

Polare Iminoborane: Reaktionen des (*tert*-Butylimino)(pentafluorophenyl)borans

Christiane Klöfkorn^a, Martin Schmidt^a, Thomas Spaniol^a, Trixie Wagner^a, Otilia Costisor^b und Peter Paetzold^{a*}

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
D-52056 Aachen

Academia Romana, Filiale Timisoara, Laborator Chimie Anorganica^b,
Bul. Mihai Viteazu, 24, PO 5/612, 1900-Timisoara, Romania

Received June 9, 1995

Key Words: Iminoborane / Triazadiboracyclohexane / Borazine / Diazadiboracyclobutane / Azaboracyclobutane / Diazadiboracyclopentane

Polar Iminoboranes: Reactions of (*tert*-Butylimino)(pentafluorophenyl)borane

The reactions of the iminoborane $C_6F_5-B=N-tBu$ (**1**) with nitriles and isonitriles are studied. Nitriles RCN give cycloadducts either of the triazadiboracyclohexane type (**3a**; R = iPr) or of the tetrazatriborabicyclo[4.2.0]octane type [**4b-d**; R = Ph, *p*-C₆H₄Me, *p*-C₆H₄(CF₃)] or of the (iminomethyl)borazine type (**5e, f**; R = Me, Et). Isonitriles RNC yield mainly adducts of RNC to a cycloaddition product of the diazadiboracyclopentane type (**6a, b**; R = 2,6-C₆H₃Me₂, *t*Bu); the adduct of RNC to a diazadiboracyclobutane may be a side-product (**7b**; R = *t*Bu). The iminoborane $Me_3Si(tBu)N\cdots B\equiv N-tBu$ reacts with two molecules of (2,6-C₆H₃Me₂)NC to give the cor-

responding azaboracyclobutane **8**. The iminoborane $tBu-B=N-C_6F_5$ (**1'**), formed by gas-phase elimination of ClSiMe₃ from $Cl(tBu)B=N(C_6F_5)SiMe_3$ (**9**), cyclodimerizes more readily than the isomeric borane **1**. The cyclodimer **2'** gives 1:1-addition reactions with *t*BuNC, PMe₃, and MeNC, respectively; the added components fluctuate in solutions of the products **7b'-d'**. A similar fluctuation is observed with the 1:1 adduct **7c** from PMe₃ and the cyclodimer **2** of the iminoborane **1**. The products **3a**, **5e**, **6a**, **8** crystallize in the space groups *P*2₁/*c*, *P*2₁/*n*, *P*bca, and *P*2₁/*c*, respectively.

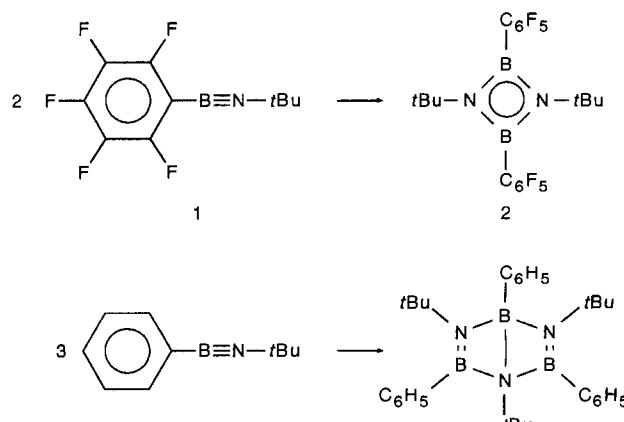
tert-Butylimino(pentafluorophenyl)boran, $C_6F_5-B\equiv N-tBu$ (**1**) ist das erste in Substanz isolierte Iminoboran^[1]. Es entsteht durch thermische Abspaltung von ClSiMe₃ aus dem Aminoboran $Cl(C_6F_5)B=N(tBu)-SiMe_3$ (**10**) in der Gasphase und gehört zur Gruppe der relativ stabilen Iminoborane, d.h. es ist bei -30 °C in Lösung genügend lange haltbar, um es z.B. mit Ph₂CO umzusetzen^[1]. Es stabilisiert sich thermisch durch Cyclodimerisierung zum 1,3,2,4-Diazadiboretidin **2**, also so, wie es für Diorganoiminoborane mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden bekannt ist^[2,3]. Dabei übt der C₆F₅-Rest erwartungsgemäß einen größeren sterischen Anspruch aus als der C₆H₅-Rest; denn das mit **1** im Aufbau verwandte Iminoboran C₆H₅-B≡N-*t*Bu stabilisiert sich durch Cyclotrimerisierung zum entsprechenden Dewar-Borazin^[4,5], typisch für Iminoborane mit zwar großem, aber nicht überaus großem sterischen Anspruch der Liganden^[2,3]. Die gegenläufigen elektronischen Effekte der C₆F₅-Gruppe – induktive Elektronenanziehung neben Bereitschaft zur π-Elektronen-Dotation – scheinen die Stabilität von **1** nicht auffällig zu beeinflussen.

Wir beschreiben hier die Reaktion von **1** mit Nitrilen RCN und Isonitrilen RNC, sodann die Darstellung des zu **1** isomeren Iminoborans $tBu-B\equiv N-C_6F_5$ (**1'**) und dessen Cyclodimerisierung.

Reaktionen von C₆F₅-B≡N-*t*Bu mit Nitrilen

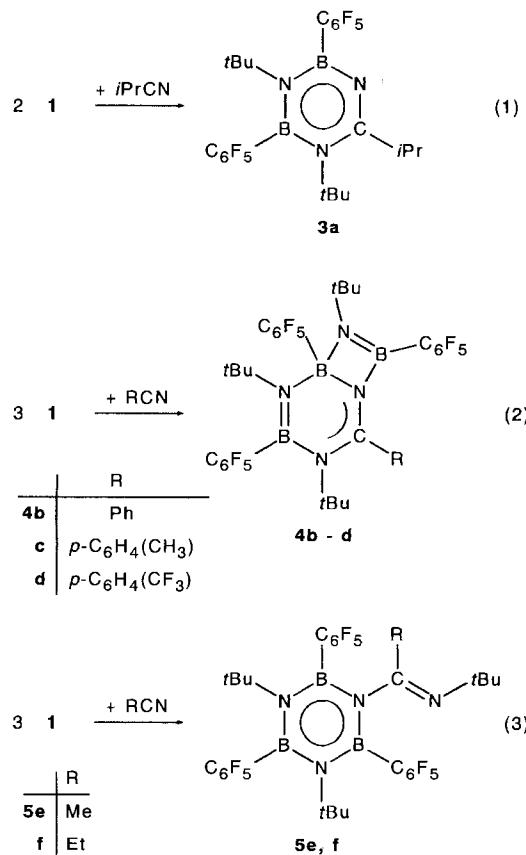
Wir haben das Iminoboran **1** mit sechs verschiedenen Nitrilen RCN umgesetzt und dabei drei verschiedene Typen

von Produkten in Reinausbeuten zwischen 55 und 90% erhalten. Das Nitril RCN mit dem sperrigsten Rest, *i*PrCN, ergibt mit der doppelten Menge von **1** das Triazadiborin **3a** [Gl. (1)]. Die Produkte **4b-d** mit dem weniger sperrigen Benzonitril u.ä. unterscheiden sich vom 2:1-Cycloadduct **3a** dadurch, daß sich noch ein drittes Molekül **1** an eine Sechsring-BN-Bindung zum Bicyclo[4.2.0]octan-Gerüst addiert hat [Gl. (2)]. Mit Aceto- und Propionitril reagiert **1** ebenfalls im Verhältnis 3:1, und zwar zu den Borazin-Derivaten **5e, f** [Gl. (3)].



