

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 7

2469–2744

Beiträge zur Chemie des Bors, XCV¹⁾

Bor-funktionelle Hexahydrotetrazadiborine: Synthese, Reaktivität und Dimerisierung

Heinrich Nöth* und Wolfgang Winterstein

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

Eingegangen am 3. November 1977

Zur Synthese *B*-funktioneller 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborine eignen sich die leicht zugänglichen Methylthio- und Dimethylamino-Derivate **3a** und **3b**. Nucleophile und elektrophile Agentien bewirken aber nicht nur eine exocyclische Substitution an den Bor-Atomen, sondern auch eine Ringöffnung. Letztere läßt sich durch Wahl geeigneter Reaktionspartner (z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ statt BBr_3) zurückdrängen. Charakteristisch für die Hexahydrotetrazadiborine ist ihre Dimerisierung, die durch elektronenliefernde Substituenten an den B-Atomen (NR_2 , OR, SR) unterbunden und in der Substituentenreihe $\text{Br} < \text{Cl} \ll \text{F}, \text{H}$ gefördert wird. Hierfür sowie für die im Vergleich mit den entsprechenden Triazadiborolidinen weniger selektiv verlaufenden Substitutionsreaktionen ist die nichtplanare Ringstruktur der Hexahydrotetrazadiborine verantwortlich.

Contributions to the Chemistry of Boron, XCV¹⁾

Boron Functional Hexahydrotetrazadiborines: Synthesis, Reactivity, and Dimerisation

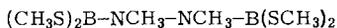
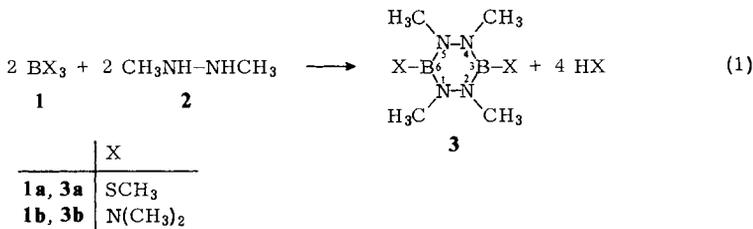
The synthesis of *B*-functional 1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborines may be achieved through the readily available methylthio and dimethylamino derivatives **3a** and **3b**. However, attack by nucleophilic or electrophilic reagents will not only result in an exocyclic substitution at boron but also in a ring cleavage. The latter may be reduced by choosing a suitable reagent, e. g., $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ instead of BBr_3 . The hexahydrotetrazadiborines are characterized by their tendency to dimerize. Dimerisation is prevented by electron releasing substituents at boron (NR_2 , OR, SR) but increased in the series $\text{Br} < \text{Cl} \ll \text{F}, \text{H}$. The nonplanar ring structure of hexahydrotetrazadiborines is responsible for this behaviour as well as for the less selective substitution reactions as compared to the corresponding triazadiborolidines.

¹⁾ XCIV. Mittel.: D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **111**, 2465 (1978).

He(I)-Photoelektronenspektren legten im Verein mit MO-Rechnungen eine Twistkonformation mit D_2 -Symmetrie als stabilste Ringkonformation für Hexahydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborine nahe²⁾, die durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde³⁾. Nach den PE-Spektren beeinflusst der *B*-ständige Substituent die Ringkonformation kaum, jedoch sollte in Analogie zu Aminoboranen vom Typ $(R_2N)_2BX$ die Reaktivität durch X gesteuert werden. Die vorliegende Arbeit berichtet über Darstellung und Reaktionen entsprechender Hexahydro-tetrazadiborine. Sie beschränkt sich dabei auf die 1,2,4,5-Tetramethyl-Verbindungen⁴⁾, um sterische Effekte soweit als möglich auszuschalten.

Aufbau des B_2N_4 -Ringsystems

Die Kondensation von Aminoboranen bzw. Organylthioboranen mit Hydrazinen^{1,5-7)} zu *B,B'*-organylsubstituierten Hexahydro-tetrazadiborinen bewährte sich auch bei der Synthese von *B,B'*-funktionellen Derivaten.



4



5

Obwohl $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (**1 a**) und $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ (**2**) zu einer Vielzahl von Hydrazinoboranen kondensieren könnten, bildet sich bei der Umsetzung nach (1) nahezu ausschließlich das Tetrazadiborin **3 a**. Selbst bei einem großen Überschuß von **1 a** in Gegenwart von CH_3SH , das nach *Mikhailov*⁸⁾ die Aminolyse von B-S-Bindungen katalysiert, beobachtet man außer **3 a** und **1 a** im ¹H-NMR-Spektrum nur wenige zusätzliche Signale geringer Intensität (<5% der Gesamtintensität). Es entstehen also kaum andere Hydrazinoborane, etwa **4** oder **5**, die auch nicht aus **3 a** und **1 a** bei 100°C durch Ringabbau erhalten werden⁹⁾. Somit gleicht das System **1 a**/2 dem Reaktionspaar $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2/$

²⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 476 (1974).

³⁾ J. C. Huffman, H. Fußstetter und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 289 (1976).

⁴⁾ 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,3,4,6-pentamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin, ein Tetrazadiborin mit einer NH-Gruppe, ist nicht stabil. Es liegt vielmehr als isomeres 1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylamino-1,2,4,3,5-triazadiborolidin vor⁵⁾. Zudem ist noch nicht eindeutig sicher, ob nicht auch andere Tetrazadiborine, etwa $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NH-NH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$ Derivate des Triazadiborolidins sind. Daher wurden entsprechende NH-Systeme nicht untersucht.

⁵⁾ D. Nölle und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 469 (1978).

⁶⁾ H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 167 (1969).

⁷⁾ B. M. Mikhailov und T. K. Kozminkskaya, Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1965**, 439 [Chem. Abstr. **63**, 623 b (1965)].

