

## Borimide und Borylnitrene beim Zerfall von Diaminoazidoboranen

Werner Pieper, Dieter Schmitz und Peter Paetzold\*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

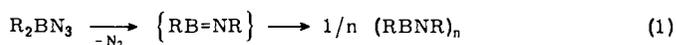
Eingegangen am 23. März 1981

Bei der Gasphasenthermolyse der Azidoborane  $(R_2N)_2BN_3$  (**1a**, **b**) bei 450–485 °C erhält man Produkte **2a** bzw. **4b**, die aus den Borimiden  $R_2N-B=N-NR_2$  (**9a**, **b**) durch eine Retro-En-Reaktion bzw. durch eine intramolekulare 1,2-Alkylohydrierung der B=N-Bindung hervorgehen; die Thermolyse von **1a** führt daneben zu **3a**, einem Folgeprodukt der intramolekularen 1,1-Alkylohydrierung des entsprechenden Borylnitrens  $(R_2N)_2B-N$ . Die Photolyse von **1a**, **b** ergibt die Borylnitrene **10a**, **b** als Zwischenstufen, die intermolekular zu **7a** bzw. **8b** weiterreagieren; das Nitren **10a** läßt sich mit  $BEt_3$  durch Ethyloborierung abfangen.

### Boron Imides and Borylnitrenes by Decomposition of Diaminoazidoboranes

Gas phase thermolysis of azidoboranes  $(R_2N)_2BN_3$  (**1a**, **b**) at 450–485 °C gives the products **2a** (by retro ene-reaction) and **4b** (by intramolecular 1,2-alkylohydrogenation), respectively, both from boron imides  $R_2N-B=N-NR_2$  (**9a**, **b**) as intermediates; furthermore, **3a** is isolated from the thermolysis of **1a** via a borylnitrene  $(R_2N)_2B-N$  by intramolecular 1,1-alkylohydrogenation. The photolysis of **1a**, **b** generates the borylnitrenes **10a**, **b** as intermediates, which are stabilized by an intermolecular reaction to **7a** and **8b**, respectively; the nitrene **10a** can be trapped by ethyloboration with  $BEt_3$ .

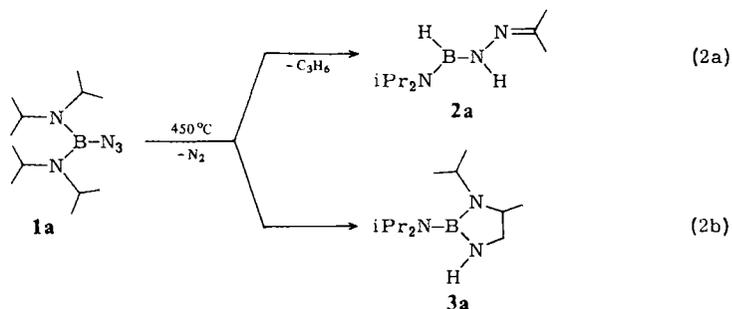
Beim thermolytischen und photolytischen Zerfall von Azidodiorganoboranen in Lösung treten Borimide als Zwischenstufen auf und stabilisieren sich durch Oligomerisierung<sup>1)</sup> [Gl. (1)].



Im Falle der thermisch relativ stabilen Diaminoazidoborane mit  $NMe_2$  und  $NEt_2$  als Aminogruppen läßt sich ein stöchiometrisch definierter thermischer Zerfall in flüssiger Phase nicht erreichen, während bei der Photolyse als Nebenreaktion der  $N_2$ -Abspaltung eine Dismutierung der Bor-Liganden unter Bildung von Trisaminoboran beobachtet wurde<sup>2)</sup>. Um diese Dismutierung hintanzuhalten, aber auch um eventuelle Zwischenstufen sterisch zu stabilisieren, untersuchten wir die Gasphasenthermolyse und die Photolyse der Diaminoazidoborane **1a** und **b** mit besonders sperrigen Aminogruppen, nämlich der Diisopropylamino-Gruppe  $NC_6H_{14}$  bzw. der 2,6-Dimethylpiperidino-Gruppe  $NC_7H_{14}$ .