Die Konstitution der Produkte läßt sich in der üblichen Weise aus den ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren ableiten. Darüber hinaus wird die Struktur der Produkte **3a**, **4c** und **5e** durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen

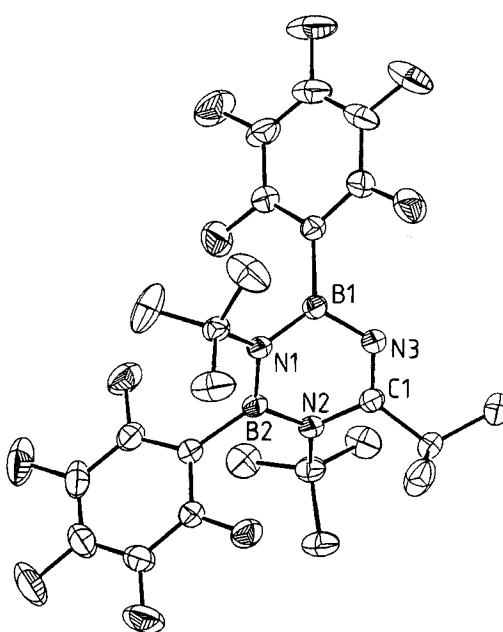
(Abb. 1, 2). Die Struktur der triklinen Kristalle des mit 1,2-Dichlorethan im Verhältnis 2:1 kristallisierenden **4c** lässt sich allerdings so wenig verfeinern, daß wir die Strukturdaten nicht dokumentieren; über das Vorliegen des o.a. Bicyclo[4.2.0]octan-Gerüsts lassen diese Daten aber keinen Zweifel.



Das mit Pyridin isoelektronische Ringskelett von **3a** weist eine *twist*-Konformation bezüglich der Achse B2–N3 auf. Gleichwohl sind alle Ringatome außer N3 mit Summen ihrer drei Bindungswinkel von 359–360° trigonal-planar koordiniert. Die vormalige Nitril–CN-Bindung stellt mit 127.2(1) pm noch immer eine kurze Doppelbindung dar; die BN-Bindungen liegen mit 141.3(1)–145.0(1) pm in einem für Borazine typischen Bereich. – Dies trifft auch mit 142.7(2)–145.5(2) für die sechs Ringbindungen des Borazins **5e** zu. Alle Ringatome mit Ausnahme von B2 liegen weithin in einer Ebene, und alle Ringatome sind planar koordiniert, nicht aber B2, dessen Bindungswinkel sich zu nur 357° summieren, zweifellos eine Folge der Pressung der Wirkungssphären des B2-gebundenen C₆F₅-Liganden und der benachbarten *t*Bu-Gruppen.

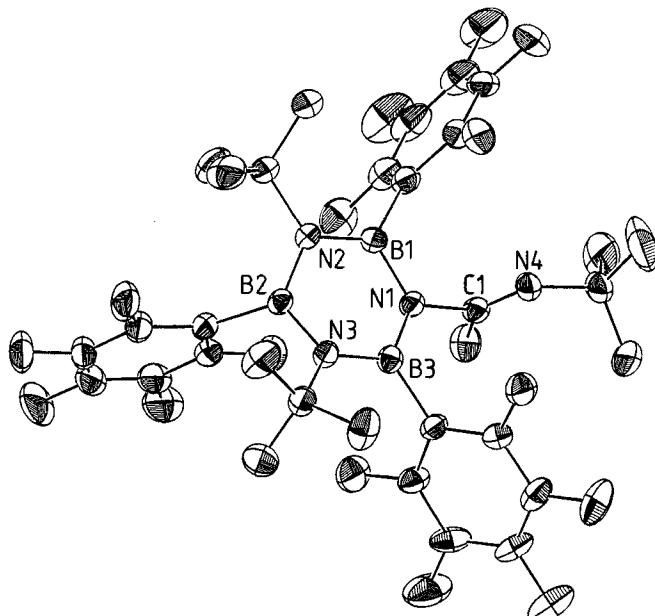
Das Cyclodimere **2** reagiert mit keinem der genannten Nitrile. Das Produkt **3a** bildet sich wohl durch (4 + 2)-Cycloaddition entweder aus dem offenkettigen Dimeren von **1**, C₆F₅B=N(*t*Bu)–B(C₆F₅)=N*t*Bu, und Nitril oder aus dem Addukt *i*PrC≡N–B(C₆F₅)=N*t*Bu und **1**. Es liegt nahe, daß die Borazine **5e**, **f** entstehen, indem sich zunächst **1** an Zwischenstufen vom Typ **3** addiert; im Folgeschritt verschiebt sich eine Borylgruppe im Sechsring **3** 1,5-sigma-

Abb. 1. Struktur von **3a** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)^[a]



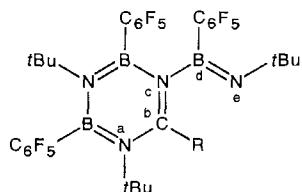
^[a] Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: B1–N1 144.4(1), N1–B2 143.2(1), B2–N2 145.0(1), N2–C1 141.3(1), C1–N3 127.2(1), N3–B1 141.5(1); N3–B1–N1 115.52(8), B1–N1–B2 111.36(8), N1–B2–N2 119.57(9), B2–N2–C1 113.19(8), N2–C1–N3 119.41(8), C1–N3–B1 120.59(8).

Abb. 2. Struktur von **5e** (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)^[a]



^[a] Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–B1 144.5 (2), B1–N2 143.2(2), N2–B2 144.2(2), B2–N3 145.5(2), N3–B3 142.7(2), B3–N1 143.0(2), N1–C1 146.8(2), C1–N4 124.7(2), B3–N1–B1 122.4(1), N1–B1–N2 118.3(2), B1–N2–B2 115.1(2), N2–B2–N3 120.3(1), B2–N3–B3 114.4(1), N3–B3–N1 118.7(2).

trop vom N-Atom a entlang der Kette a–b–c–d–e zum N-Atom e.

