

Tri-*tert*-butylazadiboriridin: Ringerweiterung mit Isonitrilen, α -Bromolithioalkanen 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**; R = *t*Bu) to form the four-membered ring [$-\text{BR}-\text{C}(\text{NAr})-\text{BR}-\text{NR}-$] (**2b**; Ar = 2,6-C₆H₃Me₂). 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 R = Me, Et are boroborated by **1**. Two molecules of *t*BuNC open the B–B bond of **1**; the resulting five-membered ring **7a** may add excess *t*BuNC to yield **7a** · 2 CN*t*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 [$-\text{C}(\text{Br})\text{Li}-\text{CMe}_2-\text{CH}_2-$], LiC(Br)H₂, and LiC(Br)Me₂, 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 PhN₃ and PhCH₂N₃, are also boroborated by **1**; the diazadiboretidines **5b, c** are formed with evolution of N₂. The bis(diazadiboretidinyl)borane RB(N₂B₂R₃)₂ (**5d**) is the corresponding product from the reaction of RB(N₃)₂ with **1** in the ratio 1:2. The azide Me₃SiN₃ reacts differently yielding the N-boryl diazadiboretidine **5e** and the iminoborane RB=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.

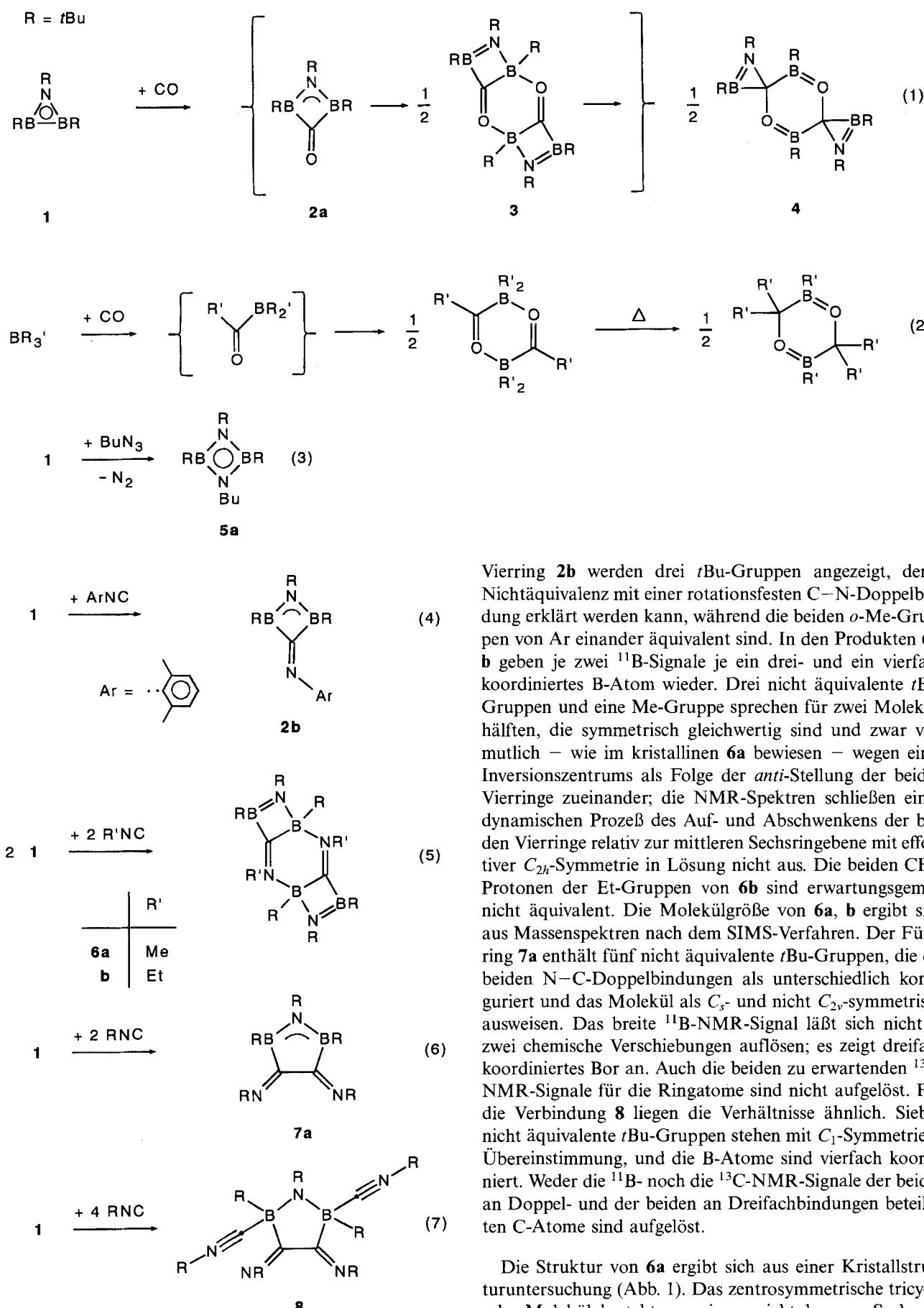
Das Azadiboriridin NB₂R₃ (**1**; R = *t*Bu) setzt sich schon bei –78 °C mit Kohlenstoffoxid CO quantitativ im Verhältnis 1:1 zum bispirocyclischen Produkt **4** um^[1]. Als Mechanismus hatten wir einen Einschub von CO in die B–B-Bindung von **1** zum Vierring **2a**, eine [3 + 3]-Cyclodimerisierung von **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 R'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 -Bromolithioalkanen als Carben-Vorläufern und mit Aziden als Nitren-Vorläufern.

Reaktion von NB₂R₃ mit Isonitrilen

Der Dreiring **1** setzt sich mit den Isonitrilen MeNC, EtNC und ArNC (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) 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*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*BuNC und **1** verunreinigt ist, das gemäß Gl. (7) zum isolierbaren, orangegelben, 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*BuNC als Lewis-Base zum Produkt **8** reagieren.

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

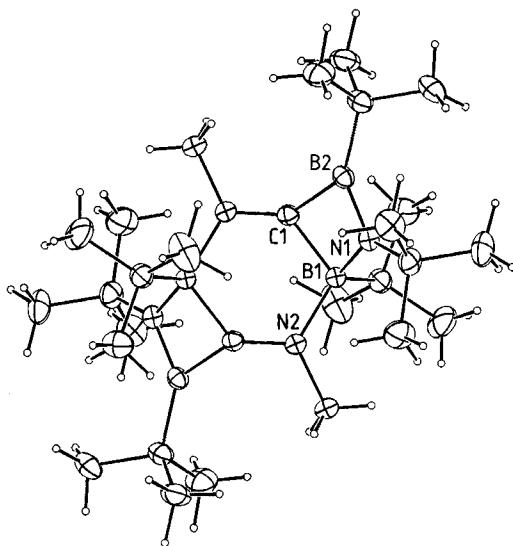


Vierring **2b** werden drei *t*Bu-Gruppen angezeigt, deren Nichtäquivalenz mit einer rotationsfesten C–N-Doppelbindung erklärt werden kann, während die beiden *o*-Me-Gruppen von Ar einander äquivalent sind. In den Produkten **6a**, **b** geben je zwei ^{11}B -Signale je ein drei- und ein vierfach koordiniertes 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 Abschwenkens der beiden Vierringe relativ zur mittleren Sechsringebene 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 erwartenen ^{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 Sechsring

(Winkelsumme ($\Sigma = 716^\circ$) und zwei nichtplanaren Vierringe ($\Sigma = 353^\circ$) 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)

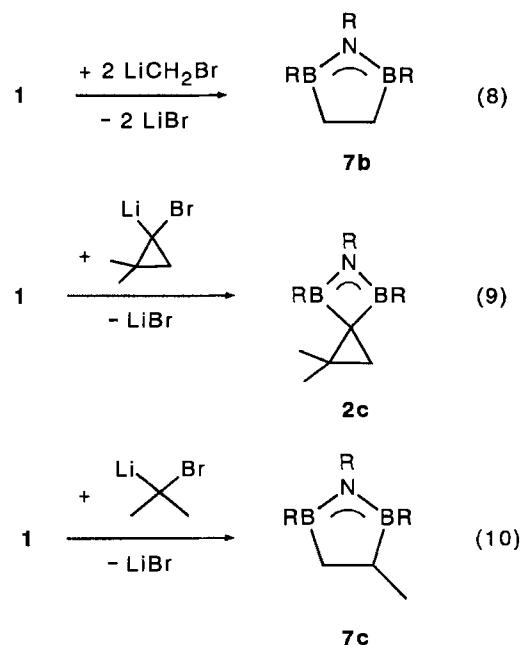


Reaktionen von NB_2R_3 mit α -Bromolithioalkanen

Die Boraborierung der Carben-ähnlichen Spezies CO und R'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 LiCH₂Br beobachteten wir den Einschub zweier Einheiten CH₂ in die B–B-Bindung von **1** [Gl. (8)]. Mit 1-Brom-1-lithio-2,2-dimethylcyclopropan erzielten wir den Einschub nur einer Cyclopropyliden-Einheit [Gl. (9)], und mit 2-Brom-2-lithiopropan isolierten wir ein Produkt, das formal aus einer 1,2-Boraborierung von Propen hervorgeht und nicht aus einer 1,1-Boraborierung von Isopropyliden [Gl. (10)].

Die Fünfringverbindung **7b** lässt sich nicht rein isolieren, vielmehr enthält das farblos flüssige Produkt zu ca. 10% ein borhaltiges Nebenprodukt (¹¹B-NMR: $\delta = 47.8$), das wir weder abtrennen noch eindeutig charakterisieren konnten. Die ¹H- und ¹³C-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 Cyclopropylidenring und das N-Atom übereinstimmen. Das Fünfringprodukt **7c** enthält ein Dibor-

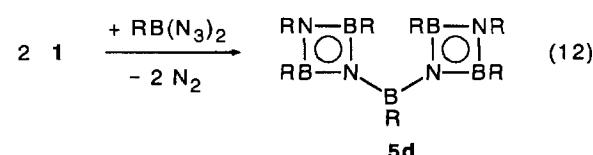
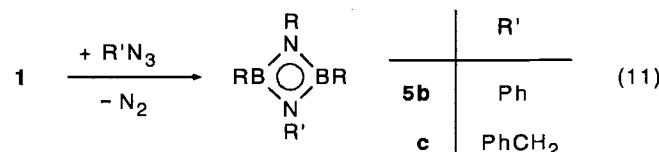
ylpropan-Fragment, dessen Konstitution durch die NMR-Spektren einschließlich der erwarteten Crosspeaks im 2D-¹H/¹³C-HETCOR-Spektrum bewiesen wird.



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.

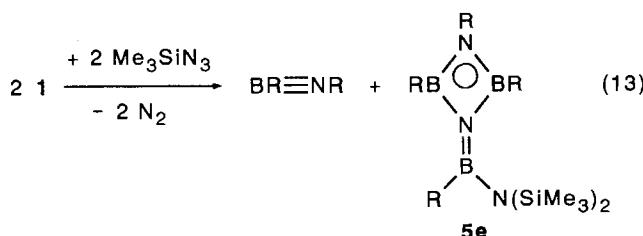
Reaktion von NB_2R_3 mit Aziden $\text{R}'\text{N}_3$

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 Me₃SiN₃. In der Reaktionslösung beobachtet man u.a. ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 5.4$, das beim Aufarbeiten verschwindet. Wir rechnen es dem bekannten Iminoboran RB=NR zu, das bei Raumtemperatur der langsamem Cyclodimerisierung anheimfällt^[5]. Das durch Sublimation und nachfolgendes

