

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 $[\equiv BR' \equiv NR \equiv BR' \equiv NR \equiv]$ (**1**). They are formed from the diborane(4) $Cl-B(tBu)-B(tBu)-Cl$ and the hydrazines $RHN-NHR$ in the presence of NEt_3 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 $LiNC_9H_{18}$. Whereas the pure products **2a, b** are instable, solutions of **2a, b** in alkanes can be handled at $0^\circ C$ without considerable decomposition. Reaction of **2a, b** with the amine oxide Me_3NO leads to insertion of an O atom, reaction with diazoalkane $tBuCR'N_2$

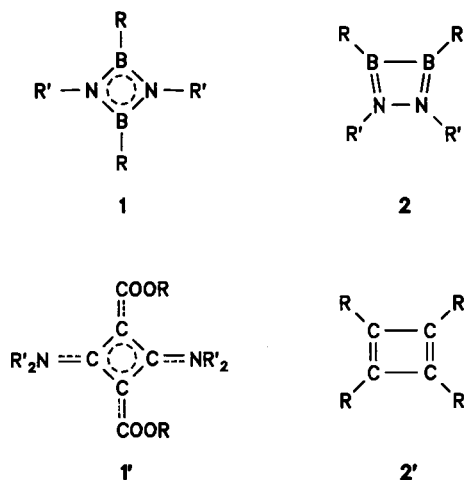
($R' = H, Me$) to insertion of its β -N atom, and reaction with the azide $PhCH_2N_3$ to insertion of a nitrene N atom into the B-B bond of **2a, b** with formation of five-membered rings **5a, b** or **6a, b** or **7a, b**, respectively. Six-membered rings **8a, 9a, 10a**, respectively, are the products of the insertion of the $C \equiv C$ unit of 3-hexyne, the $N=N$ unit of $EtO_2C-N=N-CO_2Et$, or the unsaturated C atoms of two molecules of $C \equiv NtBu$ into the B-B bond of **2a**. The condensation of the diaminodiborane(4) $Cl-B(NMe_2)-B(NMe_2)-Cl$ with the hydrazine $EtHN-NHEt$ in the presence of NEt_3 yields the corresponding eight-membered ring $[-B(NMe_2)-B(NMe_2)-NEt-NEt-]_2$ (**11**), which crystallizes in a twist conformation with symmetry group D_2 .

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

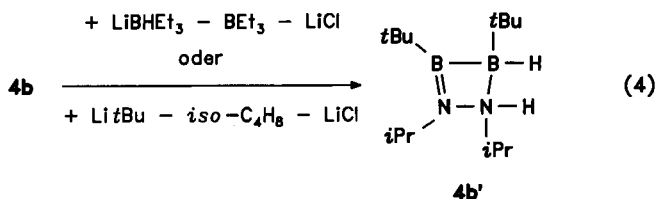
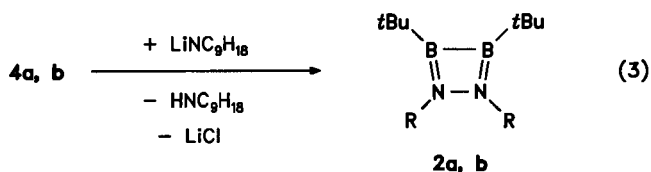
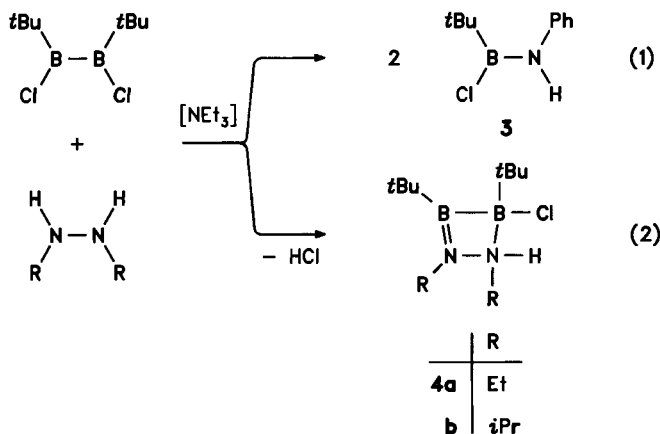
normalen, rechteckig gebauten Cyclobutadiene **2'** mit isolierten Doppelbindungen entspricht.

