

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXXIV¹⁾

Derivate des 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidins²⁾

Heinrich Nöth*, Wolfgang Reichenbach und Wolfgang Winterstein

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

Eingegangen am 8. September 1976

Es wird die Synthese einer Reihe von Triazadiborolidin-Derivaten **B** (2a–g) beschrieben. Verbindungen mit $X = H, SCH_3$ und $N(CH_3)_2$ sind stabil, die Alkoxyderivate zersetzen sich unter $B(OR)_3$ -Bildung und die Halogenderivate ($X = Cl, Br$) äquilibrieren mit ihren symmetrischen Gegenstücken **A** und **C**. Anhand der NMR-Spektren werden die Substituenteneffekte diskutiert. Sie legen für **2d, e** und **f** eine Verdrillung des Fünfringes nahe.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXXIV¹⁾

Derivatives of 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine

The synthesis of a series of triazadiborolidines of type **B** (2a–g) is described. Compounds with $X = H, SCH_3$, or $N(CH_3)_2$ are stable, the alkoxy derivatives decompose with formation of $B(OR)_3$ and the halogen derivatives ($X = Cl, Br$) are in equilibrium with their symmetrical counterparts **A** and **C**. Substituent effects are discussed on the basis of the n. m. r. spectra. They suggest a twisted five-membered ring for **2d, e** and **f**.

Substitutionsreaktionen an Borazinen laufen vorwiegend nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ab, eine Folge der Polarität der endocyclischen BN-Bindungen³⁾. In den meisten Fällen bleibt dabei das Ringsystem intakt, ein chemisches Indiz für die Stabilisierung dieses cyclischen 6π -Elektronensystems. Eine hohe Bildungstendenz und beträchtliche thermische Stabilität kommt auch dem 1,2,4,3,5-Triazadiborolidin-System, z. B. **A**, zu⁴⁾, ebenfalls ein 6π -Elektronen-Heterocyclus. Von diesem wurden bisher vor allem symmetrisch B, B' -disubstituierte Derivate⁵⁾ und von diesen wiederum vor allem die 1,2,4-Trimethylverbindungen **A** untersucht. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Tetramethylderivate **B**, die Auskunft über eine mögliche Symmetrisierung zu **A** und **C** geben und MO-theoretische Folgerungen bestätigen sollten⁶⁾.

¹⁾ LXXXIII. Mittel.: H. Fußstetter, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. 110, 1931 (1977).

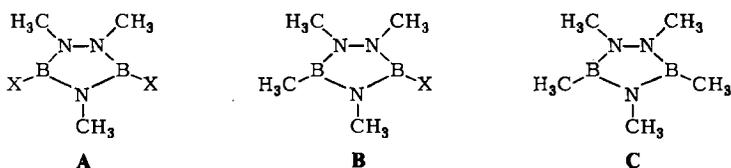
²⁾ Teil der Staatsexamensarbeit W. Reichenbach, Univ. München 1976, und Teil der Dissertation W. Winterstein, Univ. München 1976.

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

⁴⁾ D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 27, 1425 (1972).

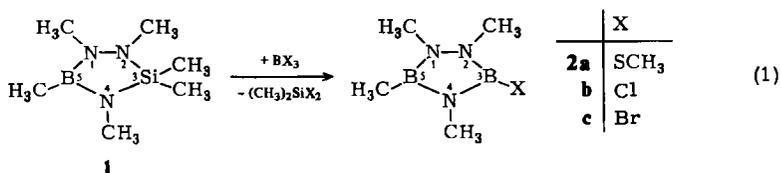
⁵⁾ D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 235 (1974).

⁶⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. 108, 3807 (1975), und unveröffentlichte MO-Rechnungen von W. Winterstein.

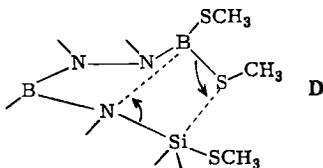


Darstellung

Von den Möglichkeiten, ein Ringsystem vom Typ **B** aufzubauen, kommt a) die partielle Methylierung von **A**, b) die Komproportionierung von **A** mit **C** und c) der unabhängige Ringaufbau mit einem labilen Substituenten **X** zur Gewinnung weiterer Derivate in Frage. Für den Weg c) erwies sich der Heterocyclus **1**⁷⁾ geeignet, der sich mit BX_3 -Verbindungen nach (1) zu **2** umsetzen sollte. Diese „cyclische Silanzerspaltung“ bewährte sich etwa bei der Synthese von Silaborazinen aus Cyclosilazanen⁸⁾. Umsetzungen mit BCl_3 oder BBr_3 verliefen, auch in der Kälte, unbefriedigend. In hoher Ausbeute erhält man hingegen das Derivat **2a**.



Zweifelsohne muß bei der Reaktion (1) der Ring **1** geöffnet werden. Es ist wahrscheinlich, daß BX_3 zunächst **1** am N-Atom **2** angreift, dem am stärksten basischen Zentrum, gefolgt von einer X-Übertragung auf das Si-Atom unter Ringöffnung. Im Falle von $X = Cl$ oder Br liegt im vermuteten Zwischenprodukt eine stark acide BX_2 -Gruppe vor, wodurch intermolekulare Folgereaktionen begünstigt werden. Im Gegensatz dazu wird der intramolekulare Ringschluß für $X = SCH_3$ begünstigt, da zwar eine acide $B(SCH_3)_2$ -Gruppe entsteht, die CH_3S -Gruppe aber gegenüber Si sehr viel stärker nucleophil wirkt als Halogen. Dadurch dürfte eine Molekülkonfiguration **D** begünstigt werden vor intermolekularen Wechselwirkungen.

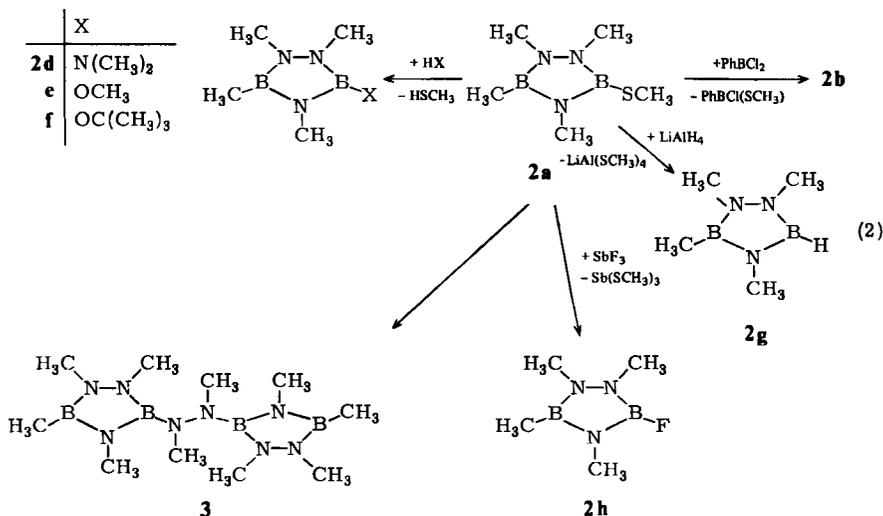


2a enthält eine labile B–S-Bindung. Nach bekanntem Muster läßt sich **2a** deshalb mit Alkoholen in die Alkoxyderivate **2e** und **f**, mit Dimethylamin in das Dimethylaminoderivat **2d**, mit 1,2-Dimethylhydrazin in **3**, mit Phenylborchlorid in das Chlorderivat **2b** und mit $LiAlH_4$ in das Hydrid **2g** überführen, wie Schema (2) zeigt. **2d** kann seinerseits mit Phenylborchlorid in das Chlorid **2b** und mit Dimethylborbromid in das Bromid **2c** und $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ umgesetzt werden. Alle diese Substitutionsreaktionen führen meist

⁷⁾ K. Barlos und H. Nöth, unveröffentlicht; vorgetragen während des 1. Internationalen Symposiums über Anorganische Heterocyclen, Besançon, Juni 1975.

⁸⁾ K. Barlos, Diplomarbeit, Univ. München 1974.

in guten bis zu sehr guten Ausbeuten zum Produkt. Die Wahl des Reagens war so zu treffen, daß eine leichte Trennung der Produkte erfolgen kann. Daher ist es z. B. nicht zweckmäßig, zur Darstellung von **2b** oder **2c** aus **2d** Bortrihalogenide einzusetzen.



Allerdings sind die realen Verhältnisse komplexer als das Schema (2) zeigt. Zwar sprechen die guten Produktausbeuten dafür, daß die exocyclische B-S- und B-N-Bindung reaktiver sind als die endocyclischen Bindungen, so daß der Substituentenaustausch wohl gemäß (3) formuliert werden kann, wobei insbesondere bei der Aminolyse eine B-Y-Bindungsbildung dem B-X-Bindungsbruch vorgelagert sein dürfte⁹⁾. Diese Substitutionsreaktionen entsprechen Solvolysen von Aminoborazinen¹⁰⁾ bzw. der Halogenierung dieser Verbindungen mit Borhalogeniden^{10,11)}. Während die Bildung von **2d** und **3**, thermisch stabilen Verbindungen, ebenso wie die Hydrierung von **2a** zu **2g** ohne Nebenprodukte erfolgt¹²⁾, entsteht bei der Methanolyse von **2a** stets B(OCH₃)₃, das sich auch durch Zersetzung von **2e**, die bereits bei Raumtemperatur erfolgt, bildet¹³⁾. Analoges gilt auch für die Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol, nur ist hier der Anteil der direkt zu B[OC(CH₃)₃]₃ führenden Reaktion kleiner und die Zersetzungstendenz von **2f** geringer; es ist naheliegend, die bessere Stabilität von **2f** auf die Sperrigkeit der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen^{13a)}.

⁹⁾ J. Lockhardt, *Redistribution Reactions*, Academic Press, New York 1970; J. R. Blackborrow, J. E. Blackmore und J. C. Lockhardt, *J. Chem. Soc. A* 1971, 49.