### Gasphasethermolyse der Diaminoazidoborane **1a** und **1b**

Die Darstellung von reinem **1a** und **b** gelang mit bewährten Methoden<sup>2)</sup>. **1a** wurde durch ein auf 450°C erhitztes Rohr geleitet. Als Produkte wurden 116% N<sub>2</sub>, 52% Propen und 51% Hydrazinoboran **2a** nach Gl. (2a) sowie 16% des Diazaborolidins **3a** nach Gl. (2b) isoliert, der Rest des eingesetzten **1a** war in der Vorlage verharzt.



Die Konstitution des farblosen kristallinen **2a** folgt u. a. aus den charakteristischen IR-Frequenzen für die BH-, die NH- und die N=C-Valenzschwingung, aus den Kopplungsmustern für die Isopropyliden- bzw. die BH-Gruppierung im <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum und schließlich aus der röntgenographischen Bestimmung der Kristall- und Molekülstruktur anhand eines Einkristalls (Abb. 1). Für die Konstitution des farblos flüssigen **3a** sprechen u. a. die charakteristische IR-Frequenz für die NH-Valenzschwingung und die chemischen Verschiebungen sowie Kopplungsmuster im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, die vor allem das neugebildete –CHMe–CH<sub>2</sub>-Ringfragment wiedergeben.

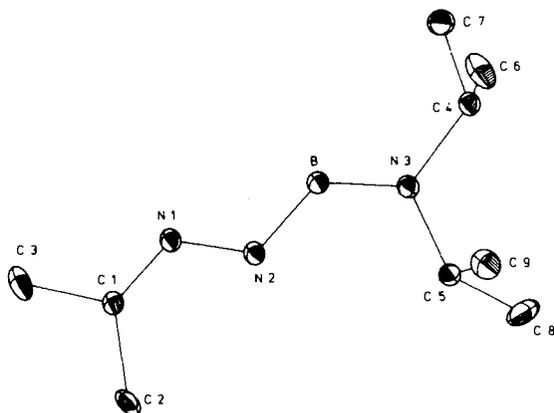
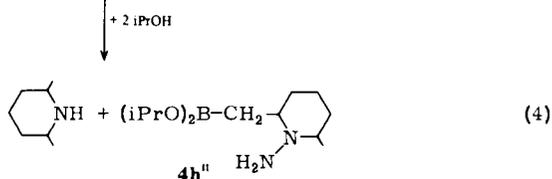
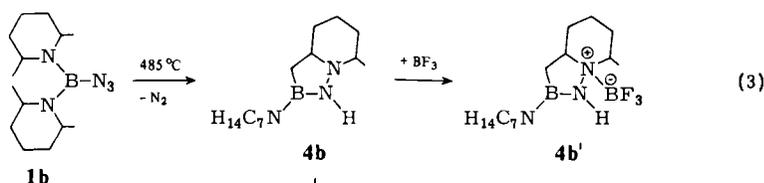


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (ohne H-Atome)

Das Azidoboran **1b**, dessen Aminogruppen denen von **1a** strukturell verwandt sind, zerfiel dagegen in der Gasphase bei 485°C nach einem anderen Muster: Neben 109%

$N_2$  fanden sich in der Vorlage vorwiegend harzige Produkte und in 26proz. Ausbeute die hellgelbe Flüssigkeit **4b** [Gl. (3)].



Das wenig analysenreine **4b** addiert  $BF_3$  zum farblosen kristallinen **4b'**. Die für **4b'** angegebene Konstitution stimmt u. a. mit der charakteristischen NH-Valenzschwingungs-Bande und mit den beiden  $^{11}B$ -NMR-Verschiebungen überein und folgt eindeutig aus einer röntgenographischen Bestimmung der Kristall- und Molekülstruktur anhand eines Einkristalls (Abb. 2). Außer durch die Bildung des wohldefinierten Addukts **4b'** ergibt sich die Konstitution von **4b** auch durch die Aufklärung der 2-Propanolyse-Produkte [Gl. (4)].