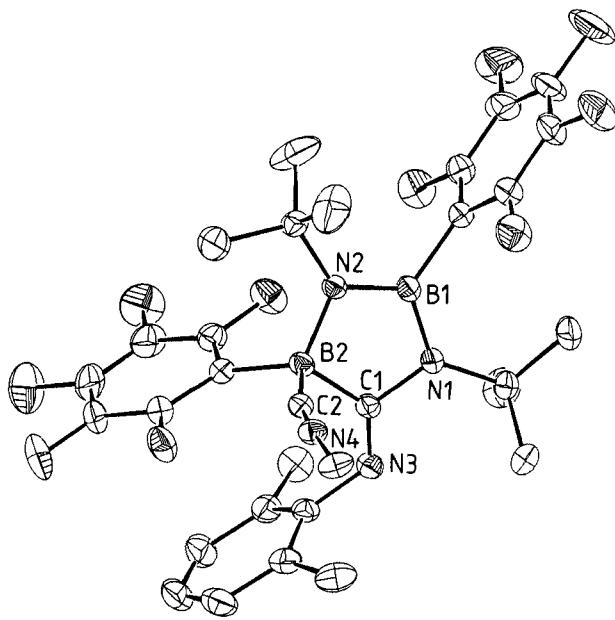


Iminoborane $R-B\equiv N-tBu$ mit Alkylresten $R = Bu, tBu^{[2]}$ reagieren nicht mit Nitrilen. Dagegen ist eine 1:1-Cycloaddition des Alkylen(aminoboranes ($C_{13}H_8-C=B=N(C_7H_{12})$) [$(C_{13}H_8)C = 9$ -Fluorenylid; $N(C_7H_{12}) = 2,6$ -Dimethylpiperidino] mit Nitrilen bekannt, bei der unter elektrophiler Substitution am Fluorenylid-Rest ein neuer Sechsring aufgebaut wird^[6].

Reaktion von $C_6F_5-B\equiv N-tBu$ mit Isonitrilen

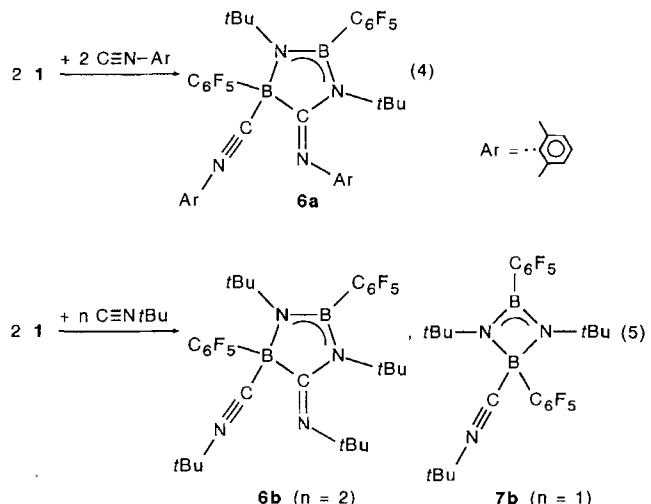
Das Iminoboran **1** und (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid setzen sich im Verhältnis 1:1 unter Bildung der Fünfring-Verbindung **6a** um [Gl. (4)]. Die Konstitution von **6a** ergibt sich aus den NMR-Spektren und steht in Übereinstimmung mit der Struktur im Kristall (Abb. 3). Das Fünfringerüst ist weitgehend planar (Winkelsumme 539°, ideal 540°), doch liegt das Atom C1 7 pm vor der besten Ebene durch alle fünf Ringatome. Die Abstände C1–N3 und C2–N4 entsprechen mit 128.0(2) bzw. 114.1(2) pm einer Doppel- bzw. Dreifachbindung.

Abb. 3. Struktur von **6a** (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)^[a]



^[a] Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C1–N1 140.9(2), N1–B1 145.3(2), B1–N2 140.6(2), N2–B2 153.0(2), B2–C1 163.8(2), C1–N3 128.0(2), B2–C2 163.6(2), C2–N4 114.1(2); B2–C1–N1 106.9(1), C1–N1–B1 108.2(1), N1–B1–N2 113.8(1), B1–N2–B2 107.3(1), N2–B2–C1 102.4(1).

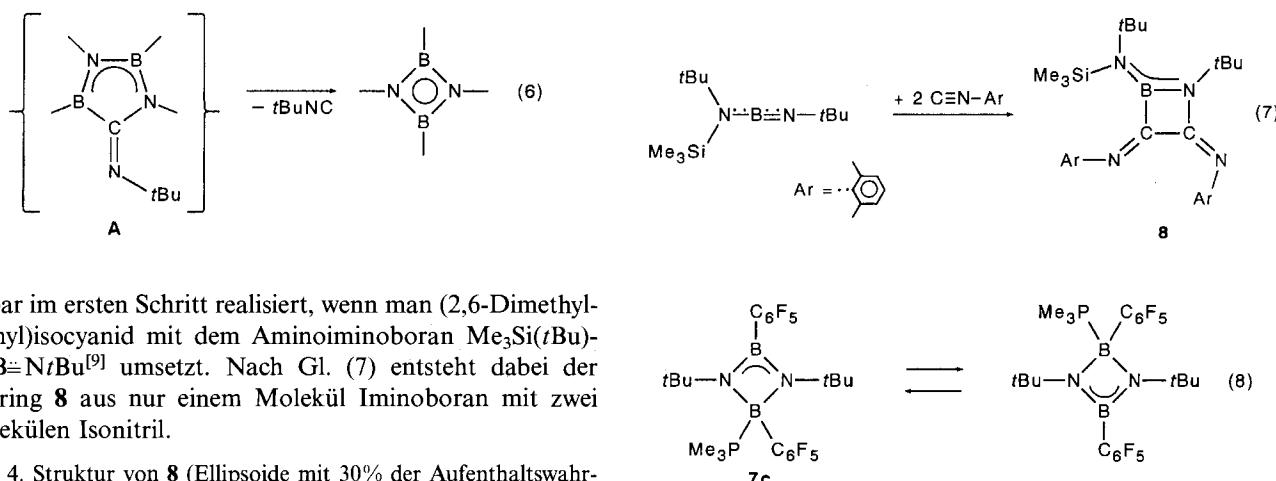
Mit *tert*-Butylisocyanid reagiert **1** zu einer Mischung der Produkte **6b** und **7b** [Gl. (5)], die sich getrennt kristallisie-



ren lassen (43 bzw. 15%). Aus den NMR-Spektren folgt das Vorliegen je eines drei- und eines vierfach koordinierten B-Atoms sowie von vier bzw. drei verschiedenen *tert*-Butylgruppen in **6b** und **7b**.

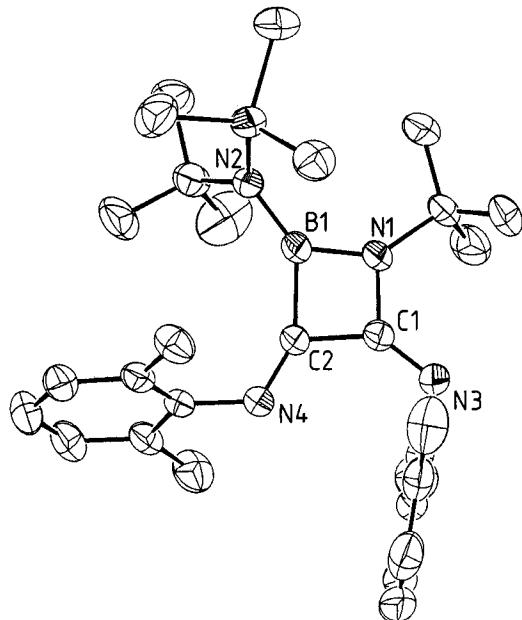
In den Produkten **6a**, **b**, **7b** geht jeweils die Base Isonitritil eine Adduktbindung mit einem Boran als Lewissäure ein. Die Bildung von Addukten aus Isonitrilen $R'N\equiv C$ und Triorganoboranen BR_3 ist bei tiefer Temperatur wohlbekannt, doch erfahren die Addukte $R'N\equiv C- BR_3$ bei Raumtemperatur eine rasche 1,2-Verschiebung von R sowie eine (3 + 3)-Cycloaddition der hypothetischen Fragmente $R'N=CR-BR_2$ zu entsprechenden Sechsringen^[7,8], ganz analog zur gut bekannten Reaktion von CO mit BR_3 . Offenbar ist der C_6F_5 -Rest von **6a**, **b** und **7b** zur 1,2-Verschiebung nicht befähigt, ebensowenig wie der Iminomethyl-Rest von **6a**, **b**, und die (3 + 3)-Cyclodimerisierung zweier Moleküle **6a**, **b** an der $N=C-B$ -Kette muß unterbleiben, weil das B-Atom durch die Addition von Isonitritil blockiert ist. – Gibt man zu gewissen Iminoboranen $R-B\equiv N-R'$ bei tiefer Temperatur *tert*-Butylisocyanid in nur katalytischer Menge, so beobachtet man die Bildung von Vierringen $(RBNR')_2$ des Typs **2**, wohingegen sich die gleichen Iminoborane in Abwesenheit des Nitrils durch Cyclotrimerisierung zu Borazinen $(RBNR')_3$ stabilisieren^[2,3]. Diese katalytische Wirkung des Isonitritils hatten wir auf aktive Komplexe **A** zurückgeführt, die rasch nach Gl. (6) zerfallen, weil sie im Gegensatz zu **6a**, **b** nicht durch die Addition überschüssigen Isonitritils stabilisiert werden. Wir stellen uns vor, daß das Produkt **7b** aus **6b** in einer der Reaktion (6) ähnlichen Reaktion hervorgeht. – Das oben erwähnte $(C_{13}H_8)C=B=N(C_7H_{12})$ setzt sich mit *tert*-BuNC im Verhältnis 1:3 zu einem Fünfring-Produkt um, und zwar in einem offenbar mehrstufigen Prozeß^[6].

Ob sich bei der Bildung aktiver Komplexe **A** oder auch von **6a**, **b** das Isonitritil an das Iminoboran zum 1,3-Dipol $R''N\equiv C-BR=NR'$ addiert, der dann mit weiterem $RB\equiv NR'$ eine (3 + 2)-Cycloaddition zu **A** erfährt, oder ob sich **A** durch eine (4 + 1)-Cycloaddition aus einem offenkettigen Dimeren $RB=NR'-BR=NR'$ und $R''NC$ bildet, wissen wir nicht. Die erstgenannte Alternative wird aber of-



fenbar im ersten Schritt realisiert, wenn man (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid mit dem Aminoiminoboran $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})-\text{N}=\text{B}=\text{N}t\text{Bu}$ ^[9] umsetzt. Nach Gl. (7) entsteht dabei der Vierring **8** aus nur einem Molekül Iminoboran mit zwei Molekülen Isonitril.

Abb. 4. Struktur von **8** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)^[a]

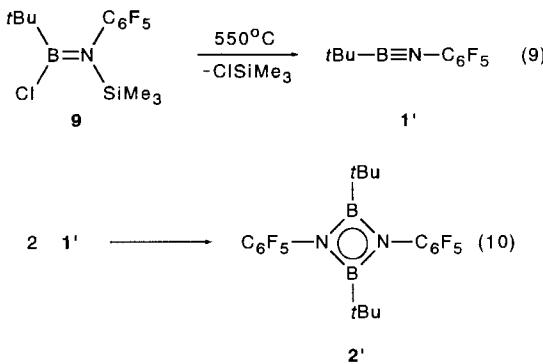


^[a] Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: N1–B1 144.9(2), B1–C2 163.0(2), C1–C2 159.6(2), C1–N1 141.8(2), B1–N2 143.2(2), C1–N3 126.2(2), C2–N4 127.5(2); C1–N1–B1 95.7(1), N1–B1–C2 86.1(1), B1–C2–C1 85.5(1), C2–C1–N1 92.5(1).

Konstitution und Struktur von **8** ergeben sich aus den NMR-Spektren bzw. aus einer Kristallstrukturuntersuchung (Abb. 4). Die Ringatome B1, C1 und C2 sind planar koordiniert, wie die Summe ihrer je drei Bindungswinkel von je 360° zeigt, und auch für die Atome N1 und N2 deuten Winkelsummen von je 359° eine Pyramidalisierung kaum an. Die Bindungen C1–N3 und C2–N4 geben sich mit Abständen von 126.2(2) bzw. 127.5(2) pm als Doppelbindungen zu erkennen, während die Bindungen B1–N1 und B1–N2 mit 144.9(2) bzw. 143.2(2) pm nur partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen.

