

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXXIII¹⁾

Über die anomale Dimerisierung von 3,5-Difluor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin

Hermann Fußstetter, Heinrich Nöth* und Wolfgang Winterstein

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 18. August 1976

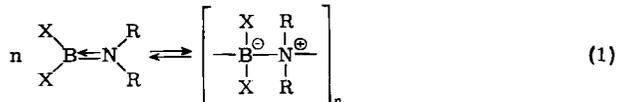
Das durch SbF_3 - bzw. BF_3 -Fluorierung von 3,5-Bis(methylthio)- (1e) bzw. 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (1c) darstellbare Difluorderivat 1a liegt dimer als 3a vor. Die aus NMR-Spektren ableitbare „anomale“ Dimerisierung, die mit einer Fluorid-Wandlung verbunden ist, wird durch die Röntgenstrukturanalyse des Dimers bestätigt: dieses enthält BN_4 - und N_2BF_2 -Strukturelemente.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXXIII¹⁾

The Anomalous Dimerisation of 3,5-Difluoro-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine

SbF_3 - or BF_3 -fluorination of 3,5-bis(methylthio)- (1e) or 3,5-bis(dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine (1c) leads to formation of the difluoro derivative 1a which is dimeric (3a). The „anomalous“ dimerisation, involving fluoride migration, is deduced from n. m. r. spectra and has been confirmed by X-ray crystallography of the dimer: it contains the structure elements BN_4 and N_2BF_2 .

Aminoborane neigen auf Grund der polaren B–N-Bindung und ihres biphilen Charakters zur Oligomerisation: ihre trigonal-planaren Bor- und Stickstoffatome gehen dabei in tetraedrisch koordinierte über^{2–4)}. In den meisten Fällen entstehen dabei Dimere mit 1,3-Diazonia-2,4-diborato-cyclobutan-Struktur. Weniger häufig begegnet man der Trimerisierung zu 1,3,5-Triazonia-2,4,6-triborato-cyclohexanen^{2,5)} oder gar zu Polyaminoboranen⁶⁾. In den Oligomeren, die sich gemäß (1) bilden, erkennt man stets



¹⁾ LXXXII. Mitteil.: H. Fußstetter, J. C. Huffman, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturforsch., Teil B, 31, 1441 (1976).

²⁾ E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182, 212 (1948).

³⁾ K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer-Verlag, Berlin 1965.

⁴⁾ H. Nöth, Prog. Boron Chem. 3, 211 (1970).

⁵⁾ T. C. Bissot und R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc. 77, 3481 (1955); A. B. Burg, ebenda 79, 2129 (1957); L. M. Trefonas, F. S. Mathews und W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 14, 273 (1961); D. F. Gaines und R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc. 85, 395 (1963).

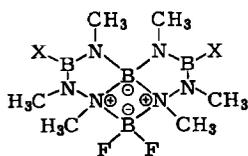
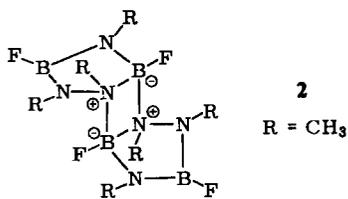
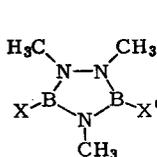
⁶⁾ K. W. Böhdeker, S. G. Shore und R. K. Bunting, J. Am. Chem. Soc. 88, 4396 (1966).

die ursprüngliche Aminoboranstruktur. Wir berichten hier über die Dimerisierung einer Bor-Stickstoff-Verbindung, in der dieses Prinzip durchbrochen wird, und die wir deshalb als „anomale“ Dimerisierung bezeichnen.