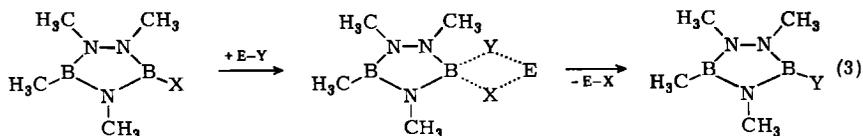
¹⁰⁾ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, *Proc. Chem. Soc., London* 1961, 425; K. Niedenzu, D. H. Harrelson und J. W. Dawson, *Chem. Ber.* **94**, 671 (1961).

¹¹⁾ W. Gerrard, H. R. Hudson und E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* 1962, 113.

¹²⁾ Bei der Umsetzung von **2b** oder **2c** mit LiH zu **2g** in Ether läßt sich NMR-spektroskopisch zwar **2g** nachweisen, aber nur neben 1,2,4-Trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin.

¹³⁾ Der NMR-spektroskopisch verfolgte Versuchsverlauf belegt, daß CH₃OH mit **2a** außer zu **2e** auch rasch zu B(OCH₃)₃ führt. Die mäßigen Elementaranalysen für **2e** sind auf die Zersetzung dieser Verbindung zurückzuführen.

^{13a)} Im Gegensatz dazu sind etwa *B*-Alkoxyborazine bezüglich einer B(OR)₃-Abspaltung stabil. Alkoxyaminoborane symmetrisieren meist jedoch rasch in B(OR)₃ und B(NR₂)₃ (vgl. H. Nöth und I. Kronawitter, *Chem. Ber.* **105**, 2423 (1972), und die dort zitierte Literatur).



Ebenso wenig gelang es, die Halogenide **2b** und **c** analytisch rein darzustellen, da auch sie sich zersetzen, im Gegensatz zu den Alkoxyverbindungen aber unter „Symmetrisierung“ (s. w. u.). Ein analoges Verhalten kennt man auch von unsymmetrischen Borazinen, jedoch erfordert deren Symmetrisierung eine sehr viel höhere Reaktionstemperatur¹⁴⁾. Die höhere Reaktivität des Triazadiborolidin-Systems ist, trotz seiner hohen Bildungstendenz und Stabilität, nicht unerwartet, da die Ladungsverteilung nicht so ausgeglichen wie im Borazinsystem ist⁶⁾.

Symmetrisierung

Setzt man, wie Abb. 1 zeigt, **2d** mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in CH_2Cl_2 zu **2c** um, dann entsteht neben $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ zunächst nur **2c**. Entfernt man das leichtflüchtige Aminoboran und destilliert **2c**, dann läßt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bald die Signale der Symmetrisierungsprodukte Pentamethyltriazadiborolidin und 3,5-Dibrom-1,2,4-trimethyltriazadiborolidin erkennen. Abb. 1b zeigt den nach 1 Tag erreichten Gleichgewichtszustand.

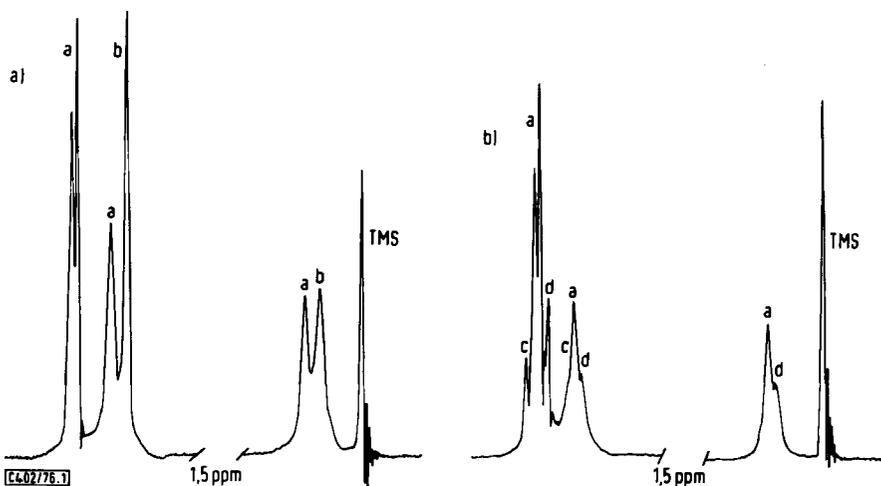
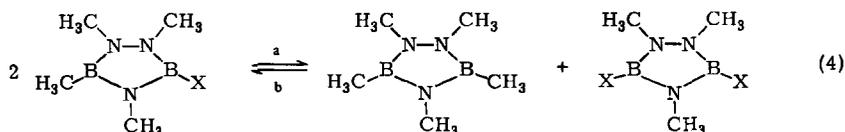


Abb. 1. Symmetrisierung von **2c**. a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung **2d** mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1:1) in CH_2Cl_2 , b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2c** nach Symmetrisierung zu **C** und **A** ($\text{X} = \text{Br}$). a: **2c** $\delta^1\text{H} = -3.10, -3.06, -2.84$ und 0.37 ppm; b: $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ $\delta^1\text{H} = -2.72$ und -0.275 ppm¹⁵⁾; c: **A** ($\text{X} = \text{Br}$) $\delta^1\text{H} = -3.17$ und -2.90 ppm³⁾; d: **C** $\delta^1\text{H} = -3.00, -2.80$ und -0.32 ppm⁵⁾

¹⁴⁾ H. C. Newsom, W. G. Woods und A. L. McCloskey, *Inorg. Chem.* **2**, 36 (1963).

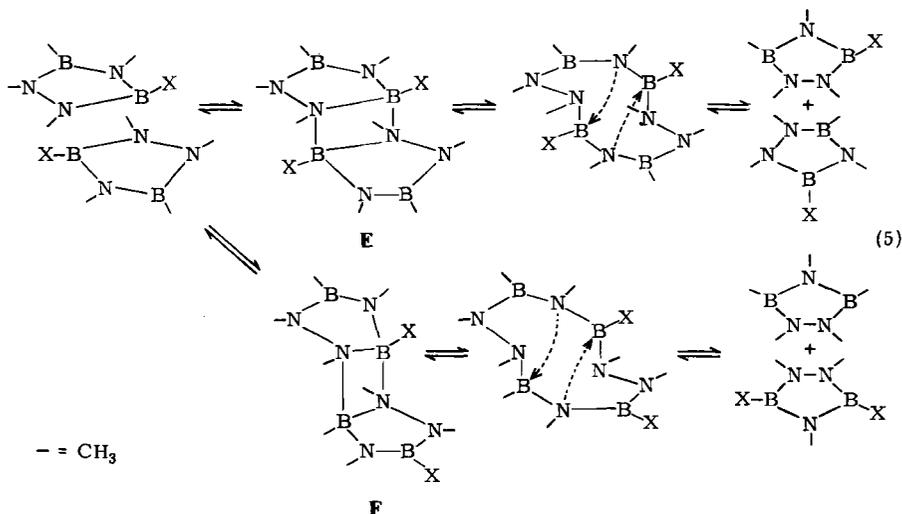
¹⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).

Dieser Gleichgewichtszustand ändert sich beim Erhitzen bis 100°C praktisch nicht; er läßt sich naturgemäß auch von der Seite der symmetrischen Produkte aus einstellen. Analoges gilt auch für das Chlorid **2b**¹⁶⁾. Die Ergebnisse zur Gleichgewichtseinstellung nach (4) sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



Tab. 1. Beobachtungen und Reaktionsbedingungen zur Gleichgewichtseinstellung nach (4)

X	(4a)	(4b)
N(CH ₃) ₂	keine Reaktion bei Raumtemperatur	nicht geprüft
SCH ₃	keine Symmetrisierung bis 100°C in C ₆ H ₅ Cl	kein Substituentenaustausch bis 140°C in Substanz
Br	Gleichgewicht in 1d bei Raumtemperatur in CH ₂ Cl ₂ erreicht	Gleichgewicht in ≈ 1d bei Raumtemperatur in CH ₂ Cl ₂ erreicht
Cl	Gleichgewicht in ≈ 1d in Substanz erreicht	nicht geprüft
H	keine Reaktion bei Raumtemperatur	keine Reaktion bei Raumtemperatur
F ¹⁷⁾	etwa 1d bei 70–80°C in C ₆ H ₅ Cl	etwa 1d bei 70–90°C in C ₆ H ₅ Cl, langsame Reaktion bei Raumtemp.



¹⁶⁾ Das ¹H-NMR-Spektrum von **2b** schien andere Verhältnisse als bei **2c** anzuzeigen, denn in CH₂Cl₂-Lösung waren 4CH₃-Signale erkennbar, wie dies für reines **2b** zu fordern wäre. In Chlorbenzol erfolgte eine bessere Trennung der Signale, wobei im besonderen das bei tiefstem Feld von C herrührende erkennbar wurde. Der gesamte Charakter des ¹H-NMR-Spektrums ist aber nicht ungewöhnlich, da die ¹H-NMR-Spektren von C –2.80, –3.0, –0.31 ppm (1:2:2) und A (X = Cl; –2.86, –3.08 ppm, 1:2) sich mit jenem von **2b** weitgehend decken sollten (–3.03, –3.08, –2.83, –0.35 ppm 1:1:1:1).

¹⁷⁾ Wegen der unterschiedlichen strukturellen Verhältnisse der Fluoride¹⁾ sind die Ergebnisse dieser Austauschversuche, die nur das Bor der Koordinationszahl drei betreffen, nicht streng vergleichbar.

Aus Tab. 1 folgt, daß der Substituentenaustausch nach (3) nur erfolgt, wenn ein relativ acides Zentrum im Triazadiborolidin vorliegt. Dieser Befund legt nahe, daß hier ein zu (3) analoger Mechanismus wenig wahrscheinlich ist, da die anionische Wanderungsneigung einer $\text{CH}_3\text{-B}$ -Gruppe im allgemeinen gering ist¹⁸⁾. Wir halten es vielmehr für wahrscheinlich, daß ähnliche Verhältnisse wie bei der „anormalen“ Dimerisierung von Triazadiborolidinen¹⁾ vorliegen, die sich formal wie in (5) darstellen lassen: über eine Dimerisierung, für die ein hinreichend acides Zentrum erforderlich ist, kann ein Zehning entstehen, der durch erneute Bicyclisierung und Monomerisierung den Austausch interpretiert.

Wie hieraus erkenntlich, führt nur der Weg über das Dimere F zur Symmetrisierung, während über E nur ein stationärer Zustand erreicht wird. Ein Fünfring-Dimeres vom Typ E oder F ist bisher bei B-N-Systemen noch nicht gefaßt und sicher nachgewiesen, wohl aber bei einem Thiadiborolen-Fünfring¹⁹⁾. Dies stützt die hier vorgeschlagene Interpretation.

Kernresonanzspektren

Die Verbindungen vom Typ B stehen zwischen A und C. Die NMR-Spektren sollten daher besser als Vergleiche von A mit C Substituenteneffekte erkennen lassen. Wegen der geringeren Symmetrie der unsymmetrisch B-substituierten Tetramethyltriazadiborolidine sind, von den Substituenten X abgesehen, vier Signale in den Protonenresonanzspektren sowie zwei Signale in den ¹¹B-NMR-Spektren zu erwarten. Die gefundenen Werte sind in Tab. 2 zusammengetragen.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Daten zeigt:

1. Das Protonen-Signal der CH_3N^1 -Gruppe wird durch den Einfluß des X-Substituenten zu tiefem Feld verschoben. Mit Ausnahme von **2g** entspricht $\delta^1\text{H}$ (innerhalb von 0.02 ppm) dem Mittelwert von $\delta^1\text{H}$ für die entsprechende Gruppe in C und A. Für **2g** werden hingegen -3.03 ppm gefunden, während der Mittelwert -3.08 ppm beträgt.

2. Die Protonen der CH_3N^2 -Gruppe, die der B-X-Gruppierung benachbart sind, sind in **2a, b** und **d** wie bei den Verbindungen A ($\text{X} = \text{SCH}_3, \text{Cl}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) abgeschirmt, bei allen übrigen Verbindungen aber um $0.05\text{--}0.08$ ppm besser.

3. Für die CH_3N^4 -Gruppe gilt dasselbe wie für CH_3N^1 . Die Abweichung der gefundenen $\delta^1\text{H}$ -Werte von den Mittelwertdaten⁵⁾ (aus A und C) beträgt nur 0.01 ppm.

Der Einfluß der Substituenten X auf die chemische Verschiebung der Protonen ist daher weitestgehend derselbe, wie er bei den symmetrischen Derivaten bereits diskutiert wurde⁵⁾. Auf die Abschirmung der CH_3B -Protonen in den Verbindungen vom Typ B kommen letztlich die durch X ausgelösten elektronischen Effekte induktiv zum Tragen. Danach würde in der Reihe $\text{X} = \text{Br} < \text{Cl} < \text{SCH}_3 < \text{CH}_3 \approx \text{H} < \text{OC}(\text{CH}_3)_3 < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ zunehmend Elektronendichte übertragen, d. h. nur die Methoxy-, *tert*-Butoxy- und Dimethylamino-Gruppe, die ja sehr stark zu π -Rückbindungen neigen, erhöhen die Elektronendichte an der BCH_3 -Gruppe und damit sicherlich auch im B_2N_3 -Ringsystem. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Daten bestätigen diesen Trend. $\delta^{11}\text{B}$ der B^3X -Gruppe entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden symmetrischen

¹⁸⁾ Wie wir kürzlich fanden, methyliert $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ A ($\text{X} = \text{Br}$) bei Raumtemperatur. Hierfür ist eine Reaktion (3) nicht auszuschließen; allerdings ist dieses System mit dem hier betrachteten nicht streng vergleichbar. A ($\text{X} = \text{Br}$) wird von $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ jedoch nicht methyliert.

¹⁹⁾ F. Zettler, H. Hess, W. Siebert und R. Full, Z. Anorg. Chem. **420**, 285 (1976).

Tab. 2. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren von 1,2,4,5-Tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidinen $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{N}_3\text{X}$ (**2**), aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung gegen int. TMS bzw. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

X	$\delta^1\text{H}$ (ppm)			X	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)			
	$\text{N}^1 - \text{CH}_3^e$	$\text{N}^2 - \text{CH}_3^e$	$\text{N}^4 - \text{CH}_3^e$		$\text{B}^3 - \text{X}$	$\text{B}^5 - \text{CH}_3$	$\text{B} - \text{X}^a$	$\Delta\text{B} - \text{CH}_3^b$
2a SCH_3	-3.03 -3.00/-3.04	-3.08 -3.08	-2.87 -2.91/-2.86	-2.17 -2.16	-30.8	-30.8	-30.8	+0.4
2d $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-2.85 -3.00/-2.84	-2.73 -2.73	-2.80 -2.80/-2.80	-2.74 -2.68	-29.0	-33.1	-28.7	-1.9
2c Br	-3.06 -3.00/-3.08	-3.10 -3.17	-2.84 -2.90/-2.85	-	-24.4	-31.7	-24.9	-0.5
2b Cl	-3.03 -3.00/-3.04	-3.08 -3.08	-2.82 -2.86/-2.83	-	-26.3	-31.7	-26.3	-0.5
2e OCH_3	-2.88 -3.00/-2.88	-2.88 -2.77	-2.72 -2.67/-2.73	-3.75 -3.72	-26.0	-32.6	-26.1	-1.4
2f $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	-2.93 -3.00	-2.87	-2.70 -0.32	-1.33	-25.2	-32.3	-	-1.1
2g H	-3.03 -3.00/-3.08	-3.13 -3.16	-2.90 -3.00/-2.90	-	-26.4 ^{e)}	-31.3	-26.1 ^{d)}	-0.1
3 NCH_3	-2.93	-2.83	-2.78	-2.78	-28.5	-31.9	-	-0.7

^{a)} $\delta^{11}\text{B}$ von $(\text{CH}_3\text{N})_3(\text{BX})_2$, ⁵⁾ A.

^{b)} Differenz der chemischen Verschiebung, bezogen auf $\delta^{11}\text{B} = -31.2$ ppm von $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{N}_3$ (**C**) der CH_3 -B-Gruppe in den Verbindungen **B**.

^{c)} Dublett, $J_{\text{BH}} = 150$ Hz.

^{d)} Dublett, $J_{\text{BH}} = 147$ Hz. Der in Lit. ⁵⁾ aufgeführte $\delta^{11}\text{B}$ -Wert ist inkorrekt, bedingt durch einen Gerätefehler.

^{e)} Bedeutung der kursiv gesetzten Zahlenwerte: $\text{N}^1 - \text{CH}_3$: 1. Zahl $\delta^1\text{H}$ -Wert der Fermethylverbindung **C**, 2. Zahl: Mittelwert zwischen diesem Wert und dem entsprechenden $\text{N}^2 - \text{CH}_3$ -Wert der Verbindung **A**; $\text{N}^2 - \text{CH}_3$: $\delta^1\text{H}$ -Wert für die Dimethylhydratingruppierung; $\text{N}^4 - \text{CH}_3$: 1. Zahl $\delta^1\text{H}$ -Wert der Verbindung vom Typ **A**, 2. Zahl: Mittelwert $\delta^1\text{H}$ für die CH_3N -Gruppe aus der entsprechenden Verbindung **A** und **C**.

Derivate A, wie ein Vergleich mit der vorletzten Spalte der Tab. 2 belegt. Im Widerspruch zu dem Einfluß von X auf $\delta^1\text{H}$ der CH_3B -Gruppe stehen jedoch die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, da gerade diejenigen B-Atome schlechter abgeschirmt werden, für die man eine bessere Abschirmung erwartet hätte (2d, e). Da $\delta^{11}\text{B}$ vor allem auf die π -Elektronendichte anspricht²⁰⁾, d. h. der paramagnetische Term der Abschirmung dominiert, kann dies eine Geometrieänderung des als planar angesehenen B_2N_3 -Ringes anzeigen. Eine Verdrillung der N–N-Achse wäre nicht ungewöhnlich²¹⁾. Sie würde eine Schwächung der π -Rückbindung zum B-Atom zur Folge haben, wobei die Gesamtelektronendichte im Ring bei den genannten Derivaten höher sein kann und sich wie erwähnt in der besseren Abschirmung der CH_3B -Protonen niederschlägt²²⁾.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, insbesondere für ein Stipendium an W. R. Dank gebührt auch Frau D. Ewald, Frau L. Moser, Fräulein G. Bienlein, Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. H. Fußstetter und Herrn K. Schönauer für die Aufnahmen zahlreicher Spektren und analytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter Feuchtigkeitsausschluß unter Reinst-Stickstoff oder im Vakuum. Amine und 1,2-Dimethylhydrazin wurden über KOH bzw. CaH_2 getrocknet. $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ²³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ ²⁴⁾, CH_3BBr_2 ²⁵⁾ und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ²⁶⁾ sowie $\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ²⁷⁾ erhielten wir nach Literaturvorschriften.

¹H-NMR-Spektren: Varian A-60-Gerät. – ¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Spektren: Varian HA-100-Kernresonanzspektrometer. – Massenspektren: Varian CH-7. – Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts aus. Bor bestimmten wir alkalimetrisch nach oxidativem Aufschluß als Mannitoborsäure.

Hexamethyl-1,2,4,3,5-triazasilaborolidin (1)²⁸⁾: 5.54 g (92.4 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin in 20 ml Ether wurden mit 112.6 ml einer 1.64 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert und das Gemisch nach Abklingen der Reaktion solange unter Rückfluß gekocht, bis kein Butan mehr entwich. Dann wurden zu der kräftig gerührten gelben Suspension unter Kühlung mit Isopropylalkohol/Trockeneis 25.3 g (92.4 mmol) $\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ getropft. Beim langsamen Auftauen setzte etwa ab -10°C eine Umsetzung kräftig ein. Nach 1 h wurde vom farblosen Niederschlag (hauptsächlich LiBr) abgetrennt. Nach Verjagen der Lösungsmittel gingen 9.6 g (61%) beim Sdp. $52^\circ\text{C}/10$ Torr als leichtbewegliche Flüssigkeit über. Sie ist mit Ether, THF, Benzol, Petrolether, CH_2Cl_2 mischbar und hydrolysiert nur langsam.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{Si}$ (171.1) Ber. B 6.31 N 24.55

Gef. B 5.97 N 24.44 Mol.-Masse 171 (MS, ¹¹B, ²⁸Si)

²⁰⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 28, 416 (1973), und die dort zitierte Literatur.

²¹⁾ J. C. Huffman, H. Fußstetter und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 31, 289 (1976); H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. 108, 3125 (1975).

²²⁾ MO-Rechnungen sollen diese Überlegungen klären helfen. Wir werden deren Ergebnisse im Zusammenhang mit den PE-Spektren der hier vorgestellten neuen Verbindungen besprechen.

²³⁾ J. Goubeau und H. Wittmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 16 (1952).

²⁴⁾ P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. 3, 626 (1964).

²⁵⁾ H. Nöth und P. W. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 304 (1963).

²⁶⁾ P. I. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 79 (1966).

²⁷⁾ K. Barlos und H. Nöth, Chem. Ber., im Druck.

²⁸⁾ Nach einer Vorschrift von K. Barlos, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.

1,2,3,4-Tetramethyl-5-methylthio-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2a): Eine Mischung von 7.76 g **1** (45.4 mmol) und 6.90 g $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (45.4 mmol) wurde in 50 ml CH_2Cl_2 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Danach war die Umsetzung laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vollständig. Die fraktionierende Destillation mit einer 20-cm-Vigreux-Kolonne lieferte bei 40°C Ölbadtemp. und 0.1 Torr $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{SCH}_3)_2$ ($\delta^1\text{H} = -0.5$ (1), -2.0 ppm (1), Lit.^{29):} -0.475 und -2.05 ppm in CH_2Cl_2) sowie 6.0 g **2a** (77%) vom Sdp. 30–32°C/0.1 Torr. **2a** ist eine bewegliche, hydrolyseempfindliche, nach CH_3SH riechende Flüssigkeit, die sich gut in aprotischen organischen Lösungsmitteln löst.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}$ (170.9) Ber. C 35.15 H 8.85 B 12.65 N 24.59

Gef. C 35.41 H 8.46 B 12.7 N 23.3 Mol.-Masse 171 (MS, ^{11}B)

3-Chlor-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2b)

a) Wie bei **2c** (a) wurden 1.8 g (11 mmol) **2d** (s. unten) in 25 ml CH_2Cl_2 bei -60°C mit 1.7 g (11 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ umgesetzt. Die violett werdende Lösung färbte sich bei $\approx -40^\circ\text{C}$ grün und oberhalb 0°C gelb. Die Destillation lieferte 1.1 g (64%) **2b** vom Sdp. 22°C/1 Torr und ≈ 1 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Sdp. 62°C/1 Torr ($\delta^1\text{H} = -2.86, -3.02, -7.35$ (m) ppm im Flächenverhältnis 3:3:5 in Übereinstimmung mit Literaturwerten³⁰⁾).

b) Analog a) kamen 2.2 g **2a** (13 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 mit 2.04 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (12.9 mmol) bei -60°C zur Reaktion. Die blaue Farbe der Lösung verblaßte bei -30°C . Erhalten wurden 1.22 g **2b** (56%) vom Sdp. 25–26°C/2 Torr und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}(\text{SCH}_3)$ vom Sdp. 54°C/2 Torr, das nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wurde ($\delta^1\text{H} = -2.41$ (s) und -7.41 (m) ppm, 3:5).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{ClN}_3$ (159.2) Ber. C 30.17 H 7.59 B 13.58 N 26.39

Gef. C 29.02 H 7.28 B 12.7 N 26.3 Mol.-Masse 159 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

3-Brom-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2c)

a) 2.24 g **2d** (13.3 mmol) (s. unten) in 25 ml CH_2Cl_2 wurden mit Isopropylalkohol/Trockeneis gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 1.61 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (13.3 mmol) versetzt. Die danach violette Lösung hellte sich beim Auftauen auf. Die schwach grün gefärbte Lösung lieferte nach Verjagen des CH_2Cl_2 $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$, das zwischen -10 und $+20^\circ\text{C}$ i. Hochvak. abkondensierte ($\delta^1\text{H} = -2.72$ und -0.275 ppm (1:1), $\delta^{11}\text{B} = -45.8$ ppm; Lit.¹⁵⁾ $\delta^1\text{H} = -2.75$ und -0.25 ppm; $\delta^{11}\text{B} = -44.6$ ppm) sowie 1.67 g **2c** (75%) vom Sdp. 25°C/ 10^{-4} Torr (Ölbadtemp. $\approx 50^\circ\text{C}$) als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Diese erstarrte nach einiger Zeit gallertartig.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{BrN}_3$ (203.7) Ber. C 23.59 H 5.94 B 10.62 N 20.63

Gef. C 25.65 H 5.94 B 11.2 N 20.18 Mol.-Masse 205 (MS, ^{11}B , ^{81}Br)

b) Zu einer Lösung von 1.95 g **1** (11.4 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 kondensierte man 2.85 g BBr_3 (11.4 mmol). Beim Auftauen wurde die entstehende Lösung zunächst braun, dann violett und schließlich gelb. Nach 2 h wurde alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Aus dem klebrigen, gelben Rückstand destillierten bei 60°C Ölbadtemp. und 10^{-3} Torr wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, deren NMR-Daten (^1H , ^{11}B) mit denen des nach a) dargestellten **2c** übereinstimmten. Zurück blieb eine braune, harzartige Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

3-Dimethylamino-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2d): 3.0 ml Dimethylamin (45 mmol) wurden auf eine Lösung von 5.55 g **2a** (32.4 mmol) in 25 ml Ether kondensiert. Dann wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und danach destillativ aufgearbeitet. 3.25 g **2d** (60%) destillierten beim Sdp. 56°C/4 Torr.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$ (167.9) Ber. C 42.93 H 10.81 B 12.88 N 33.38

Gef. C 43.60 H 10.68 B 13.2 N 33.23 Mol.-Masse 168 (MS, ^{11}B)

²⁹⁾ K. Mödritzer, J. R. van Wazer und R. John, Inorg. Chem. 7, 2105 (1968).

³⁰⁾ T. Totani, K. Tori, J. Murakami und H. Watanabe, Org. Magn. Reson. 3, 627 (1971).

3-Methoxy-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2e): Bei -60°C ließ man 1.31 g **2a** (7.67 mmol) in 25 ml Ether mit 0.27 g CH_3OH (8.4 mmol) in 25 ml Ether reagieren. Beim Auftauen entstand CH_3SH , das mit dem Ether nach 3 h abgezogen wurde. Ein Vorlauf bis $41^{\circ}\text{C}/2$ Torr enthielt neben **2e** etwas $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ($\delta^1\text{H} = -3.48$ ppm, $\delta^{11}\text{B} = -18.5$ ppm). 1.0 g **2e** (84%) ging bei $43^{\circ}\text{C}/2$ Torr über. Die Verbindung zersetzt sich langsam selbst bei -20°C , wobei u. a. $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ entsteht ($\delta^{11}\text{B} = -18.3$ ppm).

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_3\text{O}$ (154.8) Ber. C 38.79 H 9.76 N 27.14
Gef. C 32.94 H 8.50 N 28.36 Mol.-Masse 155 (MS, ^{11}B)

3-tert-Butoxy-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2f): Wie bei **2e** brachte man 1.4 g **2a** (8.2 mmol) in 20 ml Ether mit 0.61 g *tert*-Butylalkohol in 10 ml Ether zur Reaktion. Nach 1 Tag war **2a** noch nicht vollständig umgesetzt. Nach Zufügen von weiteren 0.2 g *tert*-Butylalkohol und 3 h Erwärmen auf 40°C lieferte die Destillation 0.9 g **2f** (56%), das sich bei 60°C Ölbadtemp. und 10^{-3} Torr verflüchtigte.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{O}$ (196.9) Ber. C 48.80 H 10.75 N 21.34
Gef. C 49.37 H 10.71 N 20.22 Mol.-Masse 197 (MS, ^{11}B)

1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (2g)

a) Beim Rühren einer LiH-Suspension (6 mmol LiH) mit 0.5 g **2b** (3 mmol) in 10 ml Ether war die Lösung nach 2 d Cl^{\ominus} -frei. Bei 20 Torr wurde das Filtrat langsam eingengt und der Rückstand (≈ 0.8 ml) bei 10 Torr umkondensiert. Gemäß NMR-Daten lag **2g** neben dem 1,2,4-Trimethyltriazadiborolidin ($\delta^1\text{H} = -3.16, -3.00$ ppm (2:1), $\delta^{11}\text{B} = -26.0$ ppm, $J_{\text{BH}} = 145$ Hz; Lit.⁵⁾: $\delta^1\text{H} = -3.16, -3.00$ ppm (2:1), $\delta^{11}\text{B} = -26.1$ ppm, $J_{\text{BH}} = 147$ Hz) vor.

b) Zu 1.23 g **2a** (7.2 mmol) in 25 ml Ether tropften bei -60°C unter Rühren 2.5 ml einer 0.7 M LiAlH_4 -Lösung in Ether. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Ether nach $\frac{1}{2}$ h langsam bei 50–25 Torr entfernt und der Rückstand zweimal bei 10^{-3} Torr umkondensiert (-78°C -Falle). Ausb. 0.51 g **2g** (57%). Zurück bleibt nichtflüchtiges $\text{LiAl}(\text{SCH}_3)_4 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.71 g; 84%).

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}_3$ (124.8) Ber. C 38.50 H 10.50 N 33.67
Gef. C 39.28 H 10.76 N 33.18 Mol.-Masse 125 (MS, ^{11}B)

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin-3-yl)hydrazin (3):** 1.51 g **2a** (8.8 mmol) wurden zusammen mit 0.27 g *N,N'*-Dimethylhydrazin (4.5 mmol) etwa 10 h bei 90°C gehalten. Danach war die CH_3SH -Entwicklung beendet. Bei 10^{-4} Torr entfernte man flüchtige Produkte. Die Destillation des Rückstands (120°C Badtemp.) lieferte 1.1 g **3** (82%), das als dickflüssiges Öl bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr überging. Bei -20°C war es nicht zur Kristallisation zu bringen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{B}_4\text{N}_8$ (305.6) Ber. C 39.30 H 9.89 N 36.66
Gef. C 39.58 H 9.93 N 35.62 Mol.-Masse 306 (MS, ^{11}B)

[402/76]