⁸⁾ B. M. Mikhailov, Prog. Boron Chem. **3**, 313 (1970).

⁹⁾ Jedoch reagiert **1 a** mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3\text{-NCH}_3)_2\text{BCH}_3$. Über ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufen vom Typ **4** bzw. **5** entsteht letztlich unter erneutem Ringschluß **3 a**¹⁰⁾. Auf diese Reaktion wird an anderer Stelle näher eingegangen.

¹⁰⁾ W. Winterstein, Dissertation, Univ. München 1976.

2¹¹) und unterscheidet sich von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2/2/5$, in dem die **4** und **5** entsprechenden *B*-Monomethylverbindungen nicht nur nachzuweisen, sondern auch isolierbar sind. Gute **3a**-Ausbeuten erreicht man aber nur, wenn gegen Ende der Umsetzung nach (1) **2** sehr langsam zugefügt wird. Dadurch wird die Hydrazinolyse der exocyclischen *BS*-Bindung von bereits gebildetem **3a** unterdrückt¹¹⁾.

Es liegt nahe, für das unterschiedliche Verhalten der drei genannten Methylthioborane gegenüber **2** die Lewis-Säure-Base-Eigenschaften der Borane und Zwischenprodukte verantwortlich zu machen. Man darf in Analogie zum System $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2/2$ annehmen, daß auch **1a** mit **2** über die Adduktstufe zu einem $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{NHCH}_3$ reagiert. Dessen B-Atom ist wahrscheinlich acider als jenes von $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{S})\text{B}-\text{NCH}_3-\text{NHCH}_3$. Daher sollte seine Dimerisierungstendenz, die bereits den B_2N_4 -Sechsring mit tetrakoordiniertem Bor liefert, dem weiteren **2**-Angriff, der im System $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2/2$ zu $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3]_2$ führt, den Rang ablaufen. Dieser Analogieschluß mag aber bereits zu weit führen. Da CH_3SH die Reaktionen katalysiert, arbeitet man ziemlich sicher unter thermodynamischem Reaktionsabschluß, so daß die Gleichgewichtsbedingungen entscheidend sind.

Die Hydrazinolyse von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ nach (1) erfordert im Vergleich zu **1a** härtere Reaktionsbedingungen und führt in glatter Reaktion zum thermisch erstaunlich stabilen **3b**. Das Verdünnungsprinzip muß dabei nicht beachtet werden, da eine günstige Gleichgewichtslage das Reaktionsgeschehen bestimmt. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung von **2** mit BBr_3 selbst in Gegenwart von Triethylamin als HBr -Akzeptor nur in sehr schlechten Ausbeuten ein stark verunreinigtes Dibrom-Derivat¹²⁾.

Da aus **3a** und **3b** leicht *B*-funktionelle Derivate darstellbar sind, wurden keine weiteren direkten Ringaufbaureaktionen untersucht.

Substitutionsreaktionen

Die im Vergleich zur *BN*-Bindung schwächere und labilere *B-S*-Bindung läßt für **3a** eine höhere Selektivität als für **3b** bei Substitutionsreaktionen erwarten. Nimmt man an, daß die Reaktion von **3a** mit Dimethylamin und Methanol dem Additions-Eliminierungsmechanismus folgt¹⁷⁾, so sollte die Protonenübertragung aus Basizitätsgründen bevorzugt auf die Stickstoffatome erfolgen und somit eine Ringöffnung begünstigen. Jedoch kann letztlich die Lösung der *B-S*-Bindung selbst bei nur kleinem Protonierungsanteil des Schwefels zum Zuge kommen, da sich dann starke *BN*- und *BO*-Bindungen ausbilden. Schema (2) skizziert diese Verhältnisse.

¹¹⁾ Exocyclisch gebundene Hydrazinogruppen werden, wie am Beispiel von *B,B'*-hydrazin-verbundenen Triazadiborolidinen gezeigt, durch $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ gelöst. Dabei entstehen *B*-(Methylthio)triazadiborolidine¹⁰⁾. Jedoch erfordert diese Reaktion relativ energiereiche Reaktionsbedingungen (5 Tage bei 80°C). Im Hinblick auf die nur mäßige thermische Stabilität von Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborinen muß man daher Reaktionsbedingungen wählen, die Neben- und Folgereaktionen ausschließen.

¹²⁾ Nach Untersuchungen von *D. Emberger* (1973). Wahrscheinlich bilden sich bei dieser Reaktion außer Addukten auch wenig reaktive Salze vom Boronium-Typ¹³⁻¹⁶⁾, deren thermische Zersetzung wegen der geringen Stabilität von *B*-Brom- und *B*-Chlor)tetrazadiborinen nicht zu diesen Verbindungen führt.

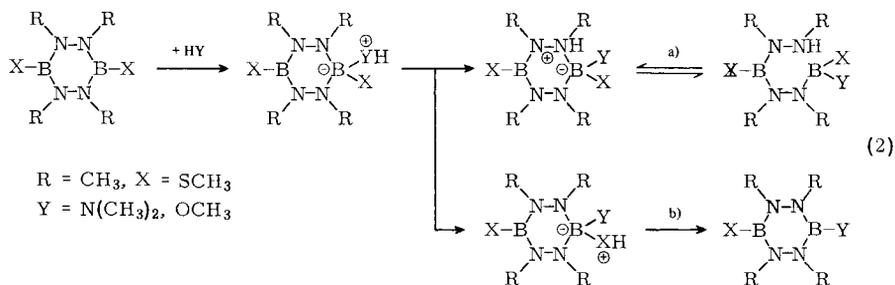
¹³⁾ *H. Nöth*, Prog. Boron Chem. **3**, 211 (1970).

¹⁴⁾ *M. J. Steindler* und *H. I. Schlesinger*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 756 (1953).

¹⁵⁾ *H. J. Emeléus* und *F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc. **1951**, 840.

