6 (6)	5.27 (4)
N1	5531 (3)	2173.5 (9)	1602.4 (6)	5.52 (4)
C1	5236 (4)	1523 (1)	2575 (1)	7.37 (7)
C2	5222 (5)	851 (1)	2615 (1)	9.62 (9)
C3	5367 (4)	2626 (1)	1239.4 (8)	6.61 (7)
C4	4467 (4)	1651 (1)	1501 (1)	7.93 (7)

Röntgenstrukturanalyse von 11: Orthorhomatische Raumgruppe *Fddd* (Nr. 70); *a* = 792.0(1), *b* = 2225.3(4), *c* = 2835.0(4) pm, *V* = 4.997(2) nm³, *Z* = 8, $Q_{\text{ber.}} = 1.0417 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu-}K_{\alpha}) = 4.58 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-CAD4, Cu- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 154.06 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, Raumtemp., Kristallgröße 0.7 × 0.7 × 0.5 mm³, 2583 Reflexe im ω -9-scan-Versfahren. Empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden^[14]. Abschließende Verfeinerung mit 978 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $I \geq 3\sigma(I)$ für 109 Parameter, und zwar die Nichtwasserstoffatome anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop. Konvergenz bei *R* = 0.071, $R_w = 0.071$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$. Maximale Restelektronendichte 310 e/nm³^[15]. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

^[1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.

^[2] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195 bis 205.

^[3] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch. Teil B* **1984**, *39*, 1696–1701.

^[4] T. Franz, E. Hanekir, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 900–916.

^[5] P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch. Teil B* **1988**, *43*, 839–845.

^[6] B. Thiele, P. Schreyer, U. Englert, P. Paetzold, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2209–2216.

^[7] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR, Grundlagen und Fortschritte*, Springer, Berlin, **1978**, Bd. 14.

^[8] R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 70–90.

^[9] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902.

- [¹⁰] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 963–964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 926–927.
[¹¹] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
[¹²] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56–57.
[¹³] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
[¹⁴] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England), Louvain (Belgium), **1980**.
[¹⁵] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer

CSD-56464, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[227/92]

CAS-Registry-Nummern

2a: 142842-03-3 / **2b:** 142842-04-4 / **3:** 142842-02-2 / **4a:** 142866-80-6 / **4a** (Boran): 142842-15-7 / **4b:** 142866-79-3 / **4b** (Boran): 142842-16-8 / **4b':** 142866-78-2 / **4b'** (Boran): 142842-17-9 / **5a:** 142842-05-5 / **5b:** 142842-06-6 / **6a:** 142842-07-7 / **6b:** 142842-08-8 / **7a:** 142842-09-9 / **7b:** 142842-10-2 / **8a:** 142842-11-3 / **9a:** 142842-12-4 / **10a:** 142842-13-5 / **11:** 142842-14-6 / **CIB(tBu)B(tBu)Cl:** 72428-47-8 / **CIB(NMe₂)B(NMe₂)Cl:** 64541-76-0 / **PhNHNHPh:** 122-66-7 / **EtNHNHET:** 1615-80-1 / **iPrNHNHPr:** 3711-34-0 / **LiNC₉H₁₈:** 38227-87-1 / **Me₃NO:** 1184-78-7 / **tBuC(Me)N₂:** 65496-01-7 / **tBuCHN₂:** 762-64-1 / **PhCH₂N₃:** 622-79-7 / **EtC≡CEt:** 928-49-4 / **EtO₂CN=NCO₂Et:** 1972-28-7 / **CNtBu:** 7188-38-7