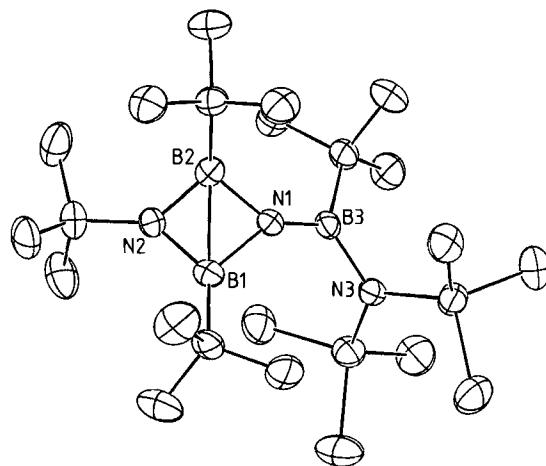
Umkristallisieren mit 85% Ausbeute gemäß Gl. (13) gewonnene farblose **5e** enthält laut NMR-Spektren drei *B*- und eine *N*-gebundene *t*Bu- sowie zwei SiMe_3 -Gruppen. Von den *B*-gebundenen *t*Bu-Gruppen, die man u.a. daran erkennt, daß das ^{13}C -NMR-Signal der *B*-gebundenen C-Atome bei Raumtemperatur nicht aufgelöst wird, sind zwei einander äquivalent; ebenso sind die SiMe_3 -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 SiMe_3 -Gruppen äquivalent macht. Die beiden zu erwartenden ^{11}B -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 $\text{N}1-\text{B}3$ ist mit 141.6(3) pm im wesentlichen eine Doppelbindung; dies steht zwar mit einem planar konfigurierten Atom $\text{B}3$ (Winkelsumme $\Sigma = 360^\circ$) überein, doch ist das Atom $\text{N}1$ ($\Sigma = 346^\circ$) deutlich pyramidalisiert. Überraschend sind die Pyramidalisierungen der Ring-*B*-Atome [$\Sigma = 356^\circ$ ($\text{B}1$), 354° ($\text{B}2$)], die mit einer nichtplanaren Bicyclobutan-Struktur des Vierrings einhergehen, entsprechend einem Interplanarwinkel längs der Achse $\text{B}1-\text{B}2$ von 150° . Die Bindungen $\text{B}1-\text{N}2$ [143.4(3) pm] und $\text{B}2-\text{N}2$ [144.0(3) pm] mit Bindungslängen, wie sie in BN-Vier- und -Sechsringen typischerweise angetroffen werden, sprechen für eine $\text{B}1-\text{N}2-\text{B}2-\pi$ -Bindung, mit der auch die planare Koordination des Atoms $\text{N}2$ ($\Sigma = 360^\circ$) übereinstimmt. Diesen *B-N*-Bindungen stehen Bindungen $\text{B}1-\text{N}1$ [150.7(3) pm] und $\text{B}2-\text{N}1$ [148.7(3) pm] gegenüber, bei denen es sich offenbar um *B-N*-Einfachbindungen handelt. Am meisten überrascht der Abstand $\text{B}1-\text{B}2$, der mit 187.6(4) pm für eine transannulare bindende Wechselwirkung spricht. Qualitativ lassen sich aus den Strukturdaten Bindungsverhältnisse herauslesen, die durch eine cyclisch über die drei Atome $\text{B}1-\text{N}2-\text{B}2$ delokalisierte π -Bindung charakterisiert sind, der infolge der Knickung des Vierrings im $\text{B}1-\text{B}2$ -Bereich ein gewisser σ -Anteil innewohnt. Die exocyclische Bindung $\text{B}3-\text{N}3$ [150.1(3) pm] hat Einfachbindungscharakter, und dementsprechend stehen die Bindungsebenen um $\text{B}3$ und $\text{N}3$ weitgehend senkrecht aufeinander; der Planarität von $\text{N}3$ ($\Sigma = 359^\circ$) tut dies aber kaum Abbruch, kein Wunder bei zwei benachbarten Silylgruppen.

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

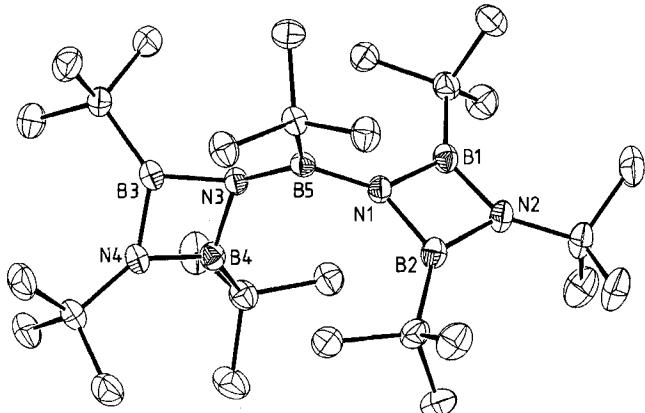
Abb. 2. Molekülstruktur von **5e** (ORTEP, Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel ($^\circ$): $\text{B}1-\text{B}2$ 187.6(4), $\text{B}1-\text{N}1$ 150.7(3), $\text{B}2-\text{N}1$ 148.7(3), $\text{B}1-\text{N}2$ 143.4(3), $\text{B}2-\text{N}2$ 144.0(3), $\text{N}1-\text{B}3$ 141.6(3), $\text{B}3-\text{N}3$ 150.1(3); $\text{B}1-\text{N}2-\text{B}2$ 81.5(2), $\text{N}1-\text{B}1-\text{N}2$ 95.4(2), $\text{N}1-\text{B}2-\text{N}2$ 96.1(2), $\text{B}1-\text{N}1-\text{B}2$ 77.6(2)



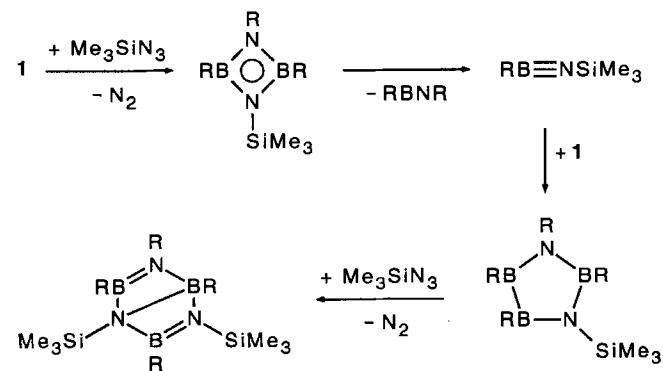
Elektronenpaar eines der beiden Ring-*N*-Atome durch eine exocyclische Borylgruppe beansprucht wird? Wir wollten diese Frage beantworten, indem wir die Struktur von **5d** im Kristall untersuchten (Abb. 3). Das Boran **5d** enthält einen planaren Vierring [$\text{N}1-\text{B}1-\text{N}2-\text{B}2$, Winkelsumme $\Sigma = 359^\circ$, Interplanarwinkel längs der Achse $\text{B}1-\text{B}2$ $171.4(5)^\circ$] und einen nicht-planaren [$\text{N}3-\text{B}3-\text{N}4-\text{B}4$, $\Sigma = 352^\circ$, Interplanarwinkel längs der Achse $\text{B}3-\text{B}4$ $151.1(2)^\circ$]. Weitgehend planar koordinierte Atomen $\text{B}1$, $\text{B}2$, $\text{B}5$, $\text{N}1$ und $\text{N}4$ ($\Sigma = 359-360^\circ$) stehen deutlich pyramidalisierte Atome $\text{B}3$, $\text{B}4$, $\text{N}2$ und $\text{N}3$ gegenüber ($\Sigma = 355$, 356 , 358 bzw. 348°). Der exocyclische Abstand $\text{N}3-\text{B}5$ ist mit 142.7(3) pm signifikant kürzer als der Abstand $\text{N}1-\text{B}5$ mit 145.7(3) pm. Dies deutet darauf hin, daß der nicht-planare Vierring dem die Ringe verknüpfenden Atom $\text{B}5$ in stärkerem Maße π -Elektronen zur Verfügung stellt als der planare. Damit stimmt überein, daß die Bindungslängen des nicht-planaren Vierrings in der Tendenz mit dem Vierring **5e** übereinstimmen: Einfachbindungen $\text{N}3-\text{B}3$ und $\text{N}3-\text{B}4$ [148.4(3) bzw. 150.2(3) pm] stehen Eineinhalfachbindungen $\text{N}4-\text{B}3$ und $\text{N}4-\text{B}4$ [145.7(3) bzw. 145.5(3) pm] gegenüber, und der transannulare Abstand $\text{B}3-\text{B}4$ ist mit 191.2(3) pm noch immer recht kurz. Dagegen liegen die *B-N*-Bindungslängen im planaren Vierring im engen Bereich von 146.5(3)-146.9(3) pm, und der transannulare Abstand $\text{B}1-\text{B}2$ erreicht einen Wert von 195.2(3) pm. Die oben für den Vierring **5e** beschriebenen Bindungsverhältnisse treffen mithin nur für den nicht-planaren Vierring von **5d** zu, doch scheint auch die sterische Überladenheit in der Ligandenosphäre von **5d** die Größe von Bindungslängen und Winkeln wesentlich zu beeinflussen.

Der zweifellos mehrstufige Prozeß der Bildung von **5e** nach Gl. (13) läßt sich plausibel erklären. Zunächst reagieren **1** und Me_3SiN_3 analog zu Gl. (11) zum entsprechenden Vierring. Dem sterischen Druck der Liganden und der relativ großen Stabilität der beiden Iminoboran-Spaltstücke^[5,6]

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
M [g mol ⁻¹]	509.9	449.3	496.1
a [pm]	3921.4(7)	998.4(2)	940.1(2)
b [pm]	971.3(1)	1473.1(7)	1221.2(6)
c [pm]	2085(2)	2047.8(4)	1431.8(3)
β [$^{\circ}$]	117.03(3)	96.75(1)	104.73(2)
V [nm ³]	7.073(7)	2.990(3)	1.5897(9)
Z	8	4	2
Ber. Dichte [g cm ⁻³]	0.992	0.998	1.036
Raumgruppe (Nr.)	C2/c (15)	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n (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	ω - 20	ω
Beob. unabh. Refl. [I]	5233 [$> \sigma(I)$]	2722 [$> 3\sigma(I)$]	2208 [$> \sigma(I)$]
Verfeinerte Param.	597	326	284
R	0.060	0.052	0.083
R _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 Zeitschriftenzitats 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-azadiboridin (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: $\delta = 0.75, 1.23, 1.33$ (3 s, je 9 H, *t*Bu), 2.14 (s, 6 H, Me), 6.89–7.04 (3 H, C_6H_3). – ^{11}B -NMR: $\delta = 46.4$. – ^{13}C -NMR: $\delta = 21.5, 28.5, 29.0, 32.2$ (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-diborasiro[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 Innentemperatur von -105°C . Hierzu tropft man 3.8 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan. Nach 30 min. Rühren gibt man 0.80 g (3.9 mmol) **1** in die Lösung und röhrt 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: $\delta = 1.09, 1.30$ (2 s, 2:1, *t*Bu), 1.22 (mc, 2 H, CH_2), 1.27 (s, 6 H, Me). – ^{11}B -NMR: $\delta = 45.7$. – ^{13}C -NMR: $\delta = 25.4$ (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 1 stdg. Röhren 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, *tBu*), 7.10 (mc, 5 H, 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, *tBu*), 4.49 (s, 2 H, CH_2), 7.29 (mc, 5 H, 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, *tBu*). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.5$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 30.7, 31.4, 33.5$ (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 röhrt 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-tetraboratratricyclo[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 Röhren bringt man die Lösung auf Raumtemp. und röhrt 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-tetraboratratricyclo[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 röhrt 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 18 H, *tBu*), 1.24 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, Me), 3.52, 4.01 (2 dq, $^2J = 13.5, ^3J = 7.0$ Hz, je 2 H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 4.4, 41.4$ (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-diboracyclopantan (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 10min. Röhren 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, *tBu*). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.0$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 29.3, 31.4, 31.9, 33.1, 34.8$ (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-diboracyclopantan (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 kühl auf -110°C . Dazu gibt man 5.4 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan und röhrt 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, 4 H, CH_2), 1.11, 1.34 (2 s, 2:1, *tBu*). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 61.3$. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ 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-diboracyclopantan (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 30min. Röhren 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, 1 H, CH^{A}), 0.98 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, Me), 1.05 (dd, $^2J = 16.0, ^3J = 7.0$ Hz, 1 H, CH^{B}), 1.07, 1.11, 1.33 (3 s, 1:1:1, *tBu*), 1.49 (dq, $^3J = ^5J = 7.0$ Hz, 1 H, 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-diboracyclopantan] (211) (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 röhrt 2 d bei Raumtemp. und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten i.Vak. Aus Diethylether kristallisieren 1.18 g (65%) orangefarbenes **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]