

## Darstellung und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolium-Salzen und $\Delta^4$ -1,3,2-Diazaborolinen

Günter Schmid\* und Joachim Schulze

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 3. November 1976

Die 1,3,2-Diazaborolium-Salze **2** bilden sich in guten Ausbeuten aus  $\alpha,\beta$ -Diiminen **1** und Halogenboranen  $\text{RBX}_2$ . **2a–g** wurden IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und teilweise auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Obwohl die Reduktion der Diazaborolium-Salze zu den  $\Delta^4$ -1,3,2-Diazaborolinen **4** mittels Natriumamalgam in allen Fällen gelingt, können die meisten Diazaboroline nur spektroskopisch identifiziert werden, da sie sich schnell zersetzen.

### Synthesis and Properties of 1,3,2-Diazaborolium Salts and $\Delta^4$ -1,3,2-Diazaborolines

The 1,3,2-diazaborolium salts **2** are formed in good yields from  $\alpha,\beta$ -diimines **1** and haloboranes  $\text{RBX}_2$ . **2a–g** are investigated by IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -, and partially  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Though the reduction of the diazaborolium salts to the  $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolines **4** by sodium amalgam is successful, most of the diazaborolines can be identified only spectroscopically as they decompose quickly.

Kürzlich berichteten wir über einen neuartigen Syntheseweg für  $\Delta^4$ -1,3,2-Diazaboroline (**4**)<sup>1)</sup>, nachdem zuvor die katalytische Dehydrierung von 1,3,2-Diazaborolidinen als erste Darstellungsmethode beschrieben worden war<sup>2)</sup>. Der von uns beschriebene Weg  $\mathbf{1} + \text{RBX}_2 \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{4}$  schien den Vorteil der allgemeineren Anwendbarkeit zu haben.

Biacetyl-dianil (**1a**) reagierte mit Methylbordibromid in hoher Ausbeute zu 2-Brom-2,4,5-trimethyl-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaborolium-bromid (**2a**)<sup>1)</sup>. Dessen Reduktion mit Natriumamalgam in Ether lieferte den neutralen Diazaborolinring **4a**. Diazaborolinringe sind als  $6\pi$ -Elektronensysteme potentielle Komplexliganden und deshalb von besonderem Interesse.

Nachfolgend wird die allgemeine Anwendbarkeit des Synthesprinzips durch Anwendung weiterer Bor- und Diiminverbindungen untersucht.

## Ergebnisse

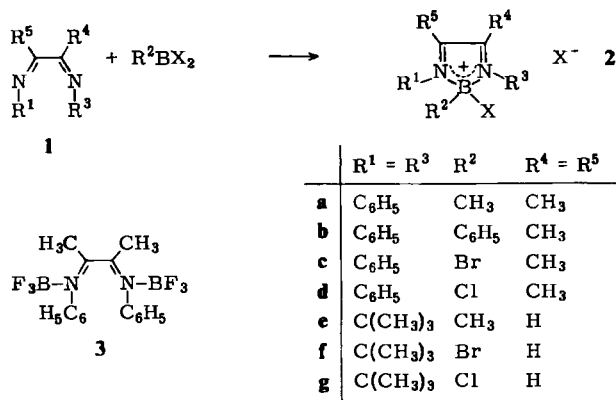
### 1. 1,3,2-Diazaborolium-Salze **2**

Zur Darstellung der Diazaborolium-Salze tropft man die beiden Komponenten **1** und  $\text{R}^2\text{BX}_2$  in Ether oder Petrolether im Molverhältnis 1 : 1 gleichzeitig in eine möglichst

<sup>1)</sup> G. Schmid und L. Weber, *Angew. Chem.* **86**, 519 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 467 (1974).