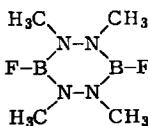
Darstellung und Reaktionen von 3,5-Difluor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin

Das Triazadiborolidin-System zeichnet sich durch hohe Bildungstendenz und thermische Stabilität aus⁷⁾. Seine exocyclischen Bindungen sind im allgemeinen reaktiver als seine endocyclischen. Ursache dafür ist die π -Stabilisierung dieses 6π -Elektronensystems⁸⁾. Da ein am Bor-Atom stehender Fluor-Substituent auf Grund seines starken $-I$ -Effekts und seines $+M$ -Effekts einen beträchtlichen Einfluß auf die Ladungsverteilung nehmen sollte, wurde versucht, 3,5-Difluor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**1a**) darzustellen. **1a** erhält man durch Fluorieren des 3,5-Bis(methylthio)-Derivats **1e** mit SbF_3 , besser jedoch aus $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und dem Bis(dimethylamino)-Derivat **1c**.

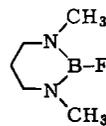
	X	X'
1a	F	F
b	CH_3	F
c	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$
d	CH_3	CH_3
e	CH_3S	CH_3S



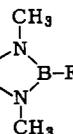
3a: X = F
b: X = CH_3



4



5



6

Im Gegensatz zu **1c–e** liegt **1a** sowohl in der Gasphase wie in Lösung dimer vor. Die Annahme einer Assoziation im Sinne von **2** war daher naheliegend.

In Übereinstimmung mit der Formulierung von **1a** als **2** schien die Methylierung mit LiCH_3 , denn **1a** reagiert mit einem Äquivalent LiCH_3 glatt zu einem Tetramethyl-derivat **1b**, das wie **1a** ebenfalls dimer ist. Bei dieser Reaktion werden die Fluoratome am dreifach koordinierten Bor gegen CH_3 substituiert. Methylolithium im Überschuß überführt **1a** bei hinreichend langer Reaktionszeit zwar in das monomere Permethyldderivat **1d**, die mäßige Ausbeute weist aber auf Nebenreaktionen hin⁹⁾.

Bei Raumtemp. ließ sich nach 3 Stunden keine „Komproportionierung“ von **1a** mit **1d** zu **1b** feststellen. Der F/ CH_3 -Austausch erfolgt bei $70\text{--}80^\circ\text{C}$ und hinreichender Reak-

⁷⁾ D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).

⁸⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975).

⁹⁾ Diese sind z. B. Borat-Bildung und Spaltung der B–N-Bindungen.

tionszeit: nach 48 Stunden lagen die drei Verbindungen in einem Gleichgewichtsgemisch vor. Aber selbst bei einem 1d-Überschuß reagierte **1a** nicht vollständig zu **1b** ab.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Das ^1H -NMR-Spektrum von dimerem **1a** schien mit der Formel **2** im Einklang: drei Signale im Flächenverhältnis 1:1:1 entsprechend den drei verschiedenen CH_3N -Gruppen (vgl. Tab. 1). In Übereinstimmung damit stand auch das ^{19}F -NMR-Spektrum mit zwei Signalen, eines davon zu einem 1:1:1-Quartett aufgespalten durch Kopplung des ^{19}F -Kerns mit dem 3/2-Kernspin von ^{11}B . Die Intensitäten dieser Signale stehen etwa im Verhältnis 1:1. Das Quartett ist dabei dem an einem vierfach koordinierten Boratom gebundenen Fluoratom zuzuordnen¹⁰. Nicht in Übereinstimmung mit der Struktur **2** ist jedoch das ^{11}B -NMR-Spektrum, das aus drei statt zwei Signalen besteht und das zwei Signale im Bereich des vierfach koordinierten Bors enthält. Jedoch ergeben sich für die Intensitäten dieser Signale keine ganzzahligen Verhältnisse. Trotz Variation der Sättigung war keine wesentliche Verbesserung des Flächenverhältnisses zu erzielen, auch nicht bei Anwendung der „line-narrowing“-Technik¹¹. Das signifikante Triplett