Phosphane sind wie die Isonitrile Lewisbasen mit einem gewissen π -Akzeptor-Charakter. Bei der Umsetzung von Trimethylphosphan mit dem Iminoboran **1** und ebenso mit dem Vierring **2** haben wir das 1:1-Adduct **2** · PMe₃ (**7c**) erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum weist nur zwei Singulets im Verhältnis 2:1 auf, und die ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren

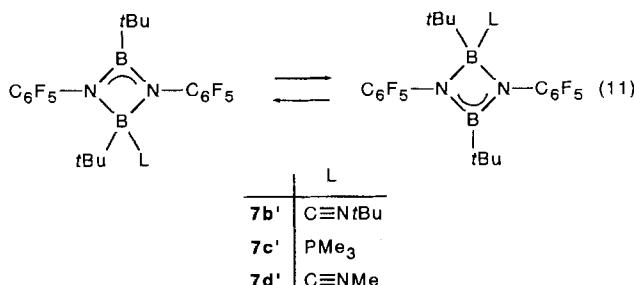
zeigen die Signale nur eines Boratoms bzw. einer C₆F₅-Gruppe. Wir führen dies auf einen dynamischen Prozeß (**8**) zurück, liegt doch das ¹¹B-NMR-Signal mit $\delta = 24.6$ in einem Bereich zwischen Werten, die für drei- und vierfach koordiniertes Bor typisch sind. Fügt man zu Lösungen von **7c** in CDCl₃ oder C₆D₆ überschüssiges PMe₃, so verstärkt sich der vorhandene ¹H-NMR-Peak für PMe₃, ohne daß zwei Signale jeweils für freies und gebundenes PMe₃ gebildet würden. Dies werten wir als Indiz dafür, daß der Prozeß (**8**) nicht strikt intramolekular abläuft und vielmehr auch freies **2** mit im Gleichgewicht ist. Tieftemperaturspektren von **7c** sind wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht erhältlich.



Bildung und Stabilisierung von $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{F}_5$

Analog zur Bildung von **1** erhält man das zu **1** isomere Iminoboran $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{F}_5$ (**1'**) durch thermische Abspaltung von ClSiMe₃ aus dem entsprechenden Aminoboran **9** in der Gasphase nach Gl. (9). Bei -50°C findet man je ein ¹H- und ¹¹B-NMR-Signal, letzteres bei der charakteristischen Verschiebung $\delta = -1.3$ ^[2]. Schneller als **1** stabilisiert sich **1'** durch Cyclodimerisierung zum Vierring **2'** [Gl. (10)].

An das N-Atom gebunden, kann die C₆F₅-Gruppe von ihren beiden elektronischen Effekten nur den induktiven entfalten, der die Delokalisierung der freien Elektronenpaare von den N-Atomen aus über das Vierringskelett von **2'** schwächt. Als Folge davon sind die beiden B-Atome stärker ungesättigt als in anderen Diazadiboretidinen. Sowohl



die Isonitrile $MeN\equiv C$ und $tBuN\equiv C$ als auch das Phosphan PM_{e_3} addieren sich bereitwillig an $2'$ zu den Produkten $7b'-d'$. Aus den 1H - und ^{13}C -NMR-Daten schließen wir auf den dynamischen Prozeß (11), dessen Einfrieren sich NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur wegen der Schwerlöslichkeit der Produkte nicht beobachten lässt.

Tab. 1. Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen^[a]

	3a	5e	6a	8
Formel	$C_{24}H_{22}B_3F_{10}N_3$	$C_{32}H_{30}B_3F_{15}N_4$	$C_{38}H_{34}B_3F_{10}N_4$	$C_{29}H_{26}BN_4Si$
Kristallgröße [mm ³]	$1.0 \times 0.8 \times 0.8$	$1.0 \times 1.0 \times 1.0$	$0.8 \times 0.8 \times 0.7$	$0.4 \times 0.3 \times 0.3$
M [g mol ⁻¹]	567.1	788.0	760.3	488.6
a [pm]	810.07(7)	1362.1(2)	1391.3(3)	983.3(4)
b [pm]	2005.1(3)	1907.9(3)	2046.4(5)	2012 (1)
c [pm]	1640.3(2)	1389.9(3)	2607.3(4)	1606.6(5)
β [°]	102.598(9)	102.51(2)	90	102.16(3)
V [nm ³]	2.600(1)	3.526(2)	7.423(5)	3.108(4)
Z	4	4	8	4
Ber. Dichte [g cm ⁻³]	1.448	1.484	1.361	1.044
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/n$ (14)	$Pbca$ (61)	$P2_1/c$ (14)
Absorp.-Koeff. [cm ⁻¹]	11.8	12.5	9.7	8.0
Winkelbereich [°]	$5 < \theta < 65$	$5 < \theta < 63$	$5 < \theta < 60$	$5 < \theta < 68$
Beob. unabh. Refl. [\bar{I}]	$3553 [> 3\sigma(\bar{I})]$	$4122 [> 3\sigma(\bar{I})]$	$4887 [> \sigma(\bar{I})]$	$3848 [> 2\sigma(\bar{I})]$
Zahl verfein. Param.	353	487	488	497
R	0.052	0.079	0.057	0.050
R_w [$w^{-1} = \sigma^2(F_0)$]	0.063	0.087	0.073	0.063
GOF	6.145	5.146	2.439	1.890

^[a] Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm). Messung bei Raumtemp.; keine Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit SHEXL 86, Verfeinerung mit SDP. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401901 bis -401904 (**8**, **5e**, **3a**, **6a**) angefordert werden.

Im kristallinen Zustand muß die Fluktuation (**8**) unterbleiben. Eine Kristallstrukturuntersuchung von **7d'** zeigt, daß die Base CNMe an eines der B-Atome fixiert ist; die Strukturdaten ließen sich aber so wenig verfeinern, daß wir sie nicht dokumentieren.

Experimenteller Teil

NMR: 80.13 (1H ; TMS), 32.08 (^{11}B ; $Et_2O \cdot BF_3$), 67.88 (^{13}C ; TMS), 470.27 (^{19}F ; $CFCl_3$), 202.33 MHz (^{31}P , 85% H_3PO_4 in D_2O); in $CDCl_3$. – Kristallstrukturuntersuchung: Enraf-Nonius CAD 4, Graphit-Monochromator. – CHN-Analysen: Carlo-Erba Elemental Analyzer 1106.

*(tert-Butylimino)(trimethylsilyl)amino]chlor(pentafluorophenyl)boran (**10**):* Besser als das Amin $HN(tBu)SiMe_3$ mit $C_6F_5BCl_2$ zu borylieren^[11], verfährt man wie folgt: Zu 16.4 g (66.4 mmol) Brompentafluorbenzol in 100 ml Pentan gibt man bei $-78^\circ C$ 41.5 ml 1.6 M Butyllithium in Hexan. Die Lösung über dem ausgefallenen Pentafluorlithiobenzol wird mittels einer medizinischen Spritze entfernt

und durch 100 ml Pentan ersetzt. Zu dieser Suspension werden bei $-78^\circ C$ 15.0 g (66.1 mmol) *[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]dichlorboran*^[10] in 50 ml Pentan getropft. Man röhrt 1 h bei $-78^\circ C$, dann 12 h bei Raumtemp. Man filtriert vom ausgefallenen Feststoff und arbeitet destillativ auf. Eine zweite Destillation ergibt bei Sdp. $70^\circ/0.001$ Torr 18.2 g (72%, bez. auf C_6F_5Br) **10**. – 1H -NMR: $\delta = 0.25, 1.27$ [2 s (1:1)]. – ^{11}B -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 38.7$.

*1,3-Di-tert-butyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-isopropyl-2,4-bis(pentafluorophenyl)-1,3,5,2,4-triazadiborin (**3a**):* 5.2 g (14.5 mmol) des Aminoborans **10** werden gasphasenthermolytisch^[1,10] in das Iminoboran **1** überführt und dieses in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Vorlage kondensiert, in der 1.5 g (21.7 mmol) 2-Cyanpropan in 10 ml Dichlormethan vorgelegt sind. Man bringt die Mischung auf $-30^\circ C$ und läßt sie über Nacht stehen. Das Produkt, ein farbloser Niederschlag, wird filtriert. Aus weiterem Dichlormethan kristallisieren schließlich 3.7 g (90%) **3a**. – 1H -NMR: $\delta = 1.07, 1.27$ (2 s, 2 tBu), 1.13 (d, 2 Me), 3.13 (sept, CH). – ^{11}B -NMR: $\delta = 28$ (br.). – ^{13}C -NMR ($50^\circ C$): $\delta = 20.1, 32.6, 33.2$ (3 q, Me), 36.7 (d, CH), 54.6, 56.3 (2 s, NC), 135–149 (C_6F_5), 173.8 (s, N_2C). – ^{19}F -NMR: $\delta = -125.9, -131.8$ (2 m, o-F), -152.6 (tt, $^3J = 20.0$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, p-F I), -155.0 (t, $^3J = 20.2$ Hz, p-F II), $-161.4, -162.8$ (2 m, m-F). – $C_{24}H_{25}B_2F_{10}N_3$ (567.1): ber. C 50.83, H 4.44, N 7.41; gef. C 50.72, H 4.45, N 7.38.

*3,5,7-Tri-tert-butyl-4,6,8-tris(pentafluorophenyl)-2-phenyl-3,5,7-triaza-1-azonia-4,8-dibora-6-boratabicyclo[4.2.0]octa-1-en (**4b**):* Ebenso erhält man aus 3.7 g (10.3 mmol) **10** und 1.5 g (14.5 mmol) Benzonitril in 10 ml Dichlormethan 2.1 g (72%) **4b**. – 1H -NMR: $\delta = 0.74, 1.25, 1.37$ (3 s, 3 tBu), 7.37 (m, Ph). – ^{11}B -NMR: $\delta = 35$ (br.), 2.7. – ^{13}C -NMR: $\delta = 32.5, 32.6, 33.7$ (3 q, Me), 53.3, 56.6, 57.3 (3 s, NC), 127–134 (C_6F_5 , Ph), 163.2 (s, N_2C). – $C_{37}H_{32}B_3F_{15}N_4$ (850.1): ber. C 52.28, H 3.79, N 6.59; gef. C 51.37, H 3.75, N 6.58.

*3,5,7-Tri-tert-butyl-4,6,8-tris(pentafluorophenyl)-2-p-tolyl-3,5,7-triaza-1-azonia-4,8-dibora-6-boratabicyclo[4.2.0]octa-1-en (**4c**):* Ebenso erhält man aus 3.7 g (10.3 mmol) **10** und 1.8 g (15.4 mmol) *p*-Methylbenzonitril in 10 ml Dichlormethan 2.3 g (71%) eines farblosen Materials, das neben **4c** noch etwa die gleiche Menge an CH_2Cl_2 im Kristall enthält. – 1H -NMR: $\delta = 0.75, 1.25, 1.36$ (3 s, 3 tBu), 2.28 (s, *p*-Me), 7.0–7.4 (C_6H_4). – ^{11}B -NMR: $\delta = 31$ (br.), 2.0. – ^{13}C -NMR: $\delta = 21.4$ (q, *p*-Me), 32.7, 32.9, 34.4 (3 q, Me), 53.2, 56.0, 57.8 (3 s, NC), 128–143 (C_6F_5 , C_6H_4), 164.2 (s, N_2C). – Der zur Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse eingesetzte Einkristall war aus 1,2-Dichlorethan gefällt worden und enthielt 1 mol $C_2H_4Cl_2$ pro 2 mol **4c**. $C_{39}H_{36}B_3Cl_2F_{15}N_4$ (949.1): ber. C 49.36, H 3.82, N 5.90; gef. C 48.04, H 3.95, N 6.19.

*3,5,7-Tri-tert-butyl-4,6,8-tris(pentafluorophenyl)-2-[4-(trifluormethyl)phenyl]-3,5,7-triaza-1-azonia-4,8-dibora-6-boratabicyclo[4.2.0]octa-1-en (**4d**):* 6.0 g (16.8 mmol) **10** und 0.8 g (4.7 mmol) *p*-(Trifluormethyl)benzonitril in 10 ml Dichlormethan ergeben ebenso 3.0 g (70%) **4d** · CH_2Cl_2 . – 1H -NMR: $\delta = 0.74, 1.23, 1.34$ (3 s, tBu), 7.54 (m, C_6H_4). – ^{11}B -NMR: $\delta = 35$ (br.), 2.0. – ^{13}C -NMR: $\delta = 32.5, 33.6$ [2 q (2:1), Me], 53.5, 55.7, 57.4 (3 s, NC), 109, 113, 117, (3 s, br., BC), 123.5 (q, CF_3), 120–150 (C_6F_5 , C_6H_4), 161.5 (s, N_2C). – $C_{39}H_{33}B_3Cl_2F_{18}N_4$ (1003.0): ber. C 46.70, H 3.32, N 5.59; gef. C 46.62, H 3.32, N 5.66.

*3,5-Di-tert-butyl-1-[1-(tert-butylimino)ethyl]-2,4,6-tris(pentafluorophenyl)borazin (**5e**):* Ebenso gewinnt man aus 5.2 g (14.5 mmol) **10** und 1.4 g (34.1 mmol) Acetonitril in 10 ml Dichlormethan 2.3 g (60%) farbloses **5e**. Der zur Röntgenstrukturanalyse eingesetzte Einkristall wuchs bei $-30^\circ C$ aus einer Lösung in Dichlormethan im Verlauf von 6 Monaten. – 1H -NMR: $\delta = 0.82, 1.17$ [2 s (1:2), 3 tBu], 1.48 (s, 1 Me). – ^{11}B -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 33.0$

(br.). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -122.5, -130.5$ (2 m_c, 6 o-F), $-153.5, -154.2$ [2 t (1:2), $^3J = 20.5, 19.9$ Hz, 3 p-F], 158–165 (6 m-F).

3,5-Di-tert-butyl-1-[1-(tert-butylimino)propyl]-2,4,6-tris(pentafluorophenyl)borazin (5f): Man erhält ebenso aus 5.6 g (15.7 mmol) **10** und 1.65 g (30.0 mmol) Propionitril 2.3 g (55%) eines farblosen festen Produkts, das gemäß NMR-Spektren aus einem Gemisch von **5f** und dem isomeren Produkt **4f** besteht. Erwärmst man das Gemisch in CH_2Cl_2 einige Minuten auf 50°C, dann kristallisiert bei -30°C NMR-spektroskopisch reines **5f** aus. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.83$ (t, Me), 0.93, 1.16 [2 s (1:2), 3 tBu], 1.82 (q, CH_2). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 32$ (br.). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.0$ (q, Me), 29.9, 33.8 (2 q, tBu), 53.9, 56.1 (2 s, tBu), 77.2 (t, CH_2), 135–148 (3 C_6F_5), 160.6 (NCN). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 126.3$ (mc, 6 o-F), -153.6 (tt, $^3J = 20.3$ Hz, 1 p-F), -154.2 (t, $^3J = 20.0$ Hz, 2 p-F), -161.5 (m_c, 2 m-F), -162.3 (m_c, 4 m-F).

{(2,6-Dimethylphenyl)isocyanid}-[1,3-Di-tert-butyl-5-[{(2,6-dimethylphenyl)imino]-2,4-bis(pentafluorophenyl)-1,3-diaza-2,4-diboracyclopantan} (1/I) (6a): 3.6 g (10.1 mmol) **10** überführt man thermolytisch in das Iminoboran **1**, das man bei -196°C zu 1.4 g (10.7 mmol) (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid in 5 ml Dichlormethan kondensiert. Bei -78°C beobachtet man eine Gelbfärbung der Lösung, aus der beim Erwärmen auf Raumtemp. Kristalle ausfallen. Mittels einer medizinischen Spritze ersetzt man die Mutterlauge durch Dichlormethan und erwärmt bis zum Lösen der Kristalle. In der Kälte gewinnt man 2.7 g (70%) kristallines **6a**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.95, 1.43$ (2 s, 2 tBu), 1.77, 2.45 (2 s, je 2 o-Me), 6.64, 7.23 (2 m_c, 2 C_6H_3). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 40$ (br.), -12.0 . – $^{13}\text{C-NMR}$: (-30°C): $\delta = 18.0, 18.3$ (2 q, je 2 o-Me), 30.3, 32.6 (2 q, 2 tBu), 53.2, 55.9 (2 s, 2 tBu), 117–150 (C_6F_5 , C_6H_3), 174.0 (s). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -129.5, -132.0$ (2 m_c, je 2 o-F), $-154.8, -158.5$ (2 t, $^3J = 20$ Hz, $^3J = 20$ Hz, je 1 p-F), $-162.4, -164.1$ (2 m_c, je 2 m-F). – $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_4$ (760.3): ber. C 60.03, H 4.77, N 7.37; gef. C 60.71, H 4.90, N 7.48.

tert-Butylisocyanid-[1,3-Di-tert-butyl-5-(tert-butylimino)-2,4-bis(pentafluorophenyl)-1,3-diaza-2,4-diboracyclopantan] (1/I) (6b): Ebenso erhält man aus 3.3 g (9.2 mmol) **10** und 0.6 g (7.2 mmol) tert-Butylisocyanid in 10 ml Dichlormethan eine Reaktionslösung, aus der bei -30°C 1.3 g (43%, bezogen auf **10**) **6b** ausfallen. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90, 0.95, 1.24, 1.60$ (4 s, tBu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 38$ (br.), -15.0 . – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.6, 30.5, 31.4, 32.4$ (4 q, tBu), 53.8, 54.0, 54.8, 59.5 (4 s, tBu), 117–150 (C_6F_5 , NCN), 167.3 (br.). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -128$ bis -133 (4 o-F), $-156.5, -158.3$ (2 t, $^3J = 19.4$ Hz, $^3J = 20.5$ Hz, je 1 p-F), 163 (m_c, 4 m-F).

tert-Butylisocyanid-[1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin] (1/I) (7b): Die bei der Gewinnung von **6b** zurückbleibende Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei -30°C fallen 0.4 g (15% bezogen auf **10**) **7b** aus. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.03, 1.36, 1.37$ (3 s). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 34$ (br.), -14.7 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (125.697 MHz): $\delta = 30.6, 30.7, 32.2$ (3 q, tBu), 53.3, 55.5, 58.7 (3 s, tBu), 115–149 (C_6F_5), 191 (br., C≡N).

Trimethylphosphan-[1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin] (1/I) (7c): Zu 1.0 g (2.0 mmol) des Diazadiboretidins **2** in 10 ml Pentan gibt man 0.3 g (3.9 mmol) Trimethylphosphan, wobei sich die Lösung erwärmt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich 0.9 g (78%) **7c** als farbloser Festkörper ab. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$ (s, 18 H, tBu), 1.14 (d, $^2J = 1.0$ Hz, 9 H, PMe_3). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24.6$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -130.0$ (m_c, o-F), -152.6 (tt, $^3J = 20.0$ Hz, $^4J = 2$ Hz, p-F), -161.1 (m_c, m-F). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -54.6$. – Dasselbe Produkt erhält man aus dem gasphasenthermolytisch gewonnenen Iminoboran **1** und PMe_3 .

I-tert-Butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-3,4-bis[(2,6-dimethylphenyl)imino]-1,2-azaboretidin (8): Aus 1.7 g (5.3 mmol) Bis[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorboran gewinnt man durch Gasphasenthermolyse das Iminoboran [$t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]\text{B}(Nt\text{Bu})^{\text{I}}$] und setzt es, ohne das mitenstandene FSiMe_3 zu entfernen, in 10 ml Dichlormethan bei -78°C mit 1.5 g (11.4 mmol) (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid um. Die auf Raumtemp. gebrachte Lösung färbt sich dunkelbraun. Im Verlauf von 15 h kristallisieren 2.0 g (77%) orangefarbenes **8**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.21, 0.90, 1.73$ (3 s, je 9 H), 1.89, 2.13 (2 s, je 6 H), 6.8, 6.9 (2 m_c, je 3 H). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41$ (br.). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 4.2$ (q, SiMe_3), 18.2, 18.7 (2 q, o-Me), 28.5, 32.6 (2 q, tBu), 54.4, 55.8 (2 s, tBu), 121.7, 122.8, 127.1, 127.5 (4 d, C_6H_3), 147.4, 149.8 (2 s, C_6H_3), 161.6 (s, Ring-C4); bei -40°C zusätzlich: $\delta = 183.2$ (s, Ring-C3). – $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{BN}_4\text{Si}$ (488.6): ber. C 71.29, H 9.18, N 11.47; gef. C 71.14, H 9.76, N 11.49.