<sup>2)</sup> K. Niedenzu und J. S. Merriam, *J. Organomet. Chem.* **51**, C1 (1973).

große Lösungsmittelmenge, um Polymerisation zu verhindern. Die intensiv farbigen Salze **2a–g** fallen im allgemeinen in guten Ausbeuten aus. Konkurrierend zur Bildung der Diazaborolium-Salze tritt die Entstehung von einfachen Addukten mehr oder weniger stark in Erscheinung. Besonders im Falle der Umsetzung von  $\text{BF}_3$  mit Biacetyl-dianil (**1a**) wird als Hauptprodukt **3** isoliert, während das entsprechende Diazaborolium-Salz nur noch zu etwa 5%  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbar ist.



Während in den freien  $\alpha,\beta$ -Diiminverbindungen **1** die  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Frequenzen bei ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$  auftreten, sind sie in den Diazaborolium-Salzen **2** langwellig verschoben, was auf einen reduzierten Doppelbindungsanteil schließen läßt (Tab. 1).

Tab. 1. Farbe, IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten [gegen TMS bzw.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>a)</sup>]

	Farbe	$\nu\text{B}-\text{X}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$\nu\text{C}=\text{N}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$\text{R}^1 = \text{R}^3$ $\delta^1\text{H}$ (ppm) <sup>c)</sup>	$\text{R}^2$ $\delta^1\text{H}$ (ppm) <sup>c)</sup>	$\text{R}^4 = \text{R}^5$ $\delta^1\text{H}$ (ppm) <sup>c)</sup>	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)
<b>2a</b>	rotbraun	710	1580	7.7	0.6	2.95	5 <sup>d)</sup>
<b>b</b>	blau	835	1580	7.4	7.2	2.8	12.5 <sup>e)</sup>
<b>c</b>	violett	610, 710	1585	7.5	—	2.8	7.1 <sup>e)</sup>
<b>d</b>	rot	835, 840	1585	7.5	—	2.8	7.1 <sup>e)</sup>
<b>e</b>	gelb	710	1585	1.68	0.5	9.05	5.8 <sup>d)</sup>
<b>f</b>	gelb	610, 715	1570	1.76	—	9.1	7 <sup>e)</sup>
<b>g</b>	farblos	685, 835	1590	1.78	—	9.16	7.2 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup> Positive Vorzeichen bedeuten Tieffeldverschiebungen gegenüber dem Standard.

<sup>b)</sup> In Nujolverreibung.

<sup>c)</sup> In  $\text{CDCl}_3$ .

<sup>d)</sup> In  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

<sup>e)</sup> In THF.

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Diazaborolium-Salze findet man erwartungsgemäß keine Molekülpeaks. Lediglich für **2g** konnte der Massenpeak für das Kation mit geringer Intensität gefunden werden. Von Interesse erscheint jedoch, daß bei allen Salzen mit teilweise relativ großer Intensität die Massenzahlen für die

Diazaborolinringe zu beobachten sind. Dies deutet auf die große Bildungstendenz der neutralen Diazaboroline hin. Besonders deutlich ist diese Tendenz bei **2b** zu erkennen. In Acetonitril gelöst, spaltet das Salz elementares Chlor unter Bildung von **4b** ab. Das gasförmig entweichende Chlor wurde abgepumpt und durch  $I^-$  nachgewiesen.

Vergleicht man die Lage der Vinylprotonen-Signale im 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien (**1e**) ( $\delta = 7.8$ ) mit denjenigen in den Boroliumsalzen (Tab. 1), so fällt auf, daß die Acidität deutlich zunimmt, d. h. daß durch das Boratom Elektronendichte aus der C=N-Doppelbindung abgezogen wird. Dies äußerte sich bereits in der geänderten Lage der C=N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum. Bei der Chlor-Verbindung **2g** ist der Effekt am stärksten ausgeprägt. Auch in den methylsubstituierten Derivaten ist diese Tendenz durch Tieffeldverschiebungen von 2.1 ppm im Diazabutadien nach 2.8 bis 2.95 ppm noch deutlich zu beobachten. Die Protonen der *tert*-Butylgruppen in den Salzen **2e–g** werden durch die Borgruppe ebenfalls beeinflusst; am stärksten wiederum erwartungsgemäß in **2g** (von  $\delta = 1.0$  nach 1.78 ppm). Durch den Elektronenabzug vom Stickstoff wird der +I-Effekt der *tert*-Butylgruppe vermehrt in Anspruch genommen, was einer verringerten elektronischen Abschirmung der Protonen gleichkommt.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten belegen mit den Werten zwischen 5 und 12.5 ppm (tieffeldverschoben gegen  $\text{BF}_3$ -Etherat) in den Verbindungen **2a–g** die Anwesenheit vierbindiger Boratome.

Wie erwähnt, reagiert  $\text{BF}_3$ -Etherat mit Biacetyl-dianil (**1a**) zum gelben Addukt **3**. Dessen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal liegt bei  $\delta = -0.7$  ppm (hochfeldverschoben gegen  $\text{BF}_3$ -Etherat). Die große Stabilität der B–F-Bindung dürfte hier die Aufspaltung in  $\text{BF}_2^+$  und  $\text{F}^-$  verhindern. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt daneben auch ein schwaches Signal bei 5.8 ppm, das wir geringen Mengen an 2,2-Difluor-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaborolium-fluorid zuordnen. Allerdings läßt sich das Salz nicht isolieren.

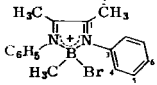
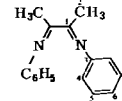

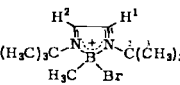
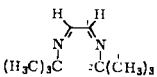
Von den Diazaborolium-Salzen **2a** und **e** konnten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen und interpretiert werden (Tab. 2).

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale gelingt gut durch Vergleich mit der ebenfalls erstmals vermessenen  $\alpha,\beta$ -Diiminoverbindung **1a** bzw. mit Literaturdaten. Die große Empfindlichkeit des  $^{13}\text{C}$ -Kernes gegenüber Ligandeneinflüssen wird durch die beiden Ausgangsverbindungen **1a** und **e** dokumentiert, die für die Atome C-1 eine Differenz von 10 ppm aufweisen. Beim Übergang von **1a** nach **2a** tritt eine Tieffeldverschiebung für C-1 um 3.5 ppm auf, beim Übergang von **1e** nach **2e** eine Hochfeldverschiebung um 4 ppm. Dieser widersprüchlich erscheinende Effekt läßt sich zur Zeit noch nicht erklären. Die Kopplungskonstante  $J(\text{C}^1\text{H}^2)$  liegt mit 10 Hz im typischen Bereich für *cis*-substituierte,  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome, wie der Vergleich mit 1,2-Dichlorethylen zeigt<sup>3)</sup>.  $J(\text{C}^1\text{H}^1)$  ähnelt mit 197 Hz den Kopplungen  $\text{sp}^2$ -hybridisierter C-Atome, wie sie z. B. in  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  mit  $J(\text{CH}) = 175$  Hz auftreten. Die Zuordnung der Phenyl-C-Atome gelingt durch Vergleich beispielsweise mit Anilin, wo die C-Atome 3–6 vergleichbare  $^{13}\text{C}$ -Signale aufweisen. Da für aromatische Verbindungen des Typs  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  eine Korrelation zwischen der  $^{13}\text{C}(\text{X})$ -Verschiebung und der Elektronegativität

<sup>3)</sup> E. Breitmeyer und W. Voelter,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spectroscopy, Methods and Applications, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

von X bekannt ist<sup>3)</sup>, läßt sich folgern, daß das Stickstoffatom in den Boroliums Salzen **2a** und **e** eine höhere Elektronegativität aufweist als in den Ausgangsverbindungen **1a** und **e**. Das Signal des C-Atoms in der borständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe kann wegen des Relaxationsverhaltens, hervorgerufen durch den  $^{11}\text{B}$ -Kern, nicht beobachtet werden.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2a** und **e**, den entsprechenden  $\alpha,\beta$ -Diiminoverbindungen **1a** und **e** sowie von Anilin als Vergleichssubstanz (in ppm gegen TMS, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ )

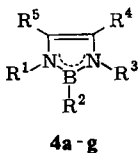
	C-1	C-2	chem. Verschiebung		C-5	C-6
			C-3	C-4		
 <b>2a</b>	172	18,7	161,5	123	137	129
 <b>1a</b>	168,5	15,3	151	119	129	123
			147,7	116,2	128,9	119 <sup>3)</sup>
 <b>2e</b>	154	61	29			
			$J(\text{C}^1\text{H}^1) = 197 \text{ Hz}$			
			$J(\text{C}^1\text{H}^2) = 10 \text{ Hz}$			
 <b>1e</b>	158	58	29,5			

## 2. $\Delta^4$ -1,3,2-Diazaboroline

Die eingangs erwähnte Synthese des 2,4,5-Trimethyl-1,3-diphenyl- $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolins (**4a**) durch Reduktion des Borolium-Salzes **2a** mittels Natriumamalgam war Anlaß, die vorstehend beschriebenen Boroliums Salze ebenfalls der Reduktion zu unterwerfen, um die entsprechenden Diazaborolinringe zu isolieren.

Überraschenderweise gelingt die Isolierung analysenreiner Borolinringe nur im Falle der Reduktion von **2e**. 1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl- $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolin (**4e**) kann als farblose Flüssigkeit mit 77% Ausbeute isoliert werden. Die übrigen Diazaboroline unterliegen spätestens bei der Destillation Zersetzungsreaktionen. Diese sind besonders auffällig bei den Derivaten mit  $\text{R}^2 = \text{Halogen}$ . Auch andere Reinigungsmethoden, wie die Chromatographie, schlugen fehl und lieferten stets nur Folgeprodukte. Die unge reinigten Ringe haben nach den NMR-Spektren einen durchschnittlichen Reinheitsgrad von 90%. Die spektroskopischen Daten der isolierten Boroline **4a** und **e** erlauben jedoch auch den Nachweis der übrigen Diazaboroline in den Reaktionslösungen oder als Rohprodukte. So konnte die Existenz der Ringe **4b, d, f** und **g** durch die in den Massenspektren auftretenden Molekülpeaks (Tab. 3) nachgewiesen werden.

	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup> = R <sup>5</sup>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
<b>f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Br	H
<b>g</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	H



Die <sup>11</sup>B-NMR-Daten der isolierten sowie der nur in Lösung nachweisbaren Diazaboroline gibt Tab. 3 wieder.

Tab. 3. Molekülpeaks und <sup>11</sup>B-NMR-Signale (gegen BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) von Δ<sup>4</sup>-1,3,2-Diazaborolinen

	Molekülpeak ( <i>m/e</i> )	relat. Int. (%)	Lösungs- mittel	δ <sup>11</sup> B (ppm)
<b>4a</b>	262	100	Toluol	27.1
			THF	26.9
			Ether	28.0
<b>b</b>	324	5	THF	26.1
<b>c</b>			THF	21
<b>d</b>	282 <sup>a)</sup>	1	THF	21.5
<b>e</b>	194	25	Ether	26.2
<b>f</b>	256 <sup>a)</sup>	23	THF	21.7
<b>g</b>	213	9	THF	21.6

<sup>a)</sup> Von den Cl- bzw. Br-Isotopen wurde jeweils das häufigste verwendet.

Der Übergang vom vierbindigen Bor in den Diazaborolium-Salzen zum dreibindigen Bor in den Diazaborolinen drückt sich in einer drastischen Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-Signals um ca. 20 ppm aus. Ebenso wie in den 1,3,2-Diazaborolidinen und Borazinen sind die Boratome in den halogenhaltigen Diazaborolinen besser abgeschirmt als in den B–C-Verbindungen<sup>4-8)</sup>. Die Zersetzlichkeit der Diazaboroline macht sich in allen Fällen hauptsächlich durch ein laufend größer werdendes Signal bemerkbar, das gegenüber dem <sup>11</sup>B-Signal des Borolinringes um ca. 5 ppm hochfeldverschoben ist. Eine Zuordnung konnte noch nicht getroffen werden. Von den isolierbaren Diazaborolinen **4a** und **e** konnten die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen und durch <sup>1</sup>H-Kopplung interpretiert werden (Tab. 4).

<sup>4)</sup> J. L. Baome und G. W. Willcockson, *Inorg. Chem.* **5**, 311 (1966).

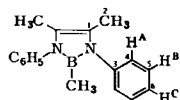
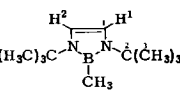
<sup>5)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **106**, 1145 (1973).

<sup>6)</sup> K. Niedenzu, H. Beyer und H. Jenne, *Chem. Ber.* **96**, 2649 (1963).

<sup>7)</sup> D. F. Gaines und R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3592 (1963).

<sup>8)</sup> E. D. Bradley, R. H. Herber, P. J. Busse und K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **52**, 1162 (1962).

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **4a** und **e** (gegen TMS, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ )

Verbindung	C-1	C-2	chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)			C-6
			C-3	C-4	C-5	
	119	9.8	141.4	124	127.5	126.4
				$J(\text{C}^2\text{H}^A) = 160 \text{ Hz}$	$J(\text{C}^3\text{H}^B) = 159.8 \text{ Hz}$	$J(\text{C}^4\text{H}^C) = 159 \text{ Hz}$
	111.5	52.5	22			
	$J(\text{C}^1\text{H}^1) = 181 \text{ Hz}$					
	$J(\text{C}^1\text{H}^2) = 11 \text{ Hz}$					

Gegenüber den Diazaborolium-Salzen fällt die Hochfeldverschiebung der Signale der Ring-C-Atome C-1 um ca. 60 ppm auf, was dem Wechsel von der  $\text{C}=\text{N}$ - zur  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zuzuschreiben ist. Jedoch sind auch die übrigen  $^{13}\text{C}$ -Signale zu höherem Feld verschoben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen UV-spektroskopischer Untersuchungen an 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolidin bzw. 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolin<sup>9)</sup>, wonach in dem „aromatischen“ Borolin eine höhere Elektronendichte vorhanden ist als im gesättigten Borolidin, wirken die Diazaborolinringe als schwache Elektronendonatoren. Die Hochfeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Signale für die Phenyl-C-Atome in **4a** wie für C-2 und C-3 in **4e** gegenüber den Diazaboroliumsalsen **2a** und **e** dokumentiert dies eindeutig.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Hilfe.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: IR: Gitterspektrometer 475 der Firma Perkin-Elmer, NMR: T 60, HA 100, XL 100 und CFT 20 der Firma Varian. — Analysen: Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg und Firma A. Bernhardt, Elbach. — Massenspektren: Varian MAT 711.

Biacetyl-dianil (**1a**)<sup>10)</sup>, 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien (**1e**)<sup>11)</sup> und **2a**<sup>1)</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren käuflich oder standen zur Verfügung.

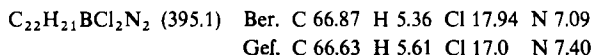
*2-Chlor-4,5-dimethyl-1,2,3-triphenyl-1,3,2-diazaborolium-chlorid* (**2b**): In 500 ml Ether werden gleichzeitig 9,08 g Biacetyl-dianil (**1a**) (38,5 mmol) in 250 ml Ether und 6,12 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  (38,5 mmol) in 100 ml Ether getropft. Nach anfänglicher gelber Trübung fällt rasch dunkelblaues **2b** aus. Nach beendeter Zugabe des Dianils wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abgefrittet, mehrmals mit Ether und Petrolether ausgewaschen und i. Vak. getrocknet.

<sup>9)</sup> K. Niedenzu und J. S. Merriam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 251 (1974).

<sup>10)</sup> H. v. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 1411 (1888).

<sup>11)</sup> J. M. Kliegman und R. K. Barnes, *Tetrahedron* **26**, 2555 (1970).

Ausb. 11.5 g (75.5%). **2b** zeigt, wie auch die übrigen Salze **2c–g**, keinen definierten Schmp. oder Zers.-P.

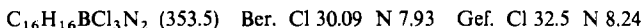


Die Verbindungen **2c–g** werden in völlig analoger Weise dargestellt. Im Falle von **2f** wird als Lösungsmittel Petrolether verwendet, da so gegenüber Ether bessere Ausbeuten erzielt werden.

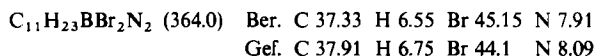
**2,2-Dibrom-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaborolium-bromid (2c)**: Aus **1a** und  $\text{BBr}_3$ , Ausb. 90%.



**2,2-Dichlor-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaborolium-chlorid (2d)**: Aus **1a** und  $\text{BCl}_3$ , Ausb. 46%.



**2-Brom-1,3-di-tert-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolium-bromid (2e)**: Aus **1e** und  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ , Ausb. 23%.



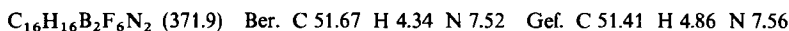
**2,2-Dibrom-1,3-di-tert-butyl-1,3,2-diazaborolium-bromid (2f)**: Aus **1e** und  $\text{BBr}_3$ , Ausb. 75%.



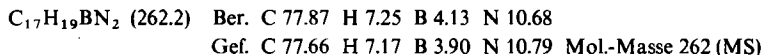
**1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-1,3,2-diazaborolium-chlorid (2g)**: Aus **1e** und  $\text{BCl}_3$ , Ausb. 9%.



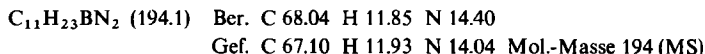
**Umsetzung von Biacetyl-dianil (1a) mit  $\text{BF}_3$ -Etherat**: In 250 ml Ether werden gleichzeitig etherische Lösungen von 7.1 g **1a** (30 mmol) und 4.22 g  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (30 mmol) getropft. Zuerst beobachtet man Grünfärbung der Lösung, welche bald eine gelbe Farbe annimmt. Das gelbe Addukt Biacetyl-dianil-Bortrifluorid(1/2) (**3**) wird nach 2h abgefrittet, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 4.0 g (72%). Wie die Borolium-Salze zeigt auch dieses Addukt kein definiertes Schmelz- oder Zersetzungsverhalten.



**2,4,5-Trimethyl-1,3-diphenyl- $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolin (4a)** wurde wie in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben dargestellt.



**1,3-Di-tert-butyl-2-methyl- $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolin (4e)**: 3.3 g **2e** (6.8 mmol) werden mit 100 g 0.4proz. Natriumamalgam 12h in 50 ml Ether bei Raumtemp. gerührt. Anschließend frittet man von Ungelöstem ab und entfernt das Lösungsmittel vom Filtrat i. Vak. Bei 0.1 Torr und Ölbadtemperaturen von 40–50°C destillieren 1.05 g **4e** (77%).



Die Diazaboroline **4b–d** und **4f, g**, welche sich der Destillation durch Zersetzung entziehen und deshalb nur in Lösung dargestellt werden können, sind in Analogie zur Synthese von **4e** erhältlich. Je 5 mmol des Borolium-Salzes **2** werden in 50 ml THF mit 0.23 g Na (in 100 g Hg) 3h gerührt. Man frittet vom Rückstand ab und verwendet entweder die Lösungen oder, wie für die massenspektroskopischen Untersuchungen, die vom Lösungsmittel befreiten Rohprodukte.