Tab. 1. NMR-Daten der dimeren Triazadiborolidine **1a** und **b**. Alle δ -Angaben in ppm

	$\delta^1\text{H}$				$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{14}\text{N}$	Lösungs- mittel
	CH_3N	CH_3N	CH_3N	CH_3B				
3a	-2.74(1)	-2.53(2) breit			-24.2(1.9) -10.2(1.0) -1.6(1.4) ^{a)}		+335 ^{e)}	CH_2Cl_2
	-2.55(1), -2.67(1)	-2.35(1), -2.45(1)	-2.10(1) breit					C_6H_6
						+156.8 +157.7(q) ^{b)}		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ FCCl_3
3b	-2.78(1)	-2.55(1)	-2.38(1), breit	-0.22(1)	-33.5 -11.8 -1.8(t) ^{d, e)}		+304 ^{f)}	CH_2Cl_2
	-2.73(1)	-2.52(1)	-2.33(1), breit	-0.22(1)				$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
						+158.4(q) ^{e)}		FCCl_3

^{a)} 1:2:1-Triplett mit $J_{\text{B-F}} = 43$ Hz.

^{b)} 1:1:1-Quartett mit $J_{\text{B-F}} = 43$ Hz.

^{c)} Nur ein Signal, $h^{1/2} = 1030$ Hz.

^{d)} 1:2:1-Triplett, $J_{\text{B-F}} = 45$ Hz.

^{e)} 1:1:1-Quartett, $J_{\text{B-F}} = 43$ Hz.

^{f)} Nur ein Signal, $h^{1/2} = 1410$ Hz.

^{g)} Ein unter „line narrowing“ aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum gab folgende δ -Werte: -33.64, -11.40, -1.58 ppm (Triplett), $J_{\text{B-F}} = 46.4$ Hz.

¹⁰⁾ Bei tetrakoordiniertem Bor beobachtet man stets gut aufgelöste B-F-Kopplungen im Gegensatz zu Aminoborfluoriden. Deren ^{19}F -NMR-Signale sind breit, die B-F-Kopplung ist durch Entkopplungsexperimente eindeutig nachgewiesen (Versuche von *B. Wrackmeyer*).

¹¹⁾ *A. Allerhand, A. O. Clouse, R. R. Rietz, T. Roseberry und R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc. 94, 2445 (1972)*. Wir danken Frau *P. Radatz* für die Durchführung dieser Messungen im Chemistry Department der Indiana University, Bloomington, Indiana, USA.

im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -1.6 ppm fordert eine BF_2 -Gruppe im dimeren **1a**; damit ist die Struktur **2** nicht vereinbar. Da bei der Monomethylierung von **1a** zu **1b** der Charakter des ^1H -NMR-Spektrums erhalten bleibt – wobei das ^1H -NMR-Signal einer CH_3B -Gruppe hinzukommt –, desgleichen der des ^{11}B -NMR-Spektrums, liegt in beiden Dimeren eine BF_2 -Gruppe als Strukturelement vor. Folglich muß bei der Dimerisierung von **1a** bzw. **1b** ein Fluoratom wandern und konsequenterweise ein N-Atom. In Übereinstimmung mit dem NMR-spektroskopischen Ergebnis steht Konstitution **3**. Um diese abzusichern, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse des Dimeren von **1a** durchgeführt.

Röntgenstruktur

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle aus der Gasphase gezüchtet und ein geeigneter Einkristall ($0.5 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$) ausgesucht. Präzessionsaufnahmen führten zur Raumgruppe *Pcca* des orthorhombischen Systems. Diffraktometerdaten ergaben die Dimensionen der Elementarzelle: $a = 1435.4 \text{ pm}$, $b = 1211.9 \text{ pm}$, $c = 841.3 \text{ pm}$. Die berechnete Dichte führte zu $\rho_{\text{röntg.}} = 1.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und zu 8 monomeren Formeleinheiten (4 Dimeren) in der Elementarzelle.