Wir stellten uns die Aufgabe, Produkte vom Typ **2** zu synthetisieren und gingen dabei von Di-tert-butylidichlordiboran(4) aus, das wir mit symmetrischen Hydrazinen $RHN-NHR$ in Gegenwart von NEt_3 zu einer Cyclokondensation bringen wollten. Setzt man 1,2-Diphenylhydrazin ein, so übt die Base NEt_3 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 NEt_3 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, $LiNC_9H_{18}$ [Gl. (3)].

Die Konstitution der Vierringe **4a, b** folgt aus den NMR-Spektren. So wird das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 14$ 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. ^{13}C -NMR-Spektren ausweisen, auch wenn die Methylenprotonen an

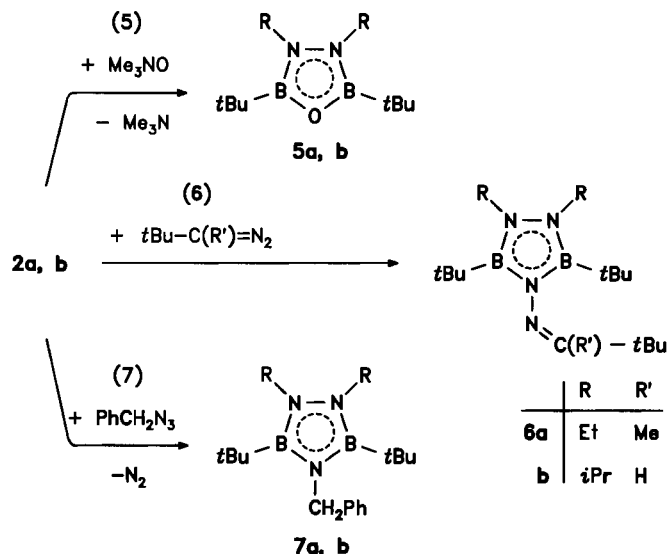


N-1 von **4a**, teils wegen *cis-trans*-Stellung der Et-Gruppe bezüglich der beiden Liganden am Atom B-4, teils wegen zusätzlicher 3J -Kopplung mit NH, ein nicht aufgelöstes ^1H -NMR-Muster ergeben. — Das Cl-Atom von **4b** läßt sich nach Gl. (4) gegen Hydrid austauschen, und zwar entweder mit LiBHET_3 als Hydridierungsmittel oder mit $\text{Li}t\text{Bu}$, das infolge der Abspaltung von Isobuten ebenfalls als homogenes Hydridierungsmittel fungiert. Versuche, dieselbe Reaktion mit **4a** durchzuführen, verlaufen unübersichtlich.



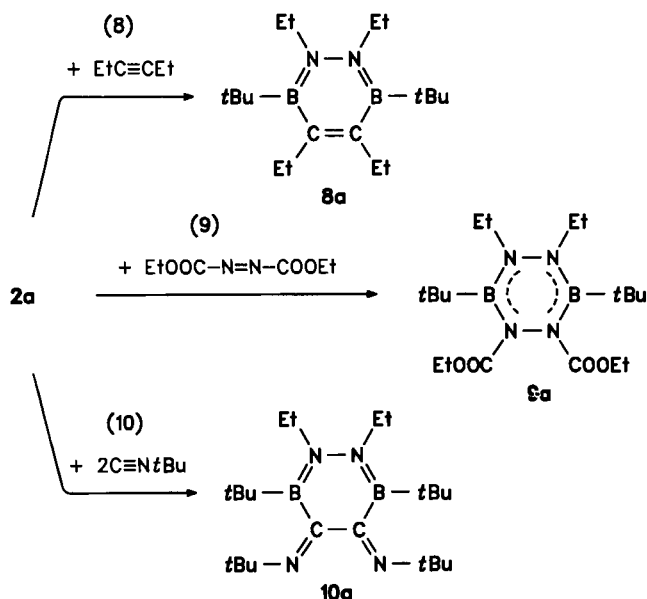
Die Titelverbindungen **2a, b** sind in Lösung bei 0°C nur kurzfristig haltbar. Gleichmolare Mengen an **4a** bzw. **4b** und $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ erbringen zwar die berechnete Menge an festem LiCl , aber alle Versuche, die Produkte **2a, b** aus ihrer Mischung mit $\text{HNC}_9\text{H}_{18}$ 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)].