tert-Butylchlor[(pentafluorophenyl)(trimethylsilyl)amino]boran (9): Zu 32.3 g (176 mmol) Aminopentafluorbenzol in 700 ml Pentan gibt man bei -20°C unter starkem Rühren 110 ml 1.6 M Butyllithium in Pentan und senkt während der Zugabe die Temperatur auf -40°C . Nach 2 h Rühren bei -40°C wird eine Lösung von 19.1 g (176 mmol) Chlortrimethylsilan in 50 ml Pentan bei -40°C zugetropft. Man filtriert bei Raumtemp. und arbeitet die klare Lösung destillativ auf. Bei Sdp. 72–74°C/10 Torr gehen 31.5 g (70%) (Pentafluorophenyl)(trimethylsilyl)amin über. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.29$ (t, $^3J = 1.4$ Hz, SiMe_3), 3.44 (br., NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.0$ (q, SiMe_3), 123–140 (C_6F_5). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -160.0$ (m_c, o-F), -166.7 (m_c, m-F), -175.2 (tt, $^3J = 21.5$ Hz, $^4J = 7.1$ Hz, p-F). – Zu 21.0 g (82.3 mmol) ($\text{C}_6\text{F}_5\text{NH(SiMe}_3)$ in 400 ml Pentan werden bei -30°C 51.5 ml 1.6 M Butyllithium in Pentan gegeben. Man röhrt die Lösung 1 h bei -30°C . Bei -78°C gibt man 11.4 g (82.1 mmol) tert-Butyldichlorboran^[12] in 20 ml Pentan dazu. Bei Raumtemp. wird filtriert und zweimal bei Sdp. 83°C/0.001 Torr destilliert. Man gewinnt 22.0 g (75%) **9**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.24, 0.79$ [2 s (1:1)]. – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 45.7$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.5$ (q, SiMe_3), 24.6 (br., BC), 28.6 (q, tBu), 122–145 (C_6F_5). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -147.9$ (m_c, o-F), -159.4 (t, $^3J = 21.0$ Hz, p-F), -164.2 (m_c, m-F).

2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin (2'): 2.0 g (5.6 mmol) **9 werden auf bekannte Art thermolytiert^[11]. Die Thermolysetemperatur beträgt 450°C. Bei höherer Temperatur findet man in der Vorlage neben **2'** unbekannte, braune Zersetzungprodukte, bei niedrigerer Temperatur geht **9** z.T. unzerstetzt durch das Thermolyserohr. Das in der Vorlage gesammelte wachsartige, farblose Produkt kristallisiert aus Pentan in Form langer Nadeln (0.6 g, 43%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.84$ (s). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 47$ (br.). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.0$ (br., BC), 25.3 (q, tBu), 120–150 (C_6F_5). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -149.2$ (m_c, o-F), -161.0 (t, $^3J = 21.3$, p-F), -164.1 (m_c, m-F).**

tert-Butyl[(pentafluorophenyl)imino]boran (1'): Verfährt man wie eben beschrieben, so lassen sich in Lösungen des Thermolyseguts, die man von -195 auf -50°C gebracht hat, nur die NMR-Signale von **2' finden. Wählt man aber eine höhere Zersetzungstemperatur und langsamere Thermolyserate, nämlich 550°C bzw. 1 mmol/h, so findet man bei -50°C neben den NMR-Signalen von Zersetzungprodukten auch Signale, die bei -50°C langsam, schneller beim Erwärmen in die von **2'** übergehen und die wir dem gegenüber seiner Cyclodimerisierung wenig stabilen Iminoboran **1'** zuordnen. – $^1\text{H-NMR}$ (499.843 MHz): $\delta = 1.96$. – $^{11}\text{B-NMR}$ (16.364 MHz): $\delta = -1.3$.**

tert-Butylisocyanid-[2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin] (1/I) (7b'): Zu 1.0 g (2.0 mmol) des Diazadiboretidins **2' in 10 ml Dichlormethan gibt man 0.2 g (2.4 mmol) tert-Butylisocyanid, wobei sich die Lösung von selbst er-**

wärmt und sich ein farbloser Feststoff abscheidet. Man erhitzt die Lösung so lange weiter, bis der Feststoff gelöst ist. Beim Abkühlen scheiden sich 0.8 g (69%) **7b'** ab. – $^1\text{H-NMR}$ (299.949 MHz): $\delta = 1.68, 0.70$ [2 s (1:2)]. – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 21.1$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.429 MHz): $\delta = 20.7$ (br., BCMe_3), 26.3, 29.6 (2 q, *tBu*), 58.5 (s, *NtBu*), 122–144 (C_6F_5). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -150.2$ (m_c, *o*-F), –166.1 (m_c, *m*-F), –167.5 (tt, $^3J = 21.5$ Hz, $^4J = 3.9$ Hz, *p*-F). – $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_3$ (581.1): ber. C 51.67, H 4.68, N 7.23; gef. C 51.18, H 4.59, N 7.20.

Trimethylphosphan-[2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin] (1/1) (7c'): Aus einer Lösung von 1.5 g (3.0 mmol) **2'** und 0.5 g (6.6 mmol) Trimethylphosphan in 5 ml Pentan erhält man nach 12 h bei –30°C 1.5 g (87%) **7c'** in Form farbloser Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.75$ (s, 18H, *tBu*), 0.79 (d, $^3J = 2.4$ Hz, 9H, PMe_3); nach Zugabe von überschüssigem PMe_3 : $\delta = 0.78$ (s), 0.80 (br.). – $^{11}\text{B-NMR}$ (Pentan): $\delta = 24.5$. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -57.2$.

Methylisocyanid-[2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin (1/1) (7d'): Man verfährt wie bei **7b'** und erhält aus 1.0 g (2.0 mmol) **2'** und 0.1 g (2.4 mmol) Methylisocyanid 0.9 g (83%) **7d'**. – $^1\text{H-NMR}$ (499.843 MHz): $\delta = 0.69$ (s, 18H, *tBu*), 3.60 (t, $^2J = 2.4$ Hz, 3H, Me). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 17.5$.

– $^{13}\text{C-NMR}$ (125.697 MHz): $\delta = 20.2$ (br., BCMe_3), 26.2 (q, *tBu*), 28.5 (t, *NMe*), 121–138 (C_6F_5). – $^{19}\text{F-NMR}$ (470.268 MHz): $\delta = -150.2$ (m_c, *o*-F), –165.5 (m_c, *m*-F), –165.9 (m_c, *p*-F).

- [¹] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [²] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [³] P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, *93/94*, 39–50.
- [⁴] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Pllotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 61–68.
- [⁵] P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahé, H.-U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 853–860.
- [⁶] E. P. Mayer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1551–1557.
- [⁷] J. Casanova, R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 405–409.
- [⁸] G. Hesse, H. Witte, G. Bittner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 687, 9–14.
- [⁹] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216.
- [¹⁰] R. H. Neilson, R. L. Wells, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1973**, *3*, 283–289.
- [¹¹] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 54–57.
- [¹²] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.

[95081]