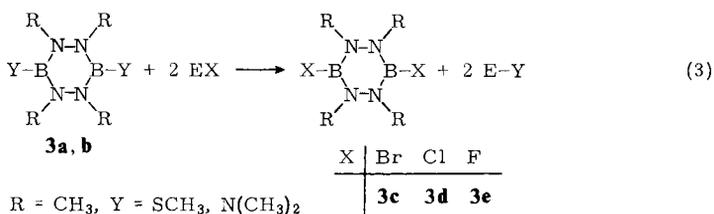
¹⁶⁾ *L. K. Peterson* und *G. L. Wilson*, Can. J. Chem. **49**, 3170 (1971).

¹⁷⁾ *J. R. Blackbarrow*, *J. E. Blackmore* und *J. C. Lockhardt*, J. Chem. Soc. A **1971**, 49.



Dimethylamin reagiert mit **3a** in Ether bei Raumtemperatur und liefert **3b** in hoher Ausbeute. Dies legt nahe, daß im wesentlichen nur der Weg (2b) beschritten wird. Im Gegensatz dazu greift Methanol **3a** selbst bei -60°C rasch an, wobei nach schnellem Auftauen neben dem 3,6-Dimethoxy-Derivat bereits $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ nachweisbar ist, das den Ringabbau belegt. Wir halten es für wenig wahrscheinlich, daß unter diesen Reaktionsbedingungen $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ durch eine „Symmetrisierungsreaktion“ des Dimethoxyderivats entstanden ist, die neben diesem Ester ein polymeres Hydrazinoboran $\text{B}_2(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3$ liefern müßte. So verhalten sich zwar 3,5-Dimethylamino- bzw. 3,5-Dimethoxy-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine, doch setzt diese Reaktion erst über 0°C ein¹⁸⁾, die bei cyclischen BN-Systemen im Vergleich mit Aminoalkoxyboranen oder Amino-thioboranen¹⁹⁻²¹⁾ kinetisch merklich gehemmt ist. Verglichen mit analogen Reaktionen bei Triazadiborolidinen¹⁸⁾ wird der Tetrazadiborin-Ring sehr viel leichter geöffnet, bedingt durch die relativ stark basischen N-Atome des nicht ebenen Heterocyclus.

Die elektrophile Substitution von **3a** und **b** führt zu weiteren B, B' -difunktionellen Tetrazadiborinen. Aber auch hier kommt es zur Konkurrenz zwischen Substitution und Ringöffnung.



Setzt man **3b** (Y = N(CH₃)₂) nach Gleichung (3) mit starken Lewis-Säuren EX wie BBr_3 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ um, so fallen **3c** bzw. **3d** in geringer Ausbeute an. Der Grund dafür ist, daß die Produkte des X/Y-Austausches, $(\text{CH}_3)_2\text{NBBR}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ihrerseits **3c** bzw. **3d** angreifen. Starke, multifunktionelle Borhalogenide sind für die Synthese von **3c** und **3d** daher ungeeignet²²⁾, wobei hinzukommt, daß der Reaktivitäts-

¹⁸⁾ D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).

¹⁹⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

²⁰⁾ A. Finch und J. Pearn, Tetrahedron **20**, 173 (1964).

²¹⁾ J. Kronawitter und H. Nöth, Chem. Ber. **105**, 2423 (1972).

²²⁾ Ebenso wie BBr_3 oder BCl_3 enthalten **3a** und **3b** trifunktionelle Boratome. Daher wird der in (3) aufgeführte einfache X/Y-Tausch nicht notwendigerweise dem thermodynamisch günstigsten Zustand entsprechen.

unterschied exo- und endocyclischer BN-Bindungen von **3b** gegenüber diesen Agentien für eine selektive exocyclische Substitution ungenügend ist. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, einem schwächer Lewis-sauren, monofunktionellen Borhalogenid erreicht man immerhin eine 28 proz. **3c**-Ausbeute. Mit PCl_3 als Reaktionspartner tauscht **3a** hingegen spezifisch die CH_3S -Gruppe, und zwar selbst bei PCl_3 -Überschuß²³⁾. Dies ist das beste Verfahren zur Darstellung von **3d**, denn die Umsetzung von **3a** mit HCl nach (3) erbringt relativ wenig **3d**, (29%), ein Hinweis auf bevorzugte Protonierung am Stickstoff. Im Gegensatz zum Halogenaustausch fluoriert $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **3b** glatt zum Difluorderivat **3e**. Der Grund dafür liegt in der hohen Dimerisierungsgeschwindigkeit des entstehenden $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ ²⁴⁾, das damit für einen weiteren Angriff auf **3b** bzw. *B*-Fluortetrazadiborine ausgeschaltet wird. Hinzu kommt, daß **3e** selbst dimerisiert (s. w. u.). Zudem erwies sich das Etheraddukt als besserer Fluorid-Überträger als BF_3 selbst, da der Primärschritt eine Base-Verdrängungsreaktion sein wird, während mit BF_3 die Reaktion stärker exotherm und sehr rasch und damit wahrscheinlich auch weniger selektiv abläuft.

Die Reaktion von **3a** mit SbF_3 liefert ebenfalls **3e**, eine Reaktion, die vom Standpunkt des Schwarzenbach-Pearson-Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen begünstigt sein muß. Redoxreaktionen wirken sich aber auf die rasch ablaufende Umsetzung ausbeutemindernd aus.

Dimerisierung

Die Dimerisierungstendenz der Hexahydrotetrazadiborine wurde schon frühzeitig erkannt. Im Gegensatz zu monomerem $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3)_2\text{BCH}_3$ (**3f**)^{5, 6)} läßt sich $\text{HB}(\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3)_2\text{BH}$ nur als Dimeres fassen⁶⁾. Ebenfalls dimer ist $(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{NH} - \text{NH})_2\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ²⁵⁾, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde²⁶⁾. Nach diesen Ergebnissen steuern augenscheinlich sterische Faktoren die Dimerisierung, auf die aber auch elektronische Effekte Einfluß nehmen sollten.