Die Intensitätsmessungen wurden mit monochromatischer Mo-K_α -Strahlung mit einem Siemens AED-Diffraktometer mit der „Omega-Scan-Technik“ vorgenommen. Von 5126 vermessenen Reflexen waren 335 Referenz-Reflexe und 306 systematisch abwesend. 1330 wurden wegen eines Untergrund/Signal-Verhältnisses > 0.9 eliminiert. Die verbleibenden 3461 Signale ergaben nach Lorentz- und Polarisationskorrektur und Datenreduktion 2021 unabhängige Reflexe. Auf eine Absorptionskorrektur ($\mu = 0.62 \text{ cm}^{-1}$) wurde verzichtet. Sowohl MULTAN wie ein Direktmethoden-Programm¹²⁾ für zentrosymmetrische Raumgruppen führte zu Lösungen,

Tab. 2. Atomkoordinaten, Atomabstände und Bindungswinkel in **3a** (mit Standard-Abweichungen)

Atomkoordinaten (in Zelleinheiten)				Atomabstände			Bindungswinkel			
Atom	X/A	Y/B	Z/C	Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
F1	0.4256(4)	0.4348(4)	0.2103(5)	B1	F1	1.334(6)	F1	B1	F1'	114.0(8)
F2	0.2545(2)	0.1546(3)	0.3530(5)	B3	F2	134.2(6)	N3	B1	F1	112.7(3)
B1	0.5000	0.3748(7)	0.2500	N3	B1	158.4(7)	N3	B2	N1	101.8(2)
B2	0.5000	0.1878(5)	0.2500	N1	B2	147.9(4)	N1	B2	N1'	123.5(5)
B3	0.3447(4)	0.1820(5)	0.3389(9)	N3	B2	167.1(6)	N1	B3	F2	125.8(5)
N1	0.4094(2)	0.1300(3)	0.2418(5)	N1	B3	138.8(7)	N2	B3	F2	120.4(5)
N2	0.3814(3)	0.2719(4)	0.4251(6)	N2	B3	141.1(7)	N2	B3	N1	113.8(4)
N3	0.4780(2)	0.2865(3)	0.3835(5)	C1	N1	145.9(6)	B3	N1	B2	110.2(4)
C1	0.3935(5)	0.0304(5)	0.1482(10)	N3	N2	144.1(5)	C1	N1	B2	123.7(4)
C2	0.3861(6)	0.3580(7)	0.5170(14)	C2	N2	145.3(8)	C1	N1	B3	126.1(4)
C3	0.5856(5)	0.2862(7)	0.5283(9)	C3	N3	147.2(8)	N3	N2	B3	109.2(4)
H1	0.4431(36)	-0.0099(53)	0.1316(73)	H1	C1	087.5(57)	C2	N2	B3	131.4(5)
H2	0.3654(45)	0.0365(52)	0.0489(78)	H2	C1	093.1(64)	C2	N2	N3	118.1(5)
H3	0.3355(48)	-0.0080(67)	0.1936(89)	H3	C1	102.8(73)	B2	N3	B1	88.3(3)
H4	0.2719(49)	0.3395(49)	0.5355(78)	H4	C2	096.1(67)	N2	N3	B1	116.5(3)
H5	0.3173(53)	0.4330(65)	0.4437(96)	H5	C2	113.2(78)	N2	N3	B2	104.9(3)
H6	0.3654(49)	0.3726(63)	0.6059(88)	H6	C2	087.6(68)	C3	N3	B1	118.5(4)
H7	0.5937(49)	0.2782(63)	0.5101(95)	H7	C3	085.3(68)	C3	N3	B2	116.7(4)
H8	0.5150(54)	0.2218(60)	0.6169(87)	H8	C3	111.9(74)	C3	N3	N2	109.8(5)
H9	0.5232(33)	0.3536(39)	0.5998(62)	H9	C3	103.1(50)	N3	B1	N3	94.9(5)
							N3	B2	N3	88.6(3)

C 373/76, Tab. 2

¹²⁾ Programm SHELX, Version vom 1. 1. 1976, von G. M. Sheldrick, Cambridge.

die alle Nichtwasserstoffatome aufzeigten. Eine „Volle Matrix-kleinste Fehler-Quadrate“-Verfeinerung mit 1061 Reflexen ($I > 2.5 \sigma$) führte zur Konvergenz bei $R = 0.24$. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab in der Differenz-Fourier-Synthese sieben von neun H-Atomen der asymmetrischen Einheit. Eine Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome unter Fixierung von B(1) und B(2) auf der zweizähligen Achse – und damit notwendigerweise von u_{12} und u_{23} auf 0 – und freigegebener Geometrie für die Methylgruppe konvergierte bei $R = 0.088$ und $R(w) = 0.076^{13)}$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte zwei peaks ($0.5e/\text{Å}^3$) an den seitlichen Enden des Ellipsoids von F(1), alle übrigen Restelektronendichten lagen unter $0.20e/\text{Å}^3$.

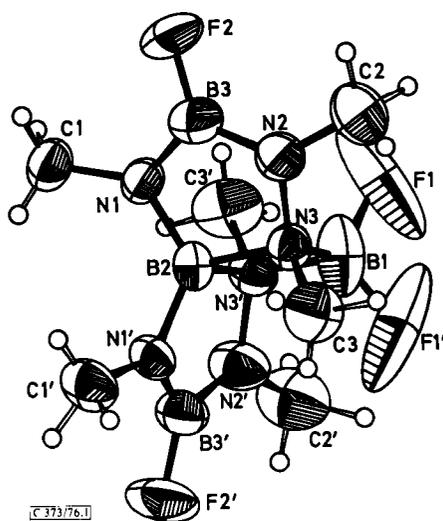
Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten, Atomabstände und Bindungswinkel, Tab. 3 die Torsionswinkel und die Atomabstände von den besten Ebenen. Die Abb. zeigt die Molekülstruktur **3a** der dimeren Verbindung **1a**. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den aus den NMR-Spektren folgenden Strukturvorschlag **3a**.

Tab. 3. Torsionswinkel und Atomabstände von den besten Ringebenen

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Winkel [°]
F1	B1	N3	C3	+126.0
F1	B1	N3	N2	-8.8
F1	B1	N3	B2	-115.0
F2	B3	N1	B2	-176.3
F2	B3	N1	C1	+5.6
F2	B3	N2	N3	+177.6
F2	B3	N2	C2	+10.6
C2	N2	N3	C3	-65.1
C2	N2	N3	B1	+73.2
C2	N2	N3	B2	+168.7
C3	N3	B2	N1	-59.8
C1	N1	B2	N3	-175.6
C1	N1	B2	N1'	+39.8
Beste Ebene durch einen Fünfring definiert durch	Abstand von der Ebene [pm]	weitere Atome		Abstand von der Ebene [pm]
B2	1.3	F2		6.6
B3	1.2	C1		-10.5
N1	-1.6	C2		23.5
N2	-0.2	C3		-7.2
N3	-0.7			
Winkel zwischen Flächennormalen	[°]			
1. Fünfring – 2. Fünfring	75.5			
1. Fünfring – Vierring	62.7			
BF ₂ -Ebene – Vierring	88.2			

Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie: zwei nahezu planare B_2N_3 -Fünfringe mit einem gemeinsamen spirozentrischen tetraedrischen B-Atom B(2) sind über einen planaren B_2N_2 -Vierring mit vierfach koordinierten B- und N-Atomen miteinander verbunden.

¹³⁾ $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|$; $R(w) = \{\Sigma (|F_o|^2 - |F_c|^2) \cdot w / \Sigma (w |F_o|^2)\}^{1/2}$ mit $w = 1 / (\sigma(F_o)^2)^{-1}$.

Abb. Molekülstruktur (ORTEP-Plot) von **3a**

Die Bindungsabstände bieten nichts ungewöhnliches, vielleicht mit der Ausnahme, daß die B–F-Abstände zum dreifach koordinierten B-Atom B3 und B3' sogar etwas länger als zum tetrakoordinierten B-Atom B1 zu sein scheinen¹⁴⁾. Man sollte für die BF₂-Gruppierung einen BF-Abstand um 136 pm erwarten, wie er etwa in [(CH₃)₂NBF₂]₂¹⁵⁾ gefunden wurde. Dieser Abstand ist aber nur wenig größer als die 133 pm lange B–F-Bindung in monomerem (H₃Si)₂NBF₂ mit dreifach koordiniertem Bor¹⁶⁾. Der N–N-Bindungsabstand liegt mit 144 pm im bekannten Bereich der Hydrazine. Relativ kurz, aber deutlich verschieden sind die vier BN-Abstände in den Fünfringen: zum dreifach koordinierten Bor 141 und 139 pm, zum vierfach koordinierten ist der Atomabstand des dreifach koordinierten N1 naturgemäß kürzer (148 pm) als des vierfach koordinierten N3 (167 pm). B–N-Abstände zwischen vierfach koordiniertem B und N liegen zwischen 158 und 164 pm. In einer BN₄-Einheit scheint daher eine Bindungsaufweitung möglich als Folge höherer Elektronendichte am Bor, wie der mit 158 pm deutlich kürzere BN-Abstand der N₂BF₂-Gruppe lehrt, an dessen B-Atom die elektro-negativen Fluoratome gebunden sind.

Für die starke Aufweitung der Bindungswinkel C1–N1–B3, N1–B3–F2 und C2–N2–B3 ist die nichtbindende Wechselwirkung der CH₃-Gruppe mit dem F-Atom verantwortlich. Die N-Atome vom sp²-Typ passen sich besser dem idealen Polygonwinkel an als die Boratome.

Wegen der Analogie der NMR-Daten besitzt auch **1b** eine **3a**-analoge Struktur.

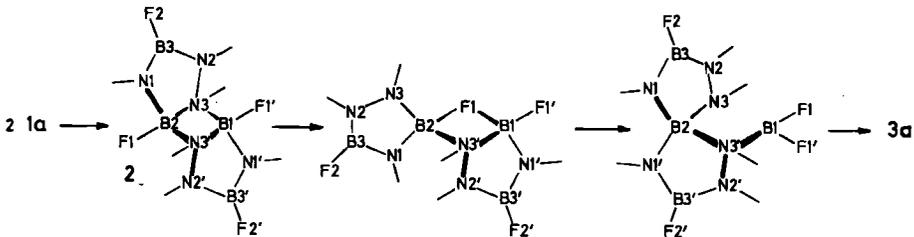
¹⁴⁾ Die hohe Amplitude an F1 kann einen kurzen B–F-Abstand vortäuschen.

¹⁵⁾ A. C. Hazell, J. Chem. Soc. A 1968, 1392.

¹⁶⁾ A. G. Robiette, G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, J. Mol. Struct. 5, 423 (1970).

Diskussion

Mit der Strukturbestimmung an dimerem **1a** ist erstmals eine „anomale“ Dimerisierung eines Aminoborans belegt. Sie muß unter Austausch eines Fluoratoms gegen ein Stickstoffatom erfolgen.



Wir nehmen an (s. Schema), daß zwar eine „normale“ Dimerisierung, die zu **2** führt, erfolgen kann, hier jedoch relativ leicht eine koordinative BN-Bindung aufbricht. Durch Rotation um die B–N-Achse, die nun die beiden Fünfringe verbindet, kann sich eine B–F–B-Fluorbrücke ausbilden. Dies führt zur Formierung der BF₂-Gruppe. Löst sich nun nämlich die B2–F1-Bindung, dann kann durch Rotation der verbliebenen B–N3'-Achse N1' die Koordinationsstelle am B2-Atom, das dadurch spirozentrisch wird, besetzen, und die BF₂-Gruppe koordiniert mit dem basischen N3 zur Struktur **3a**.

Es überrascht sicher, daß eine analoge Dimerisierung bei der Verbindung **4** nicht aufgefunden wurde, noch bei den zu **1a**, **1b** und **4** analogen Chloriden¹⁷⁾. Bei den Chloriden dürfte der größere Raumbedarf des Chlors retardierend auf die Dimerisierung wirken, wie dies von Aminoborchloriden her bekannt ist. Das Ausbleiben einer zu **1a** gleichartigen Dimerisierung von **4** sowie der monomere Charakter des Sechsrings **5** im Gegensatz zur Dimerisierungstendenz von **6**¹⁸⁾ legen nahe, daß für die Dimerisierung der Fünfringsysteme eine Entlastung der Ringspannung, die in einem System mit sp²-hybridisierten B- und N-Atomen herrscht, verantwortlich ist. Die durch die Dimerisierung zu **3** erreichbare Stabilisierung nimmt sogar den Aufbau eines stark gespannten B₂N₂-Vierlings in Kauf. Die größere thermodynamische Stabilität von **3** im Vergleich mit **2** beruht wohl darauf, daß durch den Aufbau einer BF₂-Gruppe ein stärker acides Zentrum geschaffen wird, das offenbar erst die Voraussetzung für ein stabiles Vierringsystem schafft, denn Bis(amino)borfluoride dimerisieren nicht, zumindest nicht in normaler Weise, da ihr B-Atom elektronisch recht gut abgesättigt ist, wie etwa die ¹¹B-NMR-Spektren zeigen. Allerdings weisen einige eigenartige Beobachtungen bei der Disproportionierung von [(CH₃)₂N]₂BF auf eine „anomale“ Dimerisierung hin¹⁷⁾. Für den Fünfring **6** belegen NMR-Spektren eine zu **1a** analoge Dimerisierung¹⁸⁾. Somit ist, geeignete Systeme vorausgesetzt, die „anomale Dimerisierung“ von Aminoboranan gar nicht so arg anomal.

Wir danken dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit, außerdem dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeit. Fräulein G. Bienlein gebührt Dank für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

¹⁷⁾ H. Nöth und W. Winterstein, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ H. Fußstetter und H. Nöth, unveröffentlicht.

Experimenteller Teil

Die Versuche sind unter Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. — NMR-Spektren: Geräte A 60 und HA 100 der Fa. Varian. Tetramethylsilan diene als interner Standard für $\delta^1\text{H}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und eine gesättigte wäßrige NaNO_3 -Lösung als externe Standards für $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$. Negative Vorzeichen von δ bedeuten Resonanz bei tieferem Feld, bezogen auf den Standard. **1d** wurde nach Lit.⁷⁾ dargestellt.

3,6,6,9-Tetrafluor-2,4,5,7,8,10-hexamethyl-2,4,8,10-tetraaza-5,7-diazonia-3,9-dibora-1,6-diboratotricyclo[5.3.0.0^{1,5}]decan (3a)

a) 15.24 g (77.4 mmol) 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**1c**)⁷⁾ werden in 100 ml Ether bei -70°C unter Rühren tropfenweise mit 21.9 g (155 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 40 ml Ether versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. fallen aus der zunächst klaren Lösung langsam farblose Kristalle von $[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$ aus. Nach ca. 18 h wird auf etwa 75 ml eingengt, auf -20°C gekühlt und dann von 9.34 g $[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$ (50.5 mmol; $\delta^1\text{H} = -2.38$ ppm, breites Signal, in CH_2Cl_2 ; $\delta^{11}\text{B}$ Triplett bei -0.8 ppm, $J_{\text{BF}} = 34$ Hz) abgetrennt. Das (Dimethylamino)bordifluorid wäscht man mit ca. 20 ml Ether und verjagt dann das Lösungsmittel vom Filtrat. Der Rückstand liefert bei der Sublimation ($50-60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr) 9.0 g (61 mmol, 79%) **3a**. In einer nachgeschalteten Falle (-198°C) finden sich 1 g $[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$, so daß dessen Gesamtausb. 91% betrug. Durch wiederholte Sublimation oder Umlösen aus Pentan (-20°C) wird spektroskopisch reines **3a** in 40proz. Ausb. erhalten; Schmp. $73-75^\circ\text{C}$; Subl. $50-60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, an Luft zerfließende Kristalle. Löslich in Benzol, Hexan, Pentan, Ether und CH_2Cl_2 . **3a** zersetzt sich oberhalb von 140°C .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_4\text{F}_4\text{N}_6$ (293.5) Ber. C 24.56 H 6.18 N 28.63 Gef. C 24.25 H 6.45 N 28.24
Mol.-Masse 336, 342 (osmometr. in CHCl_3), 294 (MS, ^{11}B)

b) 15.22 g (75 mmol) 3,5-Bis(methylthio)-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**1e**)⁷⁾ in 100 ml Ether werden mit 8.9 g (50 mmol) frisch sublimiertem, zerriebenem SbF_3 bei -60°C versetzt und die heterogene Mischung unter kräftigem Rühren erwärmt. Zwischen -10 und 0°C macht sich die einsetzende exotherme Reaktion durch rasche Schwarzfärbung der Reaktionslösung bemerkbar. Nachdem der größte Teil des SbF_3 unter 0°C abreagiert hat, fallen gelegentlich Plättchen von farblosem $\text{Sb}(\text{SCH}_3)_3$ aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird dann bei Raumtemp. 1–2 h gerührt und die Reaktionslösung anschließend von schwarzem, metallischem Antimon geklärt. Das Filtrat wird auf -40°C abgekühlt, und die ausgefallenen, farblosen Plättchen von $\text{Sb}(\text{SMe})_3$ ($\delta^1\text{H} = -2.37$ ppm, in CH_2Cl_2 , Mol.-Masse gef. 263, MS) werden in einer gekühlten Fritte abgetrennt. Einengen und erneutes Abtrennen der Antimonverbindung bei tiefen Temperaturen liefert ein nahezu Antimon-freies Filtrat. Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstands bei $50^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr liefert 3.0 g (27%) **3a**, das in allen physikalischen und spektroskopischen Daten mit dem unter a) erhaltenen übereinstimmt.

6,6-Difluor-2,3,4,5,7,8,9,10-octamethyl-2,4,8,10-tetraaza-5,7-diazonia-3,9-dibora-1,6-diboratotricyclo[5.3.0.0^{1,5}]decan (3b): 4.78 g **3a** (16.3 mmol) in 25 ml Ether werden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 25 ml einer 1.3 M LiCH_3 -Lösung in Ether überschichtet. Danach wird unter Rühren langsam aufgetaut (≈ 3 h), der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand einer Kurzwegdestillation bei $60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr unterworfen. Ausb. 3.04 g (65%). Reinigung durch Sublimation bei $40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, Schmp. $58-60^\circ\text{C}$. **3b** zersetzt sich oberhalb von 80°C rasch in Pentamethyltriazadiborolidin, **3a** und weitere, nicht identifizierte Produkte.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_4\text{F}_2\text{N}_6$ (285.5) Ber. C 33.65 H 8.47 N 29.43 Gef. C 32.61 H 8.31 N 29.32
Mol.-Masse 281, 267, 273 (osmometr. in CHCl_3), 286 (MS, ^{11}B)