

Tri-*tert*-butylazadiboriridin: Ringerweiterung mit Isonitrilen, α -Bromlithioalkanen und Aziden

Stefan Luckert, Ellen Eversheim, Matthias Müller, Burkhard Redenz-Stormanns, Ulli Englert und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen, Germany

Received Juni 6, 1995

Key Words: Azadiboracyclobutanes / Azadiboracyclopentanes / Azadiboriridine, ring-opening of

Tri-*tert*-butylazadiboriridine: Ring Prolongation by the Action of Isonitriles, α -Bromolithioalkanes, and Azides

Isonitriles ArNC are 1,1-boroborated by the B–B bond of the azadiboriridine ($-\text{BR}-\text{BR}-\text{NR}-$) (**1**; $\text{R} = t\text{Bu}$) to form the four-membered ring $[-\text{BR}-\text{C}(\text{NAr})-\text{BR}-\text{NR}-]$ (**2b**; $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$). Corresponding rings undergo $[3 + 3]$ cyclodimerization of the B–C=N chain to give the tricyclic products **6a, b** when isonitriles RNC with the small ligands $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ are boroborated by **1**. Two molecules of $t\text{BuNC}$ open the B–B bond of **1**; the resulting five-membered ring **7a** may add excess $t\text{BuNC}$ to yield **7a** · 2 $\text{CN}t\text{Bu}$ (**8**). The results strongly support a mechanistic hypothesis set up for the multistep reaction of **1** and CO. The carbene units, which are present in the α -bromolithioalkanes $[-\text{C}(\text{Br})\text{Li}-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-]$, $\text{LiC}(\text{Br})\text{H}_2$, and $\text{LiC}(\text{Br})\text{Me}_2$, are also 1,1-boroborated by **1** to

give the corresponding four-membered ring **2c**, or by a 2:1 reaction to afford the five-membered ring **7b**, or by a 1:1 reaction and subsequent rearrangement to yield the five-membered ring **7c**. The nitrene units, which are present in the azides PhN_3 and PhCH_2N_3 , are also boroborated by **1**; the diazadiboretidines **5b, c** are formed with evolution of N_2 . The bis(diazadiboretidinyl)borane $\text{RB}(\text{N}_2\text{B}_2\text{R}_3)_2$ (**5d**) is the corresponding product from the reaction of $\text{RB}(\text{N}_3)_2$ with **1** in the ratio 1:2. The azide Me_3SiN_3 reacts differently yielding the *N*-boryl diazadiboretidine **5e** and the iminoborane $\text{RB}=\text{NR}$. The B–B bond length of 187.6 pm in **5e** indicates a transannular bonding interaction. The products **5d, 5e**, and **6a** were characterized by a crystal structure analysis.

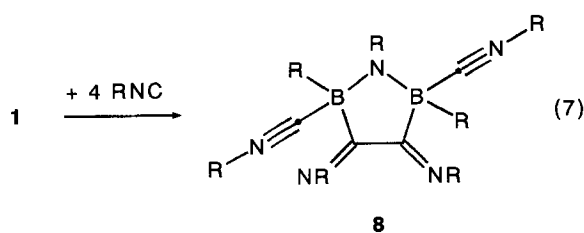
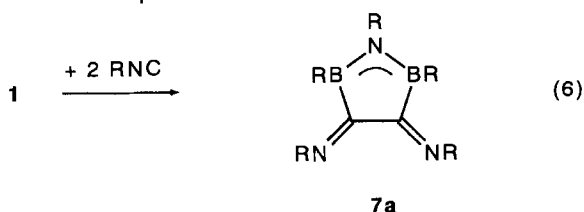
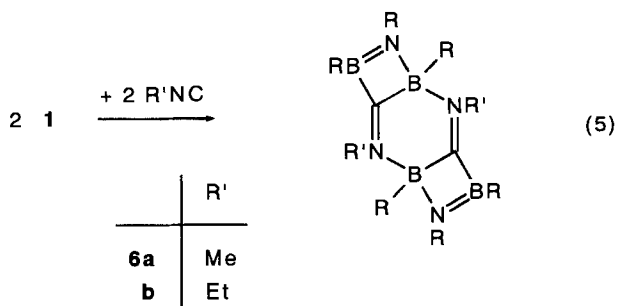
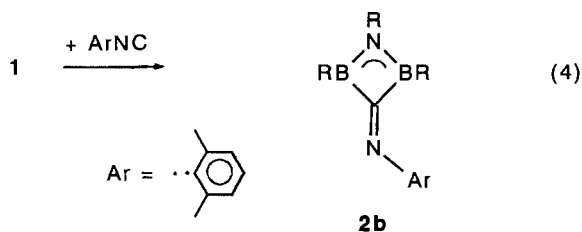
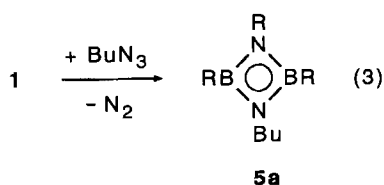
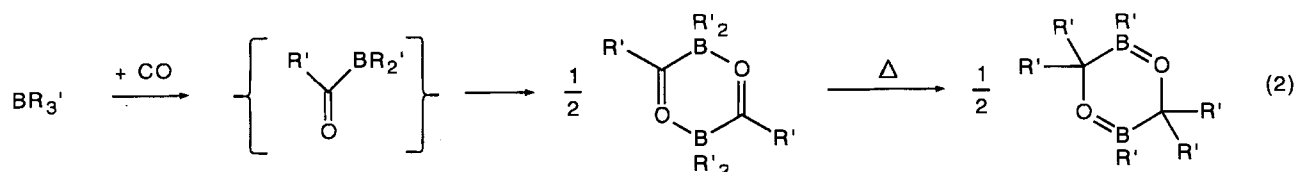
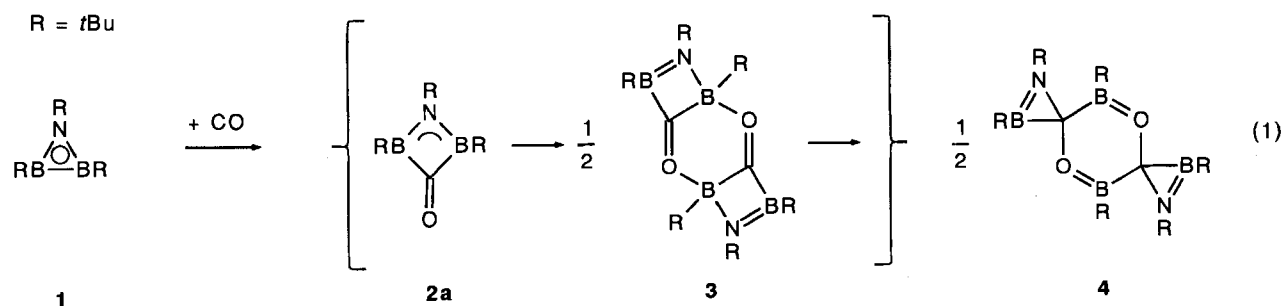
Das Azadiboriridin NB_2R_3 (**1**; $\text{R} = t\text{Bu}$) setzt sich schon bei -78°C mit Kohlenstoffoxid CO quantitativ im Verhältnis 1:1 zum bispirocyclischen Produkt **4** um^[1]. Als Mechanismus hatten wir einen Einschub von CO in die B–B-Bindung von **1** zum Vierring **2a**, eine $[3 + 3]$ -Cyclodimerisierung von **2a** entlang der Kette B–C=O zum Tricyclus **3** und schließlich eine 1,2-Verschiebung der NR-Gruppe vom Bor- zum Kohlenstoff-Atom vorgeschlagen. Diese Reaktionssequenz (1) hatten wir durch Aufzeigen ihrer Analogie zur bekannten Carbonylierung von Trialkylboranen BR_3 ^[2] plausibel gemacht [Reaktionssequenz (2)]. Der 1,1-Alkyloborierung von CO bei Sequenz (2) entspricht eine 1,1-Boroborierung bei (1), die $[3 + 3]$ -Cyclodimerisierung ist bei (1) und (2) vom gleichen Typ, und der im Falle von (2) erst beim Erwärmen ablaufende letzte Schritt ist in beiden Fällen eine 1,2-Verschiebung vom Bor- zum Kohlenstoff-Atom. Der Boroborierungsschritt in Sequenz (1) entspricht der Boroborierung von "Butylnitren" bei der Umsetzung von **1** mit Butylazid nach Gl. (3)^[1].

Um weitere Hinweise auf die Reaktionssequenz (1) zu erhalten, setzten wir den Dreiring **1** mit Isonitrilen $\text{R}'\text{NC}$ um. Die dem CO verwandten Isonitrile lassen sich nämlich wie dieses in einer zu (2) analogen Weise mit BR_3 alkyloborieren^[3,4]. Des weiteren studierten wir die Umsetzung von **1** mit α -Bromlithioalkanen als Carben-Vorläufern und mit Aziden als Nitren-Vorläufern.

Reaktion von NB_2R_3 mit Isonitrilen

Der Dreiring **1** setzt sich mit den Isonitrilen MeNC , EtNC und ArNC ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) im Verhältnis 1:1 um. Mit ArNC erhält man den Vierring **2b** als rote ölige Flüssigkeit. Das Produkt **2b** entspricht dem hypothetischen Vierring **2a** der Sequenz (1) und stützt dessen Auftreten als Zwischenverbindung zusätzlich [Gl. (4)]. – Die Isonitrile mit den kleinen Alkylresten Me und Et erbringen die tricyclischen, farblosen, kristallinen Produkte **6a, b**, die wiederum zur hypothetischen Zwischenverbindung **3** analog sind und für deren Auftreten sprechen [Gl. (5)]. – Das Isonitril $t\text{BuNC}$ reagiert mit **1** im Verhältnis 2:1 nach Gl. (6), jedoch läßt sich das gelbe, feste Produkt **7a** nicht analysenrein gewinnen, da es stets mit dem 4:1-Addukt **8** aus $t\text{BuNC}$ und **1** verunreinigt ist, das gemäß Gl. (7) zum isolierbaren, orangefarbenen, kristallinen Hauptprodukt wird, wenn man von vornherein einen Überschuß des Isonitrils einsetzt. Die Fünfringprodukte **7a** und **8** resultieren aus dem Einschub zweier ungesättigter C-Atome in die B–B-Bindung von **1**; die Reaktionen verlaufen sicherlich über 1:1-Addukte vom Typ **2**. Die Iminogruppen von **7a** machen die benachbarten Bor-Atome so elektronenarm, daß sie bereitwillig mit $t\text{BuNC}$ als Lewis-Base zum Produkt **8** reagieren.

Die Konstitution der fünf genannten Ringöffnungsprodukte folgt vorwiegend aus den NMR-Spektren. Für den

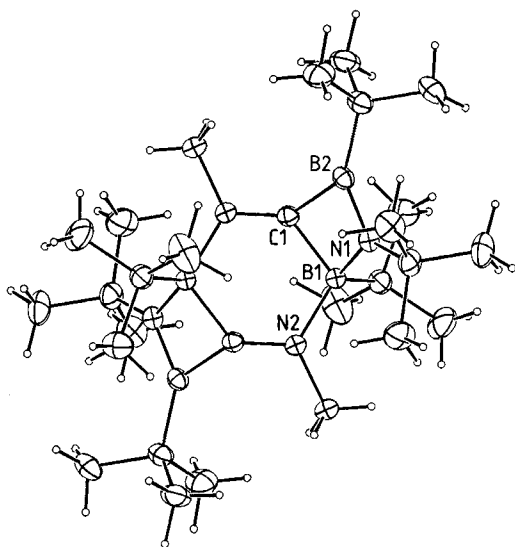


Vierring **2b** werden drei *t*Bu-Gruppen angezeigt, deren Nichtäquivalenz mit einer rotationsfesten C–N-Doppelbindung erklärt werden kann, während die beiden *o*-Me-Gruppen von Ar einander äquivalent sind. In den Produkten **6a, b** geben je zwei ^{11}B -Signale je ein drei- und ein vierfach koordiniertes B-Atom wieder. Drei nicht äquivalente *t*Bu-Gruppen und eine Me-Gruppe sprechen für zwei Molekülhälften, die symmetrisch gleichwertig sind und zwar vermutlich – wie im kristallinen **6a** bewiesen – wegen eines Inversionszentrums als Folge der *anti*-Stellung der beiden Vierringe zueinander; die NMR-Spektren schließen einen dynamischen Prozeß des Auf- und Abschnenkens der beiden Vierringe relativ zur mittleren Sechsebene mit effektiver C_{2h} -Symmetrie in Lösung nicht aus. Die beiden CH_2 -Protonen der Et-Gruppen von **6b** sind erwartungsgemäß nicht äquivalent. Die Molekülgröße von **6a, b** ergibt sich aus Massenspektren nach dem SIMS-Verfahren. Der Fünfring **7a** enthält fünf nicht äquivalente *t*Bu-Gruppen, die die beiden N–C-Doppelbindungen als unterschiedlich konfiguriert und das Molekül als C_s - und nicht C_{2v} -symmetrisch ausweisen. Das breite ^{11}B -NMR-Signal läßt sich nicht in zwei chemische Verschiebungen auflösen; es zeigt dreifach koordiniertes Bor an. Auch die beiden zu erwartenden ^{13}C -NMR-Signale für die Ringatome sind nicht aufgelöst. Für die Verbindung **8** liegen die Verhältnisse ähnlich. Sieben nicht äquivalente *t*Bu-Gruppen stehen mit C_1 -Symmetrie in Übereinstimmung, und die B-Atome sind vierfach koordiniert. Weder die ^{11}B - noch die ^{13}C -NMR-Signale der beiden an Doppel- und der beiden an Dreifachbindungen beteiligten C-Atome sind aufgelöst.

Die Struktur von **6a** ergibt sich aus einer Kristallstrukturuntersuchung (Abb. 1). Das zentrosymmetrische tricyclische Molekül besteht aus einem nichtplanaren Sechseck

(Winkelsumme ($\Sigma = 716^\circ$) und zwei nichtplanaren Vierringen ($\Sigma = 353^\circ$) und enthält zwei Doppelbindungen C1–N2 [129.9(2) pm] sowie zwei Doppelbindungen B2–N1 [141.5(2) pm]; die übrigen Bindungsabstände liegen im Einfachbindungsbereich. Unter den dreifach koordinierten Atomen sind die Atome N1 und B2 planar konfiguriert ($\Sigma = 360^\circ$), während die Atome N2 und C1 eine deutliche Pyramidalisierung aufweisen ($\Sigma = 357$ bzw. 355°), eine Folge der sterischen Überladenheit durch die *t*Bu-Liganden.

Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** (ORTEP, Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel ($^\circ$): B1–N1 160.2(2), B1–N2 159.9(2), B1–C1 159.8(2), B2–N1 141.5(2), B2–C1 161.0(2), N2–C1 129.9(2); C1–N2–B1 116.1(2), N2–B1–C1 111.4(1), B1–C1–N2 130.6(1), C1–B1–N1 82.7(1), B1–C1–B2 87.4(7), C1–B2–N1 88.4(2), B2–N1–B1 94.3(2)

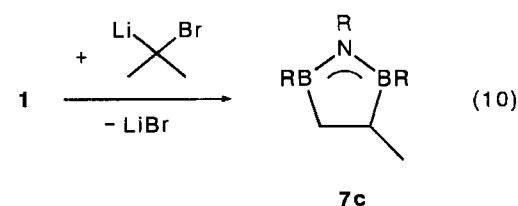
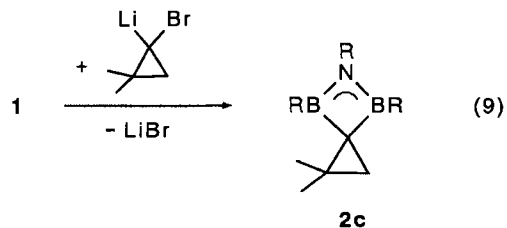
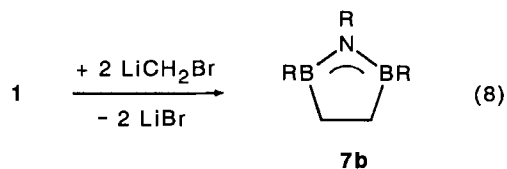


Reaktionen von NB_2R_3 mit α -Bromolithioalkanen

Die Boroborierung der Carben-ähnlichen Spezies CO und $\text{R}'\text{NC}$ durch **1** legt nahe, daß Carbene ähnlich reagieren. Wir ließen α -Bromolithioalkane, die formal als Carben-Spender wirken können, auf **1** einwirken. Im Falle von LiCH_2Br beobachteten wir den Einschub zweier Einheiten CH_2 in die B–B-Bindung von **1** [Gl. (8)]. Mit 1-Brom-1-lithio-2,2-dimethylcyclopropan erzielten wir den Einschub nur einer Cyclopropylen-Einheit [Gl. (9)], und mit 2-Brom-2-lithiopropen isolierten wir ein Produkt, das formal aus einer 1,2-Boroborierung von Propen hervorgeht und nicht aus einer 1,1-Boroborierung von Isopropyliden [Gl. (10)].

Die Fünfringverbindung **7b** läßt sich nicht rein isolieren, vielmehr enthält das farblos flüssige Produkt zu ca. 10% ein borhaltiges Nebenprodukt (^{11}B -NMR: $\delta = 47.8$), das wir weder abtrennen noch eindeutig charakterisieren konnten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen **7b** als Molekül mit C_{2v} -symmetrischem Fünfring aus. Das spirocyclische Produkt **2c** ergibt NMR-Signale, die mit einer Spiegelebene durch den Cyclopropylenring und das N-Atom übereinstimmen. Das Fünfringprodukt **7c** enthält ein Dibo-

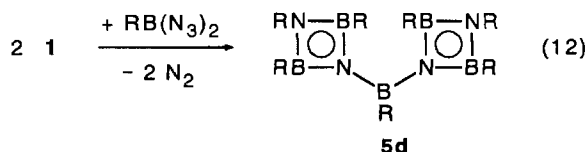
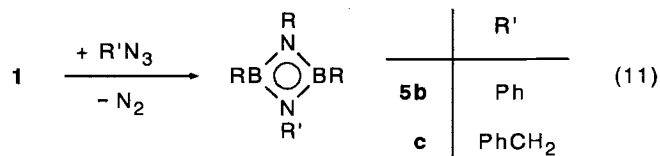
rylpropan-Fragment, dessen Konstitution durch die NMR-Spektren einschließlich der erwarteten Crosspeaks im 2D- $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HETCOR-Spektrum bewiesen wird.



Zum Mechanismus der Carbeneinschub-Reaktionen (8)–(10) vermuten wir einen zweistufigen Prozeß: Alkyl-Anion-Addition an eines der B-Atome von **1** mit nachfolgender 1,2-Boryl-Verschiebung unter LiBr-Abspaltung. Der Fünfring **7c** mag nach einem Isopropyliden-Einschub in die B–B-Bindung von **1** aus einem entsprechenden Vierring vom Typ **2** durch einen dyotropen 1,2-Proton/Boryl-Austausch hervorgehen.

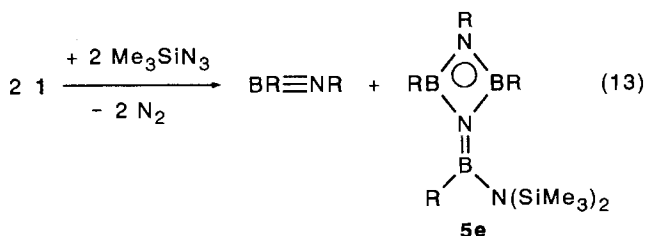
Reaktion von NB_2R_3 mit Aziden $\text{R}'\text{N}_3$

Der bekannten Reaktion (1) folgend, haben wir **1** mit Phenyl- und Benzylazid umgesetzt und dabei die Diazadiboretidine **5b, c** nach Gl. (11) erhalten. Die Reaktion von **1** mit Diazido-*tert*-butylboran im Verhältnis 2:1 nach Gl. (12) folgt demselben Muster.



Anders verläuft die Reaktion von **1** mit Me_3SiN_3 . In der Reaktionslösung beobachtet man u.a. ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 5.4$, das beim Aufarbeiten verschwindet. Wir rechnen es dem bekannten Iminoboran $\text{RB}=\text{NR}$ zu, das bei Raumtemperatur der langsamen Cyclodimerisierung anheimfällt^[5]. Das durch Sublimation und nachfolgendes

Umkristallisieren mit 85% Ausbeute gemäß Gl. (13) gewonnene farblose **5e** enthält laut NMR-Spektren drei *B*- und eine *N*-gebundene *t*Bu- sowie zwei SiMe₃-Gruppen. Von den *B*-gebundenen *t*Bu-Gruppen, die man u.a. daran erkennt, daß das ¹³C-NMR-Signal der *B*-gebundenen C-Atome bei Raumtemperatur nicht aufgelöst wird, sind zwei einander äquivalent; ebenso sind die SiMe₃-Gruppen äquivalent. Dies spricht für eine Diazadiboretidin-Struktur von **5e** mit einer Aminoboryl-Seitengruppe, wobei eine relativ schnelle Rotation der Seitengruppe um ihre Bindung zum Ring im zeitlichen Mittel jene Spiegelsymmetrie ergibt, die die beiden Ring-BR-Fragmente und die SiMe₃-Gruppen äquivalent macht. Die beiden zu erwartenden ¹¹B-NMR-Signale im Verhältnis 2:1 liegen so nahe beieinander, daß ein einziger Peak beobachtet wird.



Andere Strukturen lassen sich aber nicht ausschließen. Wir haben daher den vorgeschlagenen Aufbau von **5e** durch eine Kristallstrukturuntersuchung bestätigt (Abb. 2). Im Kristall verschwindet die Spiegelsymmetrie, und die exocyclische Bindung N1–B3 ist mit 141.6(3) pm im wesentlichen eine Doppelbindung; dies steht zwar mit einem planar konfigurierten Atom B3 (Winkelsumme $\Sigma = 360^\circ$) überein, doch ist das Atom N1 ($\Sigma = 346^\circ$) deutlich pyramidalisiert. Überraschend sind die Pyramidalisierungen der Ring-B-Atome [$\Sigma = 356^\circ$ (B1), 354° (B2)], die mit einer nichtplanaren Bicyclobutan-Struktur des Vierrings einhergehen, entsprechend einem Interplanarwinkel längs der Achse B1–B2 von 150° . Die Bindungen B1–N2 [143.4(3) pm] und B2–N2 [144.0(3) pm] mit Bindungslängen, wie sie in BN-Vier- und -Sechsringen typischerweise angetroffen werden, sprechen für eine B1–N2–B2- π -Bindung, mit der auch die planare Koordination des Atoms N2 ($\Sigma = 360^\circ$) übereinstimmt. Diesen B–N-Bindungen stehen Bindungen B1–N1 [150.7(3) pm] und B2–N1 [148.7(3) pm] gegenüber, bei denen es sich offenbar um B–N-Einfachbindungen handelt. Am meisten überrascht der Abstand B1–B2, der mit 187.6(4) pm für eine transannuläre bindende Wechselwirkung spricht. Qualitativ lassen sich aus den Strukturdaten Bindungsverhältnisse herauslesen, die durch eine cyclisch über die drei Atome B1–N2–B2 delokalisierte π -Bindung charakterisiert sind, der infolge der Knickung des Vierrings im B1–B2-Bereich ein gewisser σ -Anteil innewohnt. Die exocyclische Bindung B3–N3 [150.1(3) pm] hat Einfachbindungscharakter, und dementsprechend stehen die Bindungsebenen um B3 und N3 weitgehend senkrecht aufeinander; der Planarität von N3 ($\Sigma = 359^\circ$) tut dies aber kaum Abbruch, kein Wunder bei zwei benachbarten Silylgruppen.

Treten transannuläre B–B-Wechselwirkungen in Diazadiboretidinen vom Typ **5** immer dann auf, wenn das freie

Abb. 2. Molekülstruktur von **5e** (ORTEP, Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel ($^\circ$): B1–B2 187.6(4), B1–N1 150.7(3), B2–N1 148.7(3), B1–N2 143.4(3), B2–N2 144.0(3), N1–B3 141.6(3), B3–N3 150.1(3); B1–N2–B2 81.5(2), N1–B1–N2 95.4(2), N1–B2–N2 96.1(2), B1–N1–B2 77.6(2)

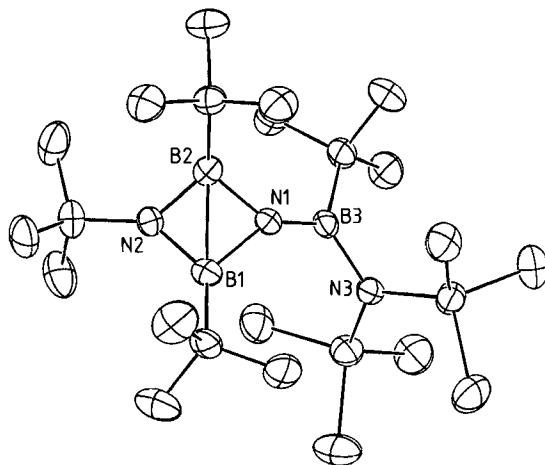
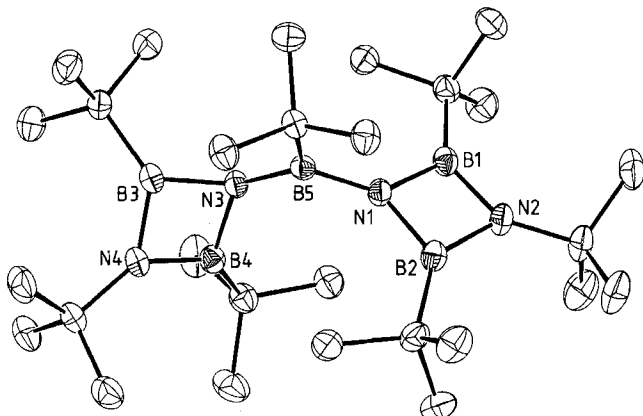
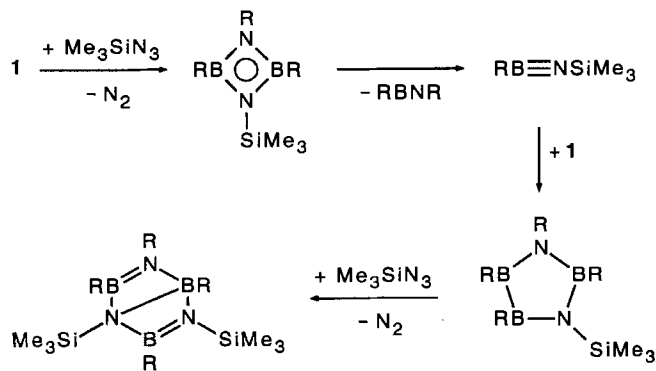


Abb. 3. Molekülstruktur von **5d** (PLATON-94, Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel ($^{\circ}$): B1–B2 195.2(3), B3–B4 191.2(3), B1–N1 146.8(3), B2–N1 146.5(3), B1–N2 146.7(3), B2–N2 146.9(3), B3–N3 148.4(3), B4–N3 150.2(3), B3–N4 145.7(3), B4–N4 145.5(3), B5–N1 145.7(3), B5–N3 142.7(3); B1–N1–B2 83.4(2), N1–B1–N2 96.2(2), B1–N2–B2 83.3(2), N2–B2–N1 96.3(2), B3–N3–B4 79.6(2), N3–B3–N4 95.3(2), B3–N4–B4 82.1(2), N4–B4–N3 94.6(1), N1–B5–N3 121.5(1)



entsprechend, erfährt der Vierring eine [2 + 2]-Cycloreversion. Während sich das Iminoboran $\text{RB}=\text{NR}$ langsam durch Cyclodimerisierung stabilisiert, addiert sich das reaktivere Iminoboran $\text{RB}=\text{NSiMe}_3$ in derselben Weise an **1**, wie wir es für das Iminoboran $\text{EtB}=\text{NR}$ schon beschrieben haben^[7]. Das [3 + 2]-Cycloaddukt erfährt dann mit Me_3SiN_3 einen Nitren-Einschub in seine B–B-Bindung. Das dabei gebildete Dewar-Borazin stabilisiert sich schließlich durch 1,3-sigmatrope Silylwanderung zu **5e**.



Experimenteller Teil

NMR: Bei 499.8 (^1H), 164.4 (^{11}B), 125.7 MHz (^{13}C) [Varian Unity 500; **2b**, **c**, **5d**, **6a**, **b**, **7b**, **c**; aber ^{13}C -NMR von **2b**, **6a** bei 75.4 MHz mit Varian VXR 300]; bei 80.1 (^1H), 32.1 (^{11}B), 67.9 MHz (^{13}C) [Bruker WP 80/SY bzw. Jeol JNM-PS-100 bzw. Bruker WH 270; **5b**, **c**, **e**, **7a**, **8**] in CDCl_3 , z.T. in C_6D_6 (**2b**, **c**, **5d**, **7b**, **c**), z.T. in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (^1H - und ^{13}C -NMR von **6b**). – MS: Finnigan MAT 95 (EI, 70 eV). – Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4, Graphit-Monochromator, Parameter der Datensammlung in Tab. 1, keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit

SHELXS 86, Verfeinerung mit SDP. – CHN-Analysen: Carlo-Erba Elemental Analyzer 1106.

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5d**, **5e** und **6a**^[a]

	5d	5e	6a
Formel	$\text{C}_{29}\text{H}_{65.5}\text{B}_5\text{N}_4\text{O}_{0.25}$ ^[b]	$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_4$
Kristallgröße [mm ³]	0.65 x 0.4 x 0.3	0.4 x 0.2 x 0.4	1.0 x 1.0 x 1.0
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	509.9	449.3	496.1
<i>a</i> [pm]	3921.4(7)	998.4(2)	940.1(2)
<i>b</i> [pm]	971.3(1)	1473.1(7)	1221.2(6)
<i>c</i> [pm]	2085(2)	2047.8(4)	1431.8(3)
β [$^{\circ}$]	117.03(3)	96.75(1)	104.73(2)
<i>V</i> [nm ³]	7.073(7)	2.990(3)	1.5897(9)
<i>Z</i>	8	4	2
Ber. Dichte [g cm ⁻³]	0.992	0.998	1.036
Raumgruppe (Nr.)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
Wellenlänge [pm]	154.18	154.18	71.07
Meßtemperatur [K]	203	293	263
Absorpt.-Koeff. [cm ⁻¹]	3.86	11.49	0.55
Winkelbereich [$^{\circ}$]	5 < θ < 75	5 < θ < 65	3 < θ < 28
Scan-Typ	ω	$\omega - 2\theta$	ω
Beob. unabh. Refl. [<i>I</i>]	5233 [$> \sigma(I)$]	2722 [$> 3\sigma(I)$]	2208 [$> \sigma(I)$]
Verfeinerte Param.	597	326	284
<i>R</i>	0.060	0.052	0.083
<i>R</i> _w [$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$]	0.066	0.059	0.087
GOF	2.546	2.059	2.004

[a] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401963–401965 (**5d**, **6a**, **5e**), der Autorennamen und des Zeitschriftentitzats angefordert werden. – [b] $\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{B}_5\text{N}_4 \cdot 0.25 \text{Et}_2\text{O}$.

1,2,4-Tri-*tert*-butyl-3-[(2,6-dimethylphenyl)imino]-1,2,4-azadiboretidin (2b**)**: Zu einer Lösung von 0.60 g (2.9 mmol) **1**^[8] in 2 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -78°C eine Lösung von 0.38 g (2.9 mmol) (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid in 2 ml CH_2Cl_2 . Die gelbe Farbe der Lösung vertieft sich beim Erwärmen auf Raumtemp. und geht nach 2stdg. Rühren in dunkelrot über. Man entfernt alle flüchtigen Anteile bei $80^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr und erhält 0.6 g (61%) **2b** als rotes, NMR-spektroskopisch reines Öl, das sich zersetzt, bevor es i. Vak. übergeht. – ^1H -NMR: δ = 0.75, 1.23, 1.33 (3 s, je 9H, *t*Bu), 2.14 (s, 6H, Me), 6.89–7.04 (3H, C_6H_3). – ^{11}B -NMR: δ = 46.4. – ^{13}C -NMR: δ = 21.5, 28.5, 29.0, 32.2 (4 q), 53.7 (s), 122.8 (d), 125.7 (s), 128.3 (d). – MS, *m/z* (%): 338 (10) [M^+], 281 (35) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 150 (100) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_8\text{H}_9\text{NC}$] u.a.

4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethyl-5-aza-4,6-diborospiro[2.3]hexan (2c**)**: Zu einer Lösung von 1.40 g (6.0 mmol) 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan^[9] in 30 ml THF/Diethylether/Pentan (3:1:1) gibt man 0.52 g (6.0 mmol) LiBr und kühlt die Mischung auf eine In- nentemperatur von -105°C . Hierzu tropft man 3.8 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan. Nach 30min. Rühren gibt man 0.80 g (3.9 mmol) **1** in die Lösung und rührt weitere 30 min bei -110°C . Im Verlauf von 8 h bringt man die Mischung auf Raumtemp. und entfernt flüchtige Anteile bei $25^{\circ}\text{C}/5$ Torr. Aus dem Rückstand extrahiert man das Produkt mit 20 ml Hexan. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält bei $60^{\circ}\text{C}/0.002$ Torr 0.86 g (80%) **2c** als farblose Flüssigkeit. – ^1H -NMR: δ = 1.09, 1.30 (2 s, 2:1, *t*Bu), 1.22 (mc, 2H, CH_2), 1.27 (s, 6H, Me). – ^{11}B -NMR: δ = 45.7. – ^{13}C -NMR: δ = 25.4 (s), 25.7 (t), 27.6, 30.2, 33.5 (3 q), 52.5 (s). – MS, *m/z* (%): 275 (4) [M^+], 218 (40) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 162 (28) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 150 (18) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_8$], 57 (100) [C_4H_9^+] u.a. – $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{N}$ (275.1): ber. H 12.82, H 5.09; gef. H 12.67, N 5.85.

1,2,4-Tri-tert-butyl-3-phenyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (5b): Zu einer Lösung von 0.91 g (4.4 mmol) **1** in 10 ml Pentan tropft man bei -78°C 0.52 g (4.4 mmol) Phenylazid. Nach Istgd. Rühren bei Raumtemp. entfernt man i. Vak. alles Flüchtige. Umkristallisieren aus Pentan bei -30°C erbringt 1.15 g (88%) farbloses **5b**, Schmp. 75°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.96, 1.35$ (2 s, 2:2, *t*Bu), 7.10 (mc, 5H, Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 44.7$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.3, 34.0$ (2 q), 48.9 (s), 123.3, 128.3, 128.8 (3 d), 146.7 (s). – $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2$ (298.1): ber. C 72.53, H 10.82, N 9.40; gef. C 72.14, H 10.90, N 10.11.

1-Benzyl-2,3,4-tri-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (5c): Aus 0.62 g (3.0 mmol) **1** und 0.41 g (3.1 mmol) Benzylazid erhält man wie oben einen Feststoff, der erst bei $80^{\circ}\text{C}/0.002$ Torr sublimiert und dann bei -78°C aus Diethylether kristallisiert wird. Ausb. 0.74 g (79%), Schmp. 89°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.09, 1.37$ (2 s, 2:1, *t*Bu), 4.49 (s, 2H, CH_2), 7.29 (mc, 5H, Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 43.5$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.9, 34.1$ (2 q), 46.4 (t), 48.7 (s), 125.9, 126.0, 128.2 (3 d), 144.5 (s). – $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2$ (312.1): ber. H 10.98, N 8.98; gef. H 10.96, N 8.76.

tert-Butylbis(2,3,4-tri-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin-1-yl)-boran (5d): Aus 0.13 g (0.94 mmol) *tert*-Butyldichlorboran und 0.22 g (1.87 mmol) Azidotrimethylsilan gewinnt man das bekannte Diazido-*tert*-butylboran^[10], das man, ohne es umzukondensieren, in 10 ml Hexan löst. Man gibt 0.39 g (1.88 mmol) **1** zu und erhitzt unter Rückfluß. Die Gasentwicklung ist nach 4 h beendet. Man entfernt die flüchtigen Anteile bei 60°C i. Vak. und erhält nach zweimaligem Kristallisieren aus Diethylether bei -40°C 0.30 g (63%) farblos kristallines **5d**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20, 1.27, 1.29$ (3 s, 1:4:2, *t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.5$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 30.7, 31.4, 33.5$ (3 q, 4:1:2), 49.6 (s). – MS, *m/z* (%): 452 (10) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 304 (50) [$\text{M} - \text{NB}_2\text{tBu}_3 + \text{H}$], 57 (100) [C_4H_9^+] u.a. – $\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{B}_5\text{N}_4$ (509.9): ber. N 10.99, H 12.45; gef. N 10.13, H 12.57.

1-[[Bis(trimethylsilyl)amino]-*tert*-butylboryl]-2,3,4-tri-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (5e): Zu einer Lösung von 0.65 g (3.1 mmol) **1** in 10 ml Pentan gibt man bei -78°C 0.36 g (3.1 mmol) Azidotrimethylsilan. Man rührt 36 h bei Raumtemp., entfernt alles Flüchtige i. Vak. und sublimiert den Rückstand bei $40^{\circ}\text{C}/0.002$ Torr. Bei -80°C kristallisieren aus Diethylether 0.38 g (55%) **5e**, Schmp. 94°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.34, 1.16, 1.20, 1.26$ (4 s, 2:1:2:1). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.9$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 6.2, 31.1, 31.7, 33.5$ (4 q), 49.2 (s). – $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2$ (449.3): ber. H 12.11, N 9.35; gef. H 12.05, N 9.24.

1,4,5,6,9,10-Hexa-tert-butyl-2,7-dimethyl-2,5,7,10-tetraazonia-1,4,6,9-tetraboratatriacyclo[6.2.0.0^{3.6}]deca-2,4,7,9-tetraen (6a): Zu 0.60 g (2.9 mmol) **1** in 10 ml Pentan gibt man bei -78°C 0.12 g (2.9 mmol) Methylisocyanid. Unter Rühren bringt man die Lösung auf Raumtemp. und rührt dann noch 2 h. Man filtriert den ausgefallenen farblosen Feststoff von der gelben Mutterlauge, wäscht ihn mehrmals mit Hexan und trocknet ihn i. Vak. Er löst sich beim Behandeln mit 10 ml Toluol bei 70°C auf. Bei 50°C kristallisieren 0.64 g (89%) prismenförmige Kristalle von **6a**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.66, 1.13, 1.37, 3.34$ (4 s, 3:3:3:1). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 3.2, 42.1$ (1:1). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 30.6, 32.0, 33.7, 47.0$ (4 q), 51.7 (s). – MS (SIMS, in 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, Beschuß mit Cs-Ionen, 20 kV), *m/z* (%): 496 (4) [M^+], 439 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 249 (17) [$1/2 \text{M}^+ + \text{H}$] u.a. – $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_4$ (496.1): ber. C 67.80, H 12.19, N 11.29; gef. C 67.94, H 12.88, N 11.30.

1,4,5,6,9,10-Hexa-tert-butyl-2,7-diethyl-2,5,7,10-tetraazonia-1,4,6,9-tetraboratatriacyclo[6.2.0.0^{3.6}]deca-2,4,7,9-tetraen (6b): Gibt man 0.21 g (3.9 mmol) Ethylisocyanid bei -78°C zu 0.80 g (3.9 mmol) **1** in 10 ml Hexan, so entsteht unter Gelbfärbung der Lösung sofort ein Niederschlag. Man rührt 2 h bei -78°C . Dann filtriert man den Feststoff bei Raumtemp. ab, wäscht mehrmals mit Hexan,

trocknet und löst wieder in 15 ml siedendem Toluol. Beim Abkühlen auf 80°C erhält man 0.94 g (92%) **6b** in farblosen Prismen. – $^1\text{H-NMR}$ (80°C): $\delta = 0.85, 1.26, 1.50$ (3 s, je 18H, *t*Bu), 1.24 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, Me), 3.52, 4.01 (2 dq, $^2J = 13.5$, $^3J = 7.0$ Hz, je 2H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 4.4, 41.4$ (1:1). – $^{13}\text{C-NMR}$ (80°C): $\delta = 29.8, 31.6, 32.4, 34.2$ (4 q), 51.9 (s), 52.6 (t). – MS (wie **3b**), *m/z* (%): 524 (4) [M^+], 467 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 263 (50) [$1/2 \text{M}^+ + \text{H}$] u.a. – $\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{B}_4\text{N}_4$ (524.1): C 10.69, H 12.31, N 68.75; gef. C 10.54, H 12.10, N 68.83.

1,2,5-Tri-tert-butyl-3,4-bis(tert-butylimino)-1-aza-2,5-diboracyclopentan (7a): 0.60 g (2.90 mmol) **1** in 10 ml Pentan werden bei -78°C mit 0.48 g (5.77 mmol) *tert*-Butylisocyanid versetzt. Nach 10 min. Rühren entfernt man alles Flüchtige. Aus Pentan kristallisieren 0.80 g (max. 74%) gelbes **7a**, das gemäß NMR-Spektren eine geringe Menge **8** enthält. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.02, 1.07, 1.26, 1.29, 1.34$ (5 s, *t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.0$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.3, 31.4, 31.9, 33.1, 34.8$ (5 q), 53.9, 54.8, 59.0 (3 s). – MS, *m/z* (%): 373 (55) [M^+], 317 (100) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$], 302 (47) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CH}_3$] u.a.

1,2,5-Tri-tert-butyl-1-aza-2,5-diboracyclopentan (7b): Man stellt eine Mischung aus 1.5 g (8.6 mmol) Dibrommethan, 0.75 g (8.6 mmol) LiBr sowie 30 ml THF/Diethylether/Pentan (3:1:1) her und kühlt auf -110°C . Dazu gibt man 5.4 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan und rührt 10 min. Noch immer bei -110°C versetzt man die Mischung mit 0.60 g (2.5 mmol) **1** und bringt sie im Verlauf von 5 h auf Raumtemp. Bei zuletzt 5 Torr entfernt man flüchtige Komponenten, extrahiert den Rückstand mit Hexan und destilliert bei $50^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr 0.53 g **7b** als farblose Flüssigkeit, die gemäß NMR-Spektren zu ca. 90% rein ist, so daß die Ausbeute ca. 81% beträgt. – $^1\text{H-NMR}$: 1.02 (s, 4H, CH_2), 1.11, 1.34 (2 s, 2:1, *t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 61.3$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.3$ (breit), 30.3, 33.6 (2 q), 53.2 (s). – MS, *m/z* (%): 178 (100) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 150 (11) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4$], 122 (47) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$] u.a.

1,2,5-Tri-tert-butyl-3-methyl-1-aza-2,5-diboracyclopentan (7c): Aus 3.0 g (15.0 mmol) 2,2-Dibrompropan, 1.3 g (15.0 mmol) LiBr und 7.0 ml 1.6 M Methylolithium in Diethylether gewinnt man bei -105°C in 42 ml derselben Lösungsmittel wie eben eine reaktive Mischung, zu der man 2.0 g (9.7 mmol) **1** gibt. Nach 30 min. Rühren bei -105°C läßt man die Mischung im Verlauf von 8 h auf Raumtemp. kommen. Man entfernt alles Flüchtige bei 5 Torr, extrahiert den Rückstand mit Hexan und destilliert bei $70^{\circ}\text{C}/0.002$ Torr 2.0 g (83%) **7c** als farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.74$ (d, $^2J = 16.0$ Hz, 1H, CH^{A}), 0.98 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, Me), 1.05 (dd, $^2J = 16.0$, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, CH^{B}), 1.07, 1.11, 1.33 (3 s, 1:1:1, *t*Bu), 1.49 (dq, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, CH). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 56.8, 63.7$ (1:1). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.9, 29.6, 30.6, 33.4$ (4 q), 21.2 (breit), 23.7 (breit), 52.8 (s). – MS, *m/z* (%): 249 (2) [M^+], 234 (4) [$\text{M} - \text{Me}$], 192 (100) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 150 (35) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_6$] u.a. – $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}$ (249.1): ber. H 13.35, H 5.62; gef. H 13.01, N 5.50.

tert-Butylisocyanid-[1,2,5-Tri-tert-butyl-3,4-bis(tert-butylimino)-1-aza-2,5-diboracyclopentan](2/1) (8): Zu 0.70 g (3.38 mmol) **1** in 10 ml Pentan gibt man bei -78°C 1.40 g (16.8 mmol) *tert*-Butylisocyanid. Man rührt 2 d bei Raumtemp. und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten i. Vak. Aus Diethylether kristallisieren 1.18 g (65%) orangegelbes **8**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97, 1.09, 1.14, 1.19, 1.29, 1.36, 1.49$ (7 s, 1:1:1:1:1:1:1). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -11.3$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.6, 30.1, 30.3, 30.5, 31.0, 31.5, 31.9$ (7 q), 53.1, 55.2, 57.0, 58.6, 60.2, 185.0, 212.0 (7 s). – MS, *m/z* (%): 539 (4) [M^+], 482 (23) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 456 (21) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$], 399 (94) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$], 343 (46) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9\text{NC} - \text{C}_4\text{H}_8$], 316 (100) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - 2 \text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$] u.a. – $\text{C}_{32}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{N}_5$

(539.5): ber. C 71.24, H 11.77, N 12.98; gef. C 71.24, H 11.62, N 12.84.

- [1] P. Paetzold, B. Rendenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902.
- [2] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, **1988**, S. 239.
- [3] J. Casanova, R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 405–409.
- [4] G. Hesse, H. Witte, G. Bittner, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 687, 9–14.
- [5] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [6] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 61–68.
- [7] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2435–2441.
- [8] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.
- [9] P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3409–3411.
- [10] T. Mennekes, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1175–1177.

[95080]