Tab. 1 gibt einen Überblick über die Dimerisierung der hier beschriebenen Hexahydro-tetramethyltetrazadiborine, wie sie sich auf Grund von NMR-Daten (Lösung), Massenspektren und Photoelektronenspektren (Gasphase) darstellt. Dabei sei erwähnt, daß **3b** auch im festen Zustand monomer vorliegt³⁾.

Die Reaktionen nach (3) liefern **3c** und **3d** als leichtflüchtige monomere Verbindungen. Sie dimerisieren sich in Lösungsmitteln wie Ether, CH_2Cl_2 und Pentan, wobei das Gleichgewicht auf der Dimeren-Seite liegt. Dabei läßt sich selbst nach 35 Tagen noch monomeres **3c** neben dimerem **3c** NMR-spektroskopisch nachweisen²⁷⁾, während **3d**

²³⁾ Ein PCl_3 -Überschuß ist bei dieser Reaktion nicht erforderlich, zumal selbst bei PCl_3 -Unterschluß weitgehender X/Y-Austausch erfolgt, bei dem $\text{ClP}(\text{SCH}_3)_2$ und $\text{P}(\text{SCH}_3)_3$ ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Diese Verbindungen lassen sich aber schwer von **3d** abtrennen. Bei PCl_3 -Überschuß fällt hingegen nur das leicht von **3d** entfernbare Cl_2PSCH_3 an. Wahrscheinlich ist auch die Darstellung von **3c** aus **3a** und PBr_3 günstiger als jene aus **3b** und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$.

²⁴⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{NBBR}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ dimerisieren nur langsam. Sie können daher in Folgereaktionen ihren Lewis-aciden Charakter ausspielen.

²⁵⁾ J. J. Miller und F. A. Johnson, *Inorg. Chem.* **9**, 69 (1970).

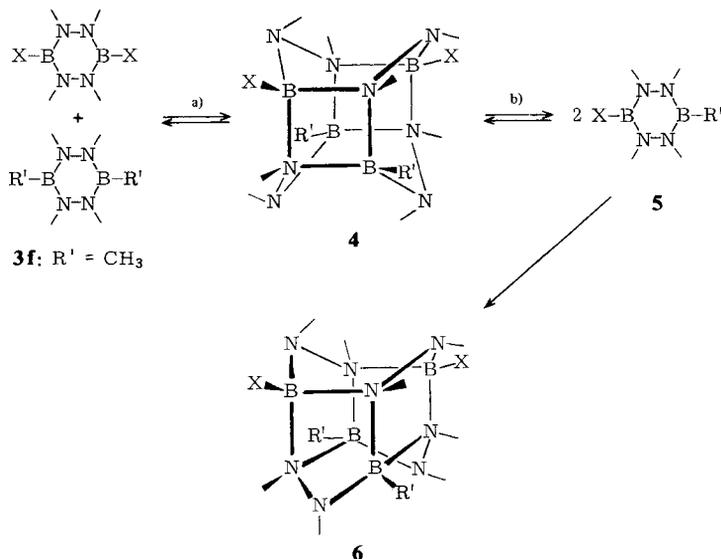
²⁶⁾ P. C. Thomas und I. C. Paul, *Chem. Commun.* **1968**, 1930.

²⁷⁾ Da die Zersetzung von **3c** in dieser Zeit bereits beträchtlich war – es entsteht u. a. 3,5-Dibrom-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin – war eine quantitative Bestimmung der Gleichgewichtslage und der thermodynamischen Größen nicht möglich.

quantitativ dimerisiert. Daher ist reines, dimeres **3d** im Gegensatz zum dimeren **3c** isolierbar. Durch Erhitzen läßt sich dimeres **3d** teilweise monomerisieren, dessen Hauptanteil sich dabei zersetzt. Dimerisiertes **3c** ist thermisch weniger stabil als das entsprechende Chlorid²⁸⁾. Der Nachweis monomerer Spezies für X = F und H ist in Lösung auch bei 100°C NMR-spektroskopisch nicht zu erbringen. Danach zeichnen sich diese Tetrazadiborine sowohl durch ein stark auf der Dimeren-Seite liegendes Gleichgewicht als auch durch hohe Dimerisierungsgeschwindigkeit aus. Selbst in der Gasphase weist das Massenspektrum von **3e** einen erheblichen Dimeren-Anteil aus, während die Hydrido-Verbindung bevorzugt das Molekül-Ion des Monomeren unter diesen Bedingungen liefert.

Tab. 1. Substituentenabhängige Dimerisierung von Verbindungen des Typs $\text{XB}(\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3)_2\text{BX}$ (**3**)

X	Monomeres		Dimeres		Bemerkungen
	Gasphase	Lösung	Gasphase	Lösung	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	+	+	-	-	
CH_3O	+	+	-	-	
CH_3S	+	+	-	-	
CH_3	+	+	-	-	
Br	+	+	-	+	Monomeres bei -20°C stabil
Cl	+	+	-	+	Monomeres bei -20°C stabil, quantitative Dimerisierung
F	(+)	-	+	+	Das Ion des Monomeren in der Gasphase entsteht durch Fragmentierung des Dimeren



²⁸⁾ Hauptprodukt der Zersetzung von **3c** und **3d** sind die entsprechenden Triazadiborolidine (vgl. eine der nachfolgenden Mitteilungen).

Es war naheliegend, ein zur Dimerisierung neigendes Tetrazadiborin mit einem nicht dimerisierenden Tetrazadiborin zu vereinen, um zu prüfen, ob es zu einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Komponenten kommt. Hierzu dienten die Monomerenpaare **3f/3c** und **3f/3d**. Die NMR-spektroskopische Verfolgung belegt die erwartete „Mischdimerisation“. Darüber hinaus beobachtet man aber auch einen Substituentenaustausch der Monomeren nach (4). Obwohl dieser Austausch exocyclisch formuliert werden kann¹⁷⁾, nehmen wir an, daß dabei eine Zwischenstufe **4**, die energetisch ungünstiger als das strukturgesicherte Isomere **6** ist, durchlaufen wird. Beim Trennen der hier vertikal dargestellten Bindungen zerfällt sie in die Ausgangscyclen, beim Trennen der äquivalenten horizontalen Bindungen aber in das gemischt substituierte Tetrazadiborin **5**²⁹⁾. Beträchtliche Signalverbreiterungen zu Beginn der Reaktion weisen auf die durch (4a, b) nahegelegten Austauschvorgänge hin. Durch Bildung stabiler Dimerer vom Typ **6** werden die Austauschvorgänge gestört. Aus den NMR-Spektren folgt eindeutig, daß nach beendeter Umsetzung kein $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3)_2\text{BCH}_3$ mehr vorliegt. Folglich geht es in **5** bzw. Mischdimere über. Somit liegen in Lösung bis zu fünf verschiedene Dimere, nämlich $\text{R}'_3\text{X}$, $\text{R}'_2\text{X}_2$ (2 Isomere), $\text{R}'\text{X}_3$ und X_4 (angegeben sind hier nur die *B*-Substituenten) vor. Da sich die chemischen Verschiebungen dieser Isomeren nicht allzu sehr unterscheiden und sich wegen der Kopplung ${}^3J_{\text{BNCH}}$ ³⁰⁾ Signalverbreiterungen ergeben, war eine exakte qualitative und quantitative Analyse der NMR-Spektren nicht möglich. ¹³C-NMR-Messungen, die aus apparativen Gründen bisher nicht vorgenommen werden konnten, sollten sich zu diesem Zweck besser als die ¹H-NMR-Spektren eignen.

Die NMR-Daten der neuen Tetrazadiborine enthält Tab. 2. Der aus den Daten aufscheinende Trend wurde bereits an anderer Stelle diskutiert^{10, 31)} und entspricht weitgehend der bei $\text{XB}(\text{NR}_2)_2$ gefundenen Substituentenabhängigkeit.

Ein Vergleich der chemischen Eigenschaften *B*-funktioneller Hexahydrotetrazadiborine mit den *B*-funktionellen Triazadiborolidinen¹⁸⁾ zeigt, daß Substitutionsreaktionen bei den Triazadiborolidinen selektiver sind, daß Spezifität leichter erreicht wird und daß der Ringerhalt dominiert. Dies belegt den elektronischen und strukturellen Unterschied zwischen dem 8π -Elektronensystem der nichtplanaren Hexahydrotetrazadiborine und dem 6π -Elektronensystem der planaren Triazadiborolidine. Die Hexahydrotetrazadiborine gleichen vielmehr den Bis(amino)boranen $\text{XB}(\text{NR}_2)_2$, unterscheiden sich von diesen aber durch ihre Dimerisierungstendenz. Diese wird gesteuert durch sterische und elektronische Faktoren: starke bis mittelstarke π -Donorsubstituenten X ($= \text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , SCH_3) verhindern, Substituenten mit starkem $-I$ -Effekt fördern sie. Sterische Effekte werden vor allem durch Vergleich der Tetrazadiborine mit $\text{X} = \text{H}$ und CH_3 deutlich. Im Gegensatz zu Bis(amino)boranen und Triazadiborolidinen zeichnen sich insbesondere die Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyltetrazadiborine durch ein interessantes Redoxverhalten aus³²⁾. Hierüber berichten wir in nachfolgenden Mitteilungen.

²⁹⁾ Der experimentelle Beleg für diese Art des Substituentenaustausches steht noch aus. Er wird mit ¹⁰B-Isotopenexperimenten überprüft. Er ist jedoch gesichert für analoge Reaktionen im Bereich der Trihiadiborolane (*H. Nöth* und *T. Taeger*, vgl. *T. Taeger*, Dissertation, Univ. München 1977).

³⁰⁾ *A. J. Bannister* und *N. N. Greenwood*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1534.

³¹⁾ *H. Nöth* in *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. **23**, S. 197, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1975.

³²⁾ *H. Bock*, *W. Käim*, *A. Semkow* und *H. Nöth*, *Angew. Chem.* **90**, 308 (1978).

Tab. 2. NMR-spektroskopische Daten von 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborinen $\text{XB}(\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3)_2\text{BX}$ in CH_2Cl_2 (positives Vorzeichen: Signal bei tieferem Feld als Standard)

X	Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}}$	$\delta^{14}\text{N}^{\text{a)}}$	$\delta^1\text{H}^{\text{a)}}$	
CH_3		32.2	-265	0.11	2.72
CH_3S	3a	24.5	-290	1.97	2.88
CH_3O		25.8	—	3.51	2.67
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	3b	28.7	—	2.53	2.66
Cl	3d	27.3	—	—	2.88
Br	3c	26.0	—	—	2.92
Dimere					
H		6.8 d ^{b)}	—	—	2.68 ^{c)} , 2.60 ^{d)}
F		6.1 d ^{e)}	—	—	2.58 ^{c)} , 2.48 ^{d)}
Cl		9.5	—	—	2.60 ^{c)} , 2.38 ^{d)}
Br		9.4	—	—	2.80 (breit)

a) Standards: TMS, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, NaNO_3 .

b) $^1J(\text{BH}) = 123 \text{ Hz}$.

c) CH_3 -Gruppe am dreifach koordinierten N.

d) CH_3 -Gruppe am vierfach koordinierten N; breite Signale.

e) $^1J(\text{BF}) = 41 \text{ Hz}$, $\delta^{19}\text{F} = -184.8 \text{ q}$.

Für die Förderung unserer Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF-Aktiengesellschaft*. Experimentelle Mitarbeit leisteten Frl. cand. chem. *D. Emberger*, Frau *D. Ewald*, Frl. *G. Bienlein*, Frau *L. Moser* sowie die Herren Dr. *B. Wrackmeyer*, Dr. *H. Bachhuber* und *K. Schönauer*. Ihnen sei auch hier herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Für spektroskopische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung: EM 360-, A 60-, HA-100-NMR-Spektrometer sowie das Massenspektrometer CH 7 von Varian. Die als Handelsprodukte bezogenen Verbindungen BCl_3 , BBr_3 , PCl_3 wurden durch Destillation gereinigt, desgleichen CH_3OH und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. HCl und BF_3 wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle übrigen Verbindungen erhielten wir nach Literaturvorschriften. Schmp. und Sdp. sind unkorrigiert angegeben. Die massenspektrometrisch ermittelten Molmassen zeigten das korrekte Isotopenmuster für M^+ ; es wird nur die Masse für das Isotop ^{11}B angeführt.

1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-3,6-bis(methylthio)-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**3a**)

a) Zu einer Lösung von 15.27 g (100.4 mmol) $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (**1a**) in 60 ml Ether tropfte man bei 0°C unter kräftigem Rühren langsam 6.0 g (100 ml) $\text{CH}_3\text{NH} - \text{NHCH}_3$ (**2**) in 40 ml Ether zu. Danach ließ man auf Raumtemp. auftauen und weitere 2.5 h rühren. Im Vak. wurden der Ether und gebildetes CH_3SH entfernt und der feste Rückstand in ein auf -40°C gekühltes Rohr sublimiert (10^{-3} Torr, Badtemp. $70-80^\circ\text{C}$), Ausb. 7.9 g (68%) **3a** vom Schmp. $45-47^\circ\text{C}$. Lösen in Pentan und Auskristallisieren bei -78°C erhöhte den Schmp. auf 52°C .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (232.0) Ber. C 31.07 H 7.82 B 9.32 N 24.15
 Gef. C 30.42 H 7.72 B 9.15 N 24.23
 Molmasse 232 (massenspektroskop.)

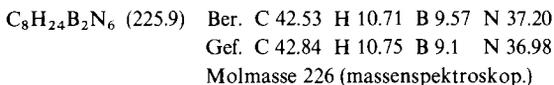
b) Analog wurden Lösungen von **1a** mit **2** in Ether und CH_2Cl_2 bei 0°C bereitet und zwar in den Molverhältnissen 10:1, 4,4:1, 2:1 und 1:1. Diese wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskop. untersucht. Sie zeigten nur die Signale für CH_3SH ($\delta = 2.05$ d (3), 1.26 q (1)), $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (2.32) und **3a** (2.86 (2), 1.96 (1) in CH_2Cl_2). Signale bei $\delta = 3.07$ m (1), 2.74 s (1) und 2.20 (2) machten stets weniger als 10% der Gesamtsignalfäche aus.

c) 234.3 mg (1.01 mmol) **3a** wurden mit 153.8 mg (1.01 mmol) **1** und 0.5 ml CH_2Cl_2 vermischt. Die $^1\text{H-}$ und $^{11}\text{B-NMR}$ -Untersuchung wies nach 2 h bei 25°C nur die Komponenten nach. 4stdg. Erhitzen auf $80 - 100^\circ\text{C}$ brachten keine Änderung. Signale nahe am Untergrund überstiegen nicht $\approx 5\%$ der Gesamtsignalintensität.

3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (3b)

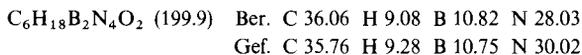
a) 14.05 g (98.2 mmol) $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (**1b**) und 5.9 g (98 mmol) $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ (**2**) wurden 5 h bei $80 - 100^\circ$ Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Danach war die Dimethylamin-Entwicklung praktisch beendet. Von dem nach Abkühlen vorliegenden Kristallkuchen wurden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt und bei $50 - 55^\circ\text{C}/0.1$ Torr 8.8 g (79%) **3b**, Schmp. $84 - 86^\circ\text{C}$, absublimiert. Gute Kristalle ließen sich durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan gewinnen. Die Verbindung löste sich gut in Kohlenwasserstoffen, CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Ether und THF. Sie hydrolysierte langsam und reagierte mit CO_2 und CS_2 .

b) Auf 8.7 g (38 mmol) **3a** in 50 ml Ether wurden 4.0 g (89 mmol) Dimethylamin kondensiert und das Gemisch unter Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach 3 h entfernte man alles Leichtflüchtige i. Vak. Aus der zurückbleibenden Kristallmasse sublimierten bei $55^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr 6 g (71%) **3b** vom Schmp. $85 - 86^\circ\text{C}$ (aus Pentan).



c) Eine Umsetzung von $\text{BrB}(\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2\text{BBr}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ im Molverhältnis 1:1 in CH_2Cl_2 bei Raumtemp. findet lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht statt.

1,2,3,4,5,6-Hexahydro-3,6-bis(methoxy)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin: Zu einer Lösung von 13.5 g (58.2 mmol) **3a** in 50 ml Ether tropften in 3 h unter Rühren bei -60°C 3.4 g (106 mmol) reines CH_3OH in 30 ml Ether. Nach dem Auftauen zeigte die Lösung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben dem Methoxyderivat Signale von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (3.49 ppm) und Ausgangsmaterial. Die destillative Aufarbeitung brachte 4.43 g (42%) $\text{CH}_3\text{OB}(\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2\text{BOCH}_3$ beim Sdp. $50 - 55^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, das mit wenig CH_3S -Material verunreinigt war. Als Rückstand verblieben ≈ 4 g farbloses Harz. In der Kühlfalle (-196°C) fanden sich 2.5 g $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Zugabe von 3-4 Tropfen CH_3OH zur Hauptfraktion lieferte reines Methoxyderivat vom Sdp. $53^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr als schwerbewegliche Flüssigkeit, die auch bei langem Stehenlassen bei -20°C $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ abspaltet.



3,6-Dichlor-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (3d)

a) Zu 10 ml PCl_3 wurden unter Rühren langsam 2.05 g (8.84 mmol) **3a** in 25 ml CH_2Cl_2 hinzugefügt. Danach (≈ 3 h) entfernte man alles Leichtflüchtige (CH_2Cl_2 , PCl_3 , Cl_2PSCH_3) bei 10^{-3} Torr. Der Rückstand lieferte 1.20 g (65%) monomeres **3d** durch Sublimation bei $60 - 70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr.

b) Bei -30°C fügte man zu einer kräftig gerührten Lösung von 5.7 g (25 mmol) **3b** in 30 ml Ether eine kalte, frisch bereitete Lösung von 5.7 g BCl_3 (49 mmol) in 60 ml Ether. Es entstand eine leicht trübe, gelbe Lösung. Diese wurde durch Filtration in der Kälte geklärt (G 4-Fritte) und vom Filtrat der Ether i. Vak. (≈ 30 Torr) verjagt. Bei Raumtemp. und 10^{-1} Torr verflüchtigte sich $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$,

das bei -78°C kondensierte und aus dem bei Raumtemp. beim Stehenlassen Kristalle des Dimeren ausfielen (Schmp. 137°C); Ausb. 2.92 g (48%). Aus dem Rückstand sublimierten bei $60-70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr farblose Kristalle (Ausb. $<10\%$) des monomeren **3d** vom Schmp. 80°C (Zers.).

Das Nichtflüchtige wurde mit 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die NMR-Kontrolle zeigte, daß die Konzentration an monomerem **3d** zurückgeht (Verschwinden der Signale bei $\delta^1\text{H} = 2.8$ und $\delta^{11}\text{B} = 27.3$), während die des Dimeren anwachsen ($\delta^1\text{H} = 2.72$ breit, $\delta^{11}\text{B} = 9.5$). Nach mehreren Tagen filtrierte man von geringen Mengen Ungelöstem und versetzte bis zur Trübung mit Pentan. Bei -20°C fielen 2.5 g (48%) des dimeren **3d** vom Schmp. $99-100^{\circ}\text{C}$ an.

Das gereinigte Dimere sublimiert bei $60-70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr als monomeres **3d** unter Zersetzung. Dimeres **3d** ist im Gegensatz zum Monomeren in Pentan schlecht löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_4\text{Cl}_4\text{N}_8$ (417.4) Ber. C 23.02 H 5.80 N 26.85
 Gef. C 22.44 H 6.19 N 23.05
 Molmasse 208 (massenspektrom., $\text{M}^+ / 2$; ^{11}B , ^{35}Cl)

c) 3.1 g **3a** (13.4 mmol) in 50 ml Ether wurden bei -40°C mit 33 ml einer etherischen HCl-Lösung (26.8 mmol HCl) unter Rühren versetzt. Der gebildete Niederschlag ging bei Raumtemp. in Lösung. Die geklärte Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.8 g (29%) dimeres **3d**, Schmp. 100°C . C 22.13 H 5.50 N 24.74.

3,6-Dibrom-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**3c**)

a) 4.43 g **3b** (19.6 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 wurden mit 3.9 ml (40 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in 10 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Nach Abkondensieren von CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, das bei -60°C kondensierte (27.2 mmol, 69%) führte die Sublimation des Rückstands bei $60-70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr zu 1.61 g (28%) **3c** in eisartigen Kristallen mit Schmp. 105°C (Zers.). **3c** war nur kurze Zeit unzersetzt haltbar, auch bei -20°C . In Lösung erfolgte bereits bei Raumtemp. teilweise Zersetzung zu $\text{Br}\overline{\text{B}}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)\text{BBr}-\text{NCH}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 24.3$) bzw. Dimerisierung ($\delta^1\text{H} = 2.8$ breit, $\delta^{11}\text{B} = 9.4$), jedoch waren die Signale von monomerem **3c** auch nach 35 d noch nachweisbar.

Das Dimere erhielten wir aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -20°C stets nur als Öl; daher wurde es nur NMR-spektroskopisch charakterisiert ($\delta^1\text{H} = 2.8$ (breit), $\delta^{11}\text{B} = 9.4$). Es ließ sich nicht als Monomeres i. Hochvak. verflüchtigen, da es sich dabei u. a. zu 3,5-Dibrom-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin ($\delta^1\text{H} = 3.17, 2.90$ (2:1), $\delta^{11}\text{B} = 24.6$) zersetzte.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$ (297.6) Ber. C 16.14 H 4.06 N 18.83
 Gef. C 15.50 H 4.31 N 18.69
 Molmasse 296 (massenspektroskop., ^{79}Br)

b) **3b** und BBr_3 wurden im Molverhältnis 1:2 bei -60°C in Pentan, in Ether/Pentan bzw. Toluol zur Reaktion gebracht. Die Untersuchung der NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigte neben $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ stets einen hohen Anteil von $\text{Br}\overline{\text{B}}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)\text{BBr}-\text{NCH}_3$ an; die Aufarbeitung zu $\text{Br}\overline{\text{B}}(\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2\text{BBr}$ unterblieb daher bzw. war erfolglos.

3,6-Difluor-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (**3e**)

a) 3.16 g **3b** (14.0 mmol) in 20 ml Ether wurden unter Rühren mit 3.97 g $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt und 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten pipettierte man die Lösung von den $[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$ -Kristallen (2.39 g, 92%) ab, verjagte den Ether i. Vak. von der Lösung und erhielt nach zweimaliger Sublimation bei $80-100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.65 g (67%) **3e** als reines Dimeres vom Schmp. $118-121^{\circ}\text{C}$.

In einer nachgeschalteten, auf -196°C gekühlten Falle fand sich neben $[\text{F}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Schmp. 100°C , $\delta^{11}\text{B} = 0.8$, $^1\text{J}(\text{BF}) = 34$ Hz) wenig $\text{FB}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{CH}_2$ als leicht kondensierbare, farblose Flüssigkeit (Molmasse: gef. 160 massenspektrom., ber. 160.0; $\delta^1\text{H} = 3.68, 2.71, 2.66$

(2:6:6), $\delta^{11}\text{B} = 21.1$; wegen der geringen Menge und der eindeutigen spektroskop. Daten wurde keine Elementaranalyse durchgeführt).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_4\text{F}_4\text{N}_8$ (351.6) Ber. C 27.33 H 6.88 N 31.87
 Gef. C 25.19 H 7.25 N 31.33
 Molmasse 352 (massenspektroskop.)

b) 8.7 g **3a** (37.5 mmol) wurden in 100 ml Ether gelöst und bei -60°C unter kräftigem Rühren mit 4.45 g gepulvertem SbF_3 (24.9 mmol) versetzt. Die Reaktion setzte beim Auftauen ein, wobei die Lösung schwarz wurde. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde filtriert, die Lösung auf -40°C gekühlt und 6.4 g $\text{Sb}(\text{SCH}_3)_3$ (98%) isoliert. Nach Verjagen des Ethers brachte die Sublimation bei $80-100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 2.34 g (36%) dimeres **3e**. Gef. C 25.21 H 6.42 N 29.96.

Dimeres 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin

a) Nach Lit.⁶⁾ wurden aus $\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (je 37.5 mmol) 2.04 g des Tetramethyltetrazadiborins (78%) erhalten. Sublimation bei $50-60^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr.

b) 1.5 g $\text{HB}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)\text{BHNCH}_3$ (13.5 mmol) wurden mit 5 ml $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ drei Wochen unter Rückfluß gehalten. Nach Abziehen aller leichtflüchtigen Anteile i. Vak. sublimierten aus dem Rückstand 0.76 g (40%) des dimeren Tetrazadiborins bei $60^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr. Die Verbindung war mit einer authentischen Probe⁶⁾ identisch. Schmp. $120-121^\circ\text{C}$, Molmasse, gef. massenspektrom. 280; ber. 279.6.

Versuch zur Darstellung von 3-Chlor-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5,6-pentamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin: 114.7 mg **3d** und 92 mg $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{BCH}_3$ (je 0.55 mmol) wurden mit 0.4 ml CH_2Cl_2 in einem NMR-Rohr gemischt und der Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Sofort nach dem Mischen waren die ^1H -NMR-Signale der CH_3B - und CH_3N -Gruppen des Hexamethyltetrazadiborins bei 0.11 und 2.73 ppm stark verbreitert (Halbwertsbreite 8 bzw. 9 Hz statt 2 Hz). Nach 30 min war ein Schärfwerden zu erkennen, und neben den Signalen der Ausgangsverbindungen (2.87 bzw. 2.73, 0.12 ppm) traten Signale bei 2.83, 2.78 und 0.14 ppm (2:2:1) auf, die $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ zugeordnet werden. Diese Signale gewannen mit zunehmender Reaktionsdauer erheblich an Intensität, jene der Ausgangsverbindungen verloren entsprechend. Jedoch machten erstere breiten Multipletts im CH_3N - und CH_3B -Bereich Platz, die in Verbindung mit ^{11}B -NMR-Spektren Dimeren zugeordnet werden müssen: $\delta^1\text{H}$: Maxima für CH_3N bei 2.75, 2.67, 2.63, 2.52; für CH_3B bei 0.08, -0.04 , $\delta^{11}\text{B} = 8.9, 7.7, 4.7$ im Verhältnis $\approx 1:2:1$. Selbst nach 30 d war die Dimerisierung noch nicht vollständig. Daher wurde alles leichter Flüchtige zusammen mit den mittlerweile vorliegenden Zersetzungsprodukten des Typs $\text{B}_2\text{X}_2(\text{NCH}_3)_3$ i. Hochvak. entfernt. Der ölige Rückstand zeigte dann im ^1H -NMR-Spektrum ein Verhältnis von 4:1 für CH_3B -Gruppen. Aus Pentan/ CH_2Cl_2 konnten aber keine Kristalle erhalten werden.

Versuch zur Darstellung von 3-Brom-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5,6-pentamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin: Wie vorstehend wurde die Umsetzung von 140 mg **3e** mit 79 mg $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2\text{BCH}_3$ (je 0.47 mmol) in 0.4 ml CH_2Cl_2 ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die zunächst auftretende blaue Farbe der Reaktionslösung (Radikalkationenbildung³²⁾ verschwand bald. Neben Signalen der Startverbindungen (**3e**: 2.93; *B*-Methylderivat: 2.72, 0.17 (breit)) tauchten Signale des gemischt substituierten Sechsrings **5** auf (2.88, 2.77, 0.17 (2:2:1), neben „Dimeren“-Signalen bei 2.61, 2.57, 2.48, 2.40, 0.30, 0.08, -0.05). Nach 6 d zeigte die braune Lösung Signale bei 2.98, 2.78, 2.63, 2.47, 2.40, 0.28, 0.07, -0.05 . Das Flächenverhältnis für alle $\text{CH}_3\text{N}:\text{CH}_3\text{B}$ -Protonen betrug weiter 4:1. $\delta^{11}\text{B}$ zeigt mit 30.7, 27.8 und 8.7 drei- und vierfach koordiniertes Bor an. Aus der Lösung ließ sich nach Entfernen des flüchtigen Anteils nur ein zähflüssiges Öl isolieren.

[380/77]