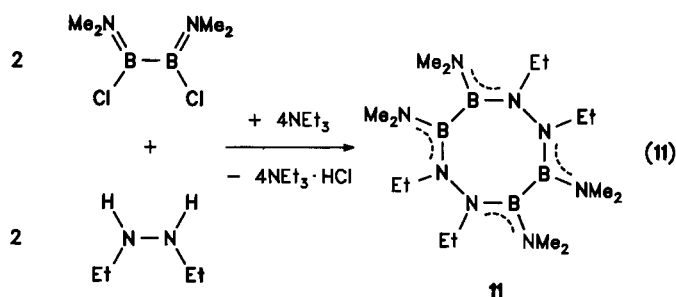


Die Produkte **5a, b** entstehen durch Einschub des O-Atoms von Me_3NO in die B—B-Bindung von **2a, b**. Insbesondere die oxidative Öffnung von B—C-Bindungen mit Me_3NO ist wohlbekannt^[8]. Die Produkte **5a, b** haben zumindest bezüglich der NMR-Messung C_{2v} -Symmetrie, wie sich u. a. aus der Äquivalenz 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, *tBu* 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 Einschlebung hatten wir auch im Falle der B—B-Bindung des besonders gespannten Dreirings [$\text{tBuB} \equiv \text{BtBu} \equiv \text{NtBu}$] 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 Azodicarbonsäure-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 4 π -Elektronen-System mit zwei äquivalenten Ringatomsequenzen N–B–C, demzufolge auch zwei äquivalenten Et-Gruppen, aber nicht-äquivalenten Methylenprotonen.



Wählt man anstelle von Di-*tert*-butyldichlordiboran(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 Tetraamindiboran(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 aufträte, einem Fluktuierungs-Prozeß unterläge, 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.

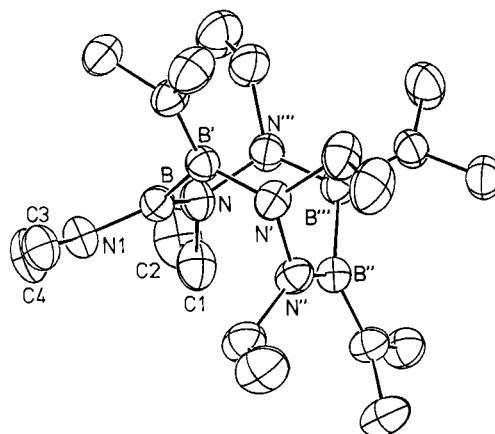


Abb. 1. Struktur von **11** im Kristall ohne H-Atome (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: B–B' 172.0(2), N'–N'' 144.5(1), B–N 143.2(1), B–N1 142.8(1), N–C1 150.4(1); B'–B–N 118.52(7), B–N–N'' 117.53(7), B'–B–N1 121.31(7), N–B–N1 120.14(9), 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**, $[(\text{Me}_2\text{N})\text{BN}(\text{tBu})_2]_2$, 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 (^{11}B), Bruker WH 270 (^{13}C), die Produkte **4a**, **b**, **9a**, **10a** mit Varian unity 500 (^1H , ^{13}C); in CDCl_3 . — CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyser 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 rühren. 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). — ^{11}B -NMR: δ = 43.6. — ^{13}C -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) $\text{Cl}(\text{tBu})\text{B}-\text{B}(\text{tBu})\text{Cl}$ und 3.54 g (35.0 mmol) NEt_3 in 100 ml Pentan gibt man bei 0°C 2.64 g (30.0 mmol) 1,2-Diethylhydrazin und läßt 2 h bei Raumtemp. rühren. 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, CH_2 I), 3.23 (d/q, *J* = 15.0/7.0 Hz, 1H, H_a von CH_2 II), 3.44 (d/q, *J* = 15.0/7.6 Hz, 1H, H_b von CH_2 II), 5.0 (breit, 1H, NH). — ^{11}B -NMR: δ = 14.0, 59.5 (1:1). — ^{13}C -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 CH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{ClN}_2$ (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) $\text{Cl}(\text{tBu})\text{B}-\text{B}(\text{tBu})\text{Cl}$, 3.54 g (35.0 mmol) NEt_3 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 *i*Pr), 3.48 (sept/d, *J* = 6.7/3.1 Hz, 1H, 1- CHMe_2), 3.82 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2- CHMe_2), 5.38 (breit, 1H, NH). — ^{11}B -NMR: δ = 14.4, 61.1 (1:1). — ^{13}C -NMR: δ = 16.1, 18.9, 19.3, 23.9 (4 q, 4 Me von 2 *i*Pr), 22.0 (breit, 2 BC), 28.6, 28.8 (2 q, 2 *t*Bu), 50.4, 53.1 (2 d, 2 CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{ClN}_2$ (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 Li*t*Bu 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 *i*Pr), 1.26 (d, *J* = 7 Hz, 6H, Me von *i*Pr), 3.40 (sept/d, *J* = 6.4/2.4 Hz, 1H, 1- CHMe_2), 3.84 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H, 2- CHMe_2), 5.00 (breit, 1H, NH). — ^{11}B -NMR: δ = 3.5 (die erwartete Dublettstruktur wird nicht aufgelöst), 66.4 (1:1). — ^{13}C -NMR: δ = 14.4, 19.3, 20.0, 23.8 (4 q, 4 Me von 2 *i*Pr), 20.9 (breit, 2 BC), 28.8, 31.6 (2 q, 2 *t*Bu), 50.0, 51.6 (2 d, 2 CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2$ (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

einer Lösung von 0.75 g (5.03 mmol) Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in 10 ml Hexan/THF (1:1) bei 0°C und rührt 1 h bei 0°C. Die erhaltene Lösung gibt nur ein ^{11}B -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 ^{11}B -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 $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ (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 rührt 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 CH_2). — ^{11}B -NMR: δ = 33.4. — ^{13}C -NMR: δ = 16.4 (q, Me von Et), 17.9 (breit, BC), 28.6 (q, Me von *t*Bu), 36.8 (t, NC).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ (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 $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ und 0.34 g Me_3NO (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 *i*Pr), 3.99 (sept, *J* = 7.1 Hz, 2H von 2 *i*Pr). — ^{11}B -NMR: δ = 34.7. — ^{13}C -NMR: δ = 20.5 (breit, BC), 22.5 (q, Me von *i*Pr), 29.0 (q, Me von *t*Bu), 47.1 (d, NC).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ (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 $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ (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, *Ct*Bu), 1.67 (s, 3H, N=CMe), 3.45 (q, *J* = 6.8 Hz, 4H, 2 CH_2). — ^{11}B -NMR: δ = 30.9. — ^{13}C -NMR: δ = 12.7 (q, N=CMe), 15.6 (q, Me von Et), 18.6 (breit, BC), 27.4 (q, Me von *Ct*Bu), 30.0 (q, Me von *Bt*Bu), 36.9 (t, CH_2), 39.0 (s, CCMe_3), 175.8 (s, N=C).

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_4$ (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-diisopropyl-4-(neopentylidenamino)-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**6b**): Ebenso gewinnt man aus 1.15 g **4b**, 0.59 g $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ 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 *t*Bu), 1.14 (s, 9H, *Ct*Bu), 1.17 (d, *J* = 7.0 Hz, 12H, Me von 2 *i*Pr), 3.95 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH von 2 *i*Pr), 7.28 (s, N=CH). — ^{11}B -NMR: δ = 35.9. — ^{13}C -NMR: δ = 22.1 (q, Me von *i*Pr), 26.8 (q, Me von *Ct*Bu), 29.9 (q, Me von *Bt*Bu), 35.3 (s, CCMe_3), 47.5 (d, CH von *i*Pr), 173.0 (d, N=C).

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_4$ (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 $\text{LiNC}_9\text{H}_{18}$ (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 N_2 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 =

0.96 (s, 18H, 2 *t*Bu), 1.02 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H, Me von 2 Et), 3.52 (q, $J = 6.4$ Hz, 4H, CH₂ von 2 Et), 4.84 (s, 2H, CH₂ von CH₂Ph), 6.96–7.38 (5H, Ph). — ¹¹B-NMR: $\delta = 33.2$. — ¹³C-NMR: $\delta = 15.6$ (q, Me von Et), 18.7 (breit, BC), 30.4 (q, Me von *t*Bu), 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).

C₁₉H₃₅B₂N₃ (327.1) Ber. H 10.78 N 12.85
Gef. H 10.99 N 12.87

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: $\delta = 0.94$ (s, 18H, 2 *t*Bu), 1.22 (d, $J = 7.0$ Hz, 12H, Me von 2 *i*Pr), 4.00 (sept, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH von 2 *i*Pr), 4.74 (s, 2H, CH₂), 7.00–7.29 (5H, Ph). — ¹¹B-NMR: $\delta = 39.2$. — ¹³C-NMR: $\delta = 19.6$ (breit, BC), 22.1 (q, Me von *i*Pr), 29.9 (q, Me von *t*Bu), 47.2 (t, CH₂), 47.3 (d, CH von *i*Pr), 125.9 (d, p-C), 126.0, 128.0 (2 d, o-C bzw. m-C), 143.6 (s, i-C).

C₂₁H₃₉B₂N₃ (355.2) Ber. C 71.01 H 11.07 N 11.83
Gef. C 70.89 H 11.33 N 11.79

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 eingengt 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: $\delta = 0.88$, 0.89 (2 t, $J = 7.0$ Hz, 12H, Me von 2 CEt und 2 NEt), 1.13 (s, 18H, 2 *t*Bu), 2.59 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H, CH₂ von 2 CEt), 3.55 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H, CH₂ von 2 NEt). — ¹¹B-NMR: $\delta = 40.5$. — ¹³C-NMR: $\delta = 13.9$, 16.5 (2 q, Me von Et), 23.7 (t, CH₂ von CEt), 31.1 (q, Me von *t*Bu), 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 rührt 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: $\delta = 0.91$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, Me von 2 NEt), 1.09 (s, 18H, 2 *t*Bu), 1.23 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, Me von 2 OEt), 3.12 (d/q, $J = 14.6/6.7$ Hz, 2H, H_a von 2 NCH₂), 3.54 (d/q, $J = 14.7/7.3$ Hz, 2H, H_b von 2 NCH₂), 4.09 (d/q, $J = 10.7/7.0$ Hz, 2H, H_a von 2 OEt), 4.15 (d/q, $J = 10.7/7.0$ Hz, 2H, H_b von 2 OEt). — ¹¹B-NMR: $\delta = 27.3$. — ¹³C-NMR: $\delta = 13.1$ (q, Me von NEt), 14.5 (q, Me von OEt), 28.3 (q, Me von *t*Bu), 37.9 (pseudo-t, NCH₂H_b), 61.5 (pseudo-t, OCH₂H_b), 157.0 (s, CO₂Et).

C₁₈H₃₈B₂N₄O₄ (396.1) Ber. H 9.67 N 14.14
Gef. H 9.45 N 13.48

3,6-Di-*tert*-butyl-4,5-bis(tert-butylimino)-1,2-diethyl-1,2-diazonia-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*-Butylisocyanid 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: $\delta = 1.06$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, Me von 2 Et), 1.08 (s, 18H, 2 *t*Bu), 1.21 (s, 18H, 2 *t*Bu), 3.05 (d/q, $J = 14.0/7.0$ Hz, 2H, H_a von 2 CH₂), 3.60 (d/q, $J = 14.6/7.3$ Hz, H_b von 2 CH₂). — ¹¹B-NMR: $\delta = 42.7$. — ¹³C-

NMR: $\delta = 12.9$ (q, Me von Et), 19.6 (breit, BC), 29.9 (q, Me von *t*Bu), 30.7 (q, Me von *t*Bu), 38.9 (pseudo-t, CH_aH_b), 58.3 (s, NC), 183.1 (breit, C=N).

C₂₂H₄₆B₂N₄ (388.3) Ber. C 68.06 H 11.94 N 14.43
Gef. C 67.75 H 12.20 N 14.40

3,4,7,8-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,5,6-tetraethyl-1,2,5,6,3,4,7,8-tetrazatettraborocan (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 rührt 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: $\delta = 1.02$ (t, $J = 7.0$ Hz, 12H, Me von 4 Et), 2.62 (s, 24H, 4 NMe₂), 3.12 (q, $J = 7.1$ Hz, 8H, 4 CH₂). — ¹¹B-NMR: $\delta = 36.9$. — ¹³C-NMR: $\delta = 15.6$ (q, Me von Et), 41.2 (q, NMe₂), 47.8 (t, CH₂).

C₁₆H₄₄B₄N₈ (391.8) Ber. C 49.05 H 11.32 N 28.60
Gef. C 49.24 H 11.72 N 28.58

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: Orthorhombische Raumgruppe *Fdd* (Nr. 70); $a = 792.0(1)$, $b = 2225.3(4)$, $c = 2835.0(4)$ pm, $V = 4.997(2)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.0417$ g cm^{–3}, $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 4.58$ cm^{–1}. Enraf-Nonius-CAD4, Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 154.06$ pm, Graphit-Monochromator, Raumtemp., Kristallgröße $0.7 \times 0.7 \times 0.5$ mm³, 2583 Reflexe im ω - θ -scan-Verfahren. Empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden^[14]. Abschließende Verfeinerung mit 978 symmetrieunabhängigen 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. Hanecker, 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 (Belgien), **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 / **ClB(tBu)-B(tBu)Cl**: 72428-47-8 / **ClB(NMe₂)B(NMe₂)Cl**: 64541-76-0 / **PhNHNHPh**: 122-66-7 / **EtNHNHPh**: 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