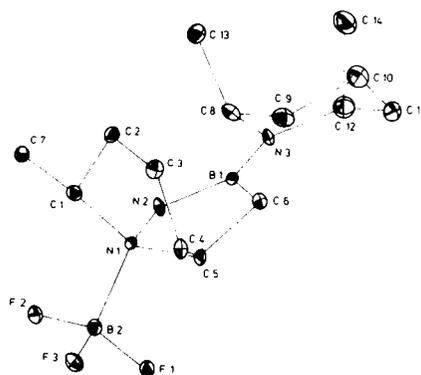
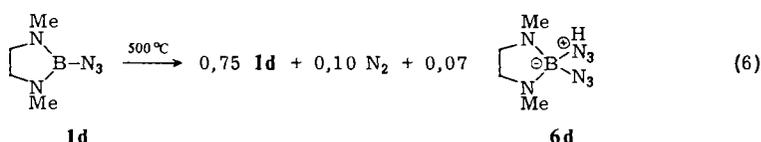
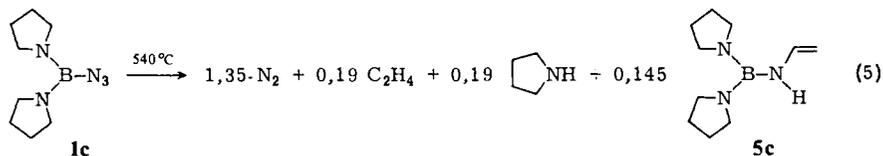


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b'** (ohne H-Atome). Abb. 1 und 2 haben denselben Maßstab. Die Ellipsoide von Abb. 1 sind tatsächlich sehr viel größer als in Abb. 2

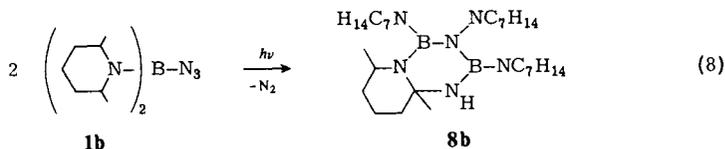
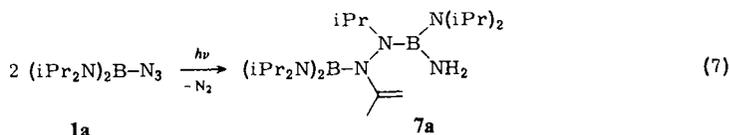
Während der thermische Zerfall von **1a** und **b** nach Gl. (2)–(3) mechanistisch „verstehbar“ ist, d. h. nach bekannten Mustern verläuft (s. u.), trifft dies nicht für die Thermolyse zweier anderer Diaminoazidoborane zu, nämlich von Azidodi-1-pyrrolidinyboran (**1c**) und 2-Azido-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**1d**), deren Gasphasenzerfall durch die nicht-stöchiometrischen Gleichungen (5) und (6) wiedergegeben wird.



Die Konstitution des farblosen flüssigen **5c** und des farblosen kristallinen **6d** ergab sich mit den üblichen Methoden. **6d** bildet sich aus **1d** und wasserfreiem  $\text{HN}_3$  auch direkt. Es ist unsicher, ob das eine Proton in **6d** an eines der Azid-N- oder eines der Ring-N-Atome gebunden ist. Die gefundene Äquivalenz der beiden Ring- $\text{CH}_2$ -Gruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum könnte im letzteren Falle der Beweglichkeit des Protons zwischen beiden basischen Ring-Atomen zuzuschreiben sein, und die beiden beobachteten IR-Banden bei  $2130$  und  $2020 \text{ cm}^{-1}$  könnten einerseits die  $\nu(\text{N}=\text{N})$ -Bande der  $-\text{B}-\text{NH}-\text{N}_2$ - bzw. die  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bande der  $-\text{B}-\text{N}_3$ -Gruppierung, andererseits aber auch die  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Gegen- bzw. Gleichtaktschwingung der  $>\text{B}(\text{N}_3)_2$ -Gruppierung darstellen.

### Photolyse der Diaminoazidoborane **1a** und **1b**

Die Azidoborane **1a** und **b** wurden bei Raumtemperatur in Cyclohexan so lange mit einer Quecksilberniederdrucklampe (254 nm) bestrahlt, bis die äquimolare Menge an  $\text{N}_2$  entstanden war. Neben harzigen, nicht-flüchtigen Stoffen entstanden aus **1a** in 36proz. Ausbeute **7a** und aus **1b** in 62proz. Ausbeute **8b** nach Gl. (8) bzw. (9).

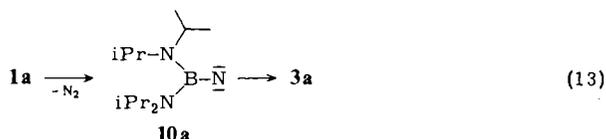


Die für **7a** bzw. **8b** angegebenen Konstitutionen stimmen mit einer Charakterisierung durch die üblichen spektroskopischen Methoden überein; ohne Aussagekraft ist das komplexe  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8b**. Zur Sicherung der Konstitution erwies sich der solvolytische Abbau mit Isopropylalkohol nach Gl. (9) bzw. (10) als nützlich.



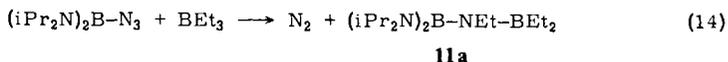
Dem aus **1b** gebildeten **9b** steht die Retro-En-Reaktion wegen der Starrheit des Piperidin-Gerüsts nicht offen, dafür kann die BN-Mehrfachbindung von einer der aktiven Methyl-Gruppen unter Bildung von **4b** intramolekular alkylohydriert werden [Gl. (12a)]. Eine hiermit vergleichbare 1,2-Alkylohydrierung hatten wir unlängst bei der Stabilisierung des Borimids **9e** zum bicyclischen System **4e** gefunden<sup>3)</sup> [Gl. (12b)].

Das Produkt **3a** muß aus einem Nitren **10a** durch 1,1-Alkylohydrierung des Nitren-N-Atoms entstanden sein [Gl. (13)].

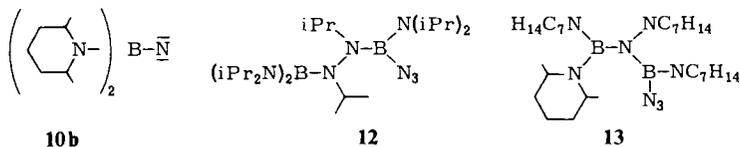


Wir können nicht entscheiden, ob die thermische Abspaltung von  $N_2$  aus **1a** nach zwei konkurrierenden Mechanismen verläuft, die in je einem Schritt zu **9a** und **10a** führen, oder ob alles **1a** zunächst in **10a** zerfällt, bei dessen Weiterreaktion die Umlagerung zu **9a** mit der Alkylohydrierung zu **3a** konkurriert.

Die Photolyse von **1a** verläuft über das Nitren **10a**. Führt man nämlich diese Photolyse in Cyclohexan in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an Triethylboran durch, so gewinnt man anstelle von **7a** in 78proz. Ausbeute das Diborylamin **11a** [Gl. (14)]. Da die Geschwindigkeit der  $N_2$ -Abspaltung nach Gl. (7) und (14) dieselbe ist, muß beiden Reaktionen dieselbe Zwischenstufe zugrunde liegen, nämlich **10a**, das von  $BEt_3$  1,1-ethyloboriert wird.



Für die Photolysereaktionen (7) und (8) ist im Gegensatz zu den Thermolysereaktionen (2) und (3) charakteristisch, daß die Produkte – soweit sie identifizierbar waren – aus zwei Edukt-Einheiten aufgebaut sind. Wir vermuten, daß durch Photolyse aus **1a, b** zunächst die Nitrene **10a** bzw. **b** gebildet werden. Dann wird **10a** von weiterem **1a** zu **12** 1,1-aminopropyliert bzw. **10b** von **1b** zu **13** 1,1-aminoboriert.



Aus **12** bzw. **13** entsteht im weiteren Photolyseverlauf unter  $N_2$ -Abspaltung jeweils erneut ein entsprechendes Nitren, das von der benachbarten Isopropylgruppe unter Bildung von **7a** 1,1-hydriert bzw. das von der benachbarten Piperidino-Gruppe unter Bildung von **8b** 1,1-alkylohydriert wird.

## Experimenteller Teil

C, H und N wurden durch mikroanalytische Verbrennung bestimmt. – NMR-Spektren: In  $C_6D_6$  (wenn nicht anders angegeben) bei üblicher Standardisierung, Jeol JNM-C-60HL ( $^1H$ ) bzw. JNM-PS-100 ( $^{11}B$  und  $^{13}C$ ). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV).

*Kristall- und Molekülstruktur von 2a und 4b'\**: Automatisches Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4,  $Ag-K_{\alpha}$ -Strahlung im Bereich  $\Theta \leq 30^\circ$ , Auswertung von Reflexen mit  $I \geq 3 \sigma(I)$ , Rechnungen mit dem "Structure Determination Package" von Enraf-Nonius. Weitere Daten siehe bei **2a** und **4b'**.

Chlorbis(diisopropylamino)boran<sup>4)</sup>, 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin<sup>5)</sup>, Acetonisopropylhydrazon<sup>6)</sup>, 1-Amino-2,6-dimethylpiperidin<sup>7)</sup> und Hydrogenazid<sup>8)</sup> wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

*Azidobis(diisopropylamino)boran (1a)*: 12.8 g (51.9 mmol) Chlorbis(diisopropylamino)boran wurden analog zu einer Literaturvorschrift<sup>2)</sup> mit  $LiN_3$  in Toluol azidiert. Bei Sdp.  $62^\circ C/0.001$  Torr wurden 12.2 g (93%) **1a** erhalten. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 1.18$  (d,  $J = 6.75$  Hz; 6H,  $CH_3$ ), 3.48 (sept,  $J = 6.75$  Hz; 1H,  $CHMe_2$ ). –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 29.0$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 23.5$  (q;  $CH_3$ ), 46.6 (d;  $CHMe_2$ ). – MS:  $m/e = 253$  (31%,  $M^+$ ), 238 (100, M – Me), 210 (84, M – Pr), 153 (30, M –  $NPr_2$ ) u. a.

$C_{12}H_{28}BN_5$  (253.2) Ber. C 56.92 H 11.15 N 27.66 Gef. C 57.03 H 11.00 N 28.19

*Azidobis(2,6-dimethylpiperidino)boran (1b)*: Zunächst wurden aus 51.8 g (0.442 mol)  $BCl_3$  und 200.2 g (1.768 mol) 2,6-Dimethylpiperidin in Analogie zu einer Literaturvorschrift<sup>4)</sup> 46.7 g (39%) Chlorbis(2,6-dimethylpiperidino)boran, Sdp.  $95^\circ C/0.001$  Torr, gewonnen.

$C_{14}H_{28}BClN_2$  (270.7) Ber. C 62.13 H 10.43 Cl 13.10 N 10.35  
Gef. C 62.26 H 10.50 Cl 13.10 N 10.22

Analog zu **1a** entstanden aus 14.1 g (52.1 mmol) dieses Chlorborans 13.3 g (92%) **1b**, Sdp.  $94^\circ C/50.02$  Torr. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.18$  (d,  $J = 6.75$  Hz; 12H,  $CH_3$ ), 1.40 (mc; 12H,  $CH_2$ ), 3.38 (mc; 4H, CH). –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 33.9$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 20.0$  (t; C-4), 22.9 (q;  $CH_3$ ), 33.9 (t; C-3, -5), 50.0 (d; C-2, -6). – MS:  $m/e = 277$  (37.5%,  $M^+$ ), 262 (100, M – Me) u. a.

$C_{14}H_{28}BN_5$  (277.2) Ber. C 60.66 H 10.18 N 25.26 Gef. C 60.12 H 10.25 N 26.07

*Azidodi-1-pyrrolidinyboran (1c)*: Aus 56.2 g (0.480 mol)  $BCl_3$  und 212 g (0.960 mol) Tri-1-pyrrolidinyboran entstanden analog zu einer Literaturvorschrift<sup>9)</sup> 220 g (82%) Chlordi-1-pyrrolidinyboran, Sdp.  $80^\circ C/0.001$  Torr.

$C_8H_{16}BClN_2$  (186.5) Ber. C 51.52 H 8.65 Cl 19.01 N 15.02  
Gef. C 51.90 H 8.66 Cl 19.57 N 14.54

Analog zu **1a** wurden aus 12.2 g (65.4 mmol) dieses Chlorborans 11.2 g (89%) **1c**, Sdp.  $91^\circ C/0.001$  Torr, gewonnen. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.76$  (mc; 4H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 3.35 (mc; 4H,  $\alpha$ - $CH_2$ ). –  $^{11}B$ -NMR (in  $CDCl_3$ ):  $\delta = 21.5$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 27.0$  (d;  $\beta$ -C), 48.2 (d;  $\alpha$ -C). – MS:  $m/e = 193$  (100%,  $M^+$ ), 151 (42.5, M –  $N_3$ ), 123 (30, M –  $C_4H_8N$ ) u. a.

$C_8H_{16}BN_5$  (193.1) Ber. C 49.77 H 8.35 N 36.28 Gef. C 49.32 H 8.57 N 36.12

*2-Azido-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (1d)*: Aus 10.3 g (77.8 mmol) des entsprechenden Chlorborans wurden analog zu **1a** 8.5 g (79%) **1d**, Sdp.  $55^\circ C/8$  Torr, dargestellt. –  $^1H$ -NMR:

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50043, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\delta = 2.49$  (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (s; 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 23.3$ . – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 32.8$  (q; CH<sub>3</sub>), 51.0 (t; CH<sub>2</sub>). – MS:  $m/e = 139$  (92%, M<sup>+</sup>), 138 (100, M – H), 69.5 (17, M<sup>2+</sup>) u. a.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>BN<sub>3</sub> (139.0) Ber. C 34.57 H 7.25 N 50.40 Gef. C 35.44 H 8.20 N 49.10

**Thermolyse von 1a:** 9.30 g (36.7 mmol) **1a** wurden im Verlauf von 6 h durch ein auf 450°C geheiztes Rohr bekannter Bauart<sup>3)</sup> geleitet. Der Druck im Rohr lag bei ca. 0.5 Torr. Eine am Ausstoß der Vakuumpumpe installierte Töplerpumpe gestattete die Bestimmung des entstandenen N<sub>2</sub>: 953 ml (116%). In einer Kühlfalle vor der Vakuumpumpe sammelten sich bei –190°C 0.80 g (19.0 mmol, 52%) Propen, das anhand seiner bekannten <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren identifiziert wurde. In einer Kühlfalle am Ende des Thermolyserohrs kondensierte bei –78°C als Hauptprodukt ein Gemisch von **2a** und **3a**. Bei Sdp. 40°C/0.3 Torr ließen sich 1.30 g (16%) **3a** abdestillieren, während das farblos kristalline **2a** durch Sublimation bei 30°C/0.001 Torr, 3.40 g (51%), Schmp. 55°C, erhalten wurde.

**Aceton-[(diisopropylamino)boryl]hydrazon (2a):** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.12$  (d,  $J = 6.9$  Hz; 12H, CH<sub>3</sub> von N(iPr)<sub>2</sub>), 1.28 (s; 3H, CH<sub>3</sub> I von N=CMe<sub>2</sub>), 1.81 (s; 3H, CH<sub>3</sub> II von N=CMe<sub>2</sub>), 3.47 (mc; 2H, CH von iPr), 6.25 (breit, 1H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 27.6$  (d,  $J(\text{BH}) = 137$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 13.7$  (q; CH<sub>3</sub> I von N=CMe<sub>2</sub>), 23.7 (q; CH<sub>3</sub> II von N=CMe<sub>2</sub>), 25.2 (q; CH<sub>3</sub> von iPr), 46.7 (d; CH von iPr), 142.5 (s; N=CMe<sub>2</sub>). – IR (Kap.): 3310 (NH), 2520 (BH), 1625 cm<sup>-1</sup> (C=N). – MS:  $m/e = 183$  (18%, M<sup>+</sup>), 168 (21, M – Me), 140 (5, M – iPr), 126 (20, M – Me – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 83 (100, M – N(iPr)<sub>2</sub>) u. a. – Kristall- und Molekülstruktur: Durch Sublimation erhält man **2a** in Form feiner, bis zu 5 mm langer Nadeln; ein ca. 0.5 mm langes Bruchstück gelangte zur Messung; Gitterkonstanten der monoklinen Zelle  $a = 917.1$  (3),  $b = 1723.1$  (6),  $c = 849.3$  (6) pm,  $\beta = 103.19$  (4)°,  $V = 1.307 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ; Ausnutzung von 848 unabhängigen Reflexen; unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren wurde ein ungewichteter  $R$ -Wert von 0.110 erzielt, der wiedergibt, daß die Meßtemperatur nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes von **2a** liegt; Lageparameter, Abstände und Winkel s. Tab. 1.

C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>BN<sub>3</sub> (183.1) Ber. C 59.04 H 12.11 N 22.95 Gef. C 58.98 H 12.15 N 22.83

**2-(Diisopropylamino)-1-isopropyl-5-methyl-1,3,2-diazaborolidin (3a):** <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WH 270):  $\delta = 1.06$  (d,  $J = 6.8$  Hz; 6H, CH<sub>3</sub> von ringständigem iPr), 1.07 (d,  $J = 6.4$  Hz; 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, 7.1 Hz; 12H, CH<sub>3</sub> von N(iPr)<sub>2</sub>), 1.72 (breit; 1H, NH), 2.60 (mc; 1H, M-Teil eines ABMX<sub>3</sub>-Kopplungsmusters, das das CH<sub>2</sub>CHMe-Ringfragment repräsentiert), 3.2–3.4 (4H: 2H für den AB-Teil des ABMX<sub>3</sub>-Musters und 2H für CH von N(iPr)<sub>2</sub>), 3.58 (sept,  $J = 6.8$  Hz; 1H, CH von ringständigem iPr). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 27.5$ . – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 22.6$ , 23.6, 23.9, 24.4, 24.7 und 25.5 (6 q für 7 CH<sub>3</sub>-Gruppen; die CH<sub>3</sub>-Gruppen am ringständigen iPr sind äquivalent); 45.6, 45.8 und 46.0 (3 d von iPr); 48.9 (d; C-5); 51.2 (t; C-4); zur Zuordnung der Ring-Atom-Signale nutzt der Vergleich mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten von H<sub>2</sub>N–CHMe–CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>:  $\delta = 21.7$  (q), 49.9 (d), 51.4 (t). – IR (Kap.): 3500 cm<sup>-1</sup> (NH). – MS:  $m/e = 225$  (33%, M<sup>+</sup>), 210 (100, M – Me), 168 (31, M – Me – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) u. a.

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>BN<sub>3</sub> (225.2) Ber. C 64.01 H 12.53 N 18.66 Gef. C 64.64 H 13.23 N 18.90

**Thermolyse von 1b:** 8.50 g (31.4 mmol) **1b** wurden analog zu **1a** in 8 h bei 485°C zersetzt. Es entstanden 764 ml (109%) N<sub>2</sub>. Weiterhin wurden durch Destillation bei Sdp. 83°C/0.005 Torr 2.05 g (26%) 8-(2,6-Dimethylpiperidino)-2-methyl-1,9-diaza-8-borabicyclo[4.3.0]nonan (**4b**) in wenig analysenreiner Form gewonnen. – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 30.4$ . – <sup>13</sup>C-NMR für den Bicyclononan-Molekülteil von **4b** (Zuordnung durch Vergleich mit **4b'**, s. u.):  $\delta = 20.9$  (q; CH<sub>3</sub>), 25.5 (t; C-4), 33.0 und 34.5 (t; C-3 bzw. C-5). 63.4 und 67.6 (d; C-2 bzw. C-6); das C-7-Signal ist wegen des benachbarten B-Atoms nicht beobachtbar. – <sup>13</sup>C-NMR für den Piperidinoliganden von **4b** (Zuordnung durch Vergleich mit **1b**, s. o.):  $\delta = 14.6$  (t; C-4'), 23.9 und 24.2 (q; 2'-CH<sub>3</sub> bzw. 6'-

CH<sub>3</sub>), 31.5 und 31.6 (t; C-3' bzw. C-5'), 48.0 und 48.6 (d; C-2' bzw. C-6'). – MS:  $m/e = 249$  (40%, M<sup>+</sup>), 234 (100, M – Me) u. a.

Tab. 1. Lageparameter  $x, y, z$  der Atome X (in Vielfachen der Achsenlängen), Abstände X – Y (in pm) und Winkel X – Y – Z (in Grad) für die Kristall- und Molekülstruktur von **2a** (in Klammern die Standardabweichung für die letzte Ziffer; zur Numerierung s. Abb. 1)

X	x	y	z	X-Y	
B	-0.124 (2)	0.3314 (9)	0.474 (2)	B-N2	138.5 (7)
N1	0.062 (1)	0.2390 (6)	0.452 (1)	B-N3	139.4 (7)
N2	-0.031 (1)	0.2702 (6)	0.536 (1)	N1-N2	134.9 (5)
N3	-0.230 (1)	0.3678 (5)	0.543 (1)	N1-C1	123.7 (6)
C1	0.143 (1)	0.1830 (8)	0.503 (1)	N3-C4	147.8 (6)
C2	0.149 (2)	0.1415 (8)	0.661 (2)	N3-C5	149.4 (6)
C3	0.243 (2)	0.1498 (9)	0.399 (2)	C1-C2	151.4 (7)
C4	-0.317 (1)	0.4360 (8)	0.469 (1)	C1-C3	152.2 (7)
C5	-0.263 (1)	0.3415 (8)	0.699 (1)	C4-C6	152.6 (8)
C6	-0.219 (2)	0.5066 (8)	0.458 (2)	C4-C7	147.9 (8)
C7	-0.413 (2)	0.417 (1)	0.308 (2)	C5-C8	150.8 (8)
C8	-0.232 (2)	0.4022 (9)	0.830 (2)	C5-C9	150.3 (9)
C9	-0.420 (2)	0.311 (1)	0.678 (2)		

X-Y-Z		X-Y-Z		X-Y-Z	
N2-B-N3	127.5 (5)	C4-N3-C5	114.9 (4)	N3-C4-C7	111.7 (6)
N2-N1-C1	121.9 (4)	N1-C1-C2	125.2 (5)	C6-C4-C7	110.7 (6)
B-N2-N1	120.6 (4)	N1-C1-C3	118.8 (5)	N3-C5-C8	113.8 (6)
B-N3-C4	122.5 (5)	C2-C1-C3	115.9 (5)	N3-C5-C9	112.6 (6)
B-N3-C5	122.6 (4)	N3-C4-C6	113.0 (5)	C8-C5-C9	109.8 (6)

[(1-Amino-6-methyl-2-piperidyl)methyl]diisopropoxyboran (**4b'**): Zum Zwecke der Sicherung seiner Konstitution wurden 191 mg (0.766 mmol) **4b** mit 92 mg (1.53 mmol) Isopropylalkohol versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde Piperidin i. Vak. abgetrieben und anhand seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums identifiziert. Das farblose **4b'** wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert, Schmp. 107 °C. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 17.5$ . – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.7$  (q; 6'-CH<sub>3</sub>), 24.5 (t; C-4'), 25.5 (q; CH<sub>3</sub> von iPr), 34.6 und 34.8 (t; C-3' bzw. C-5'), 63.4 und 67.5 (d; C-2' bzw. C-6'), 63.7 (d; CH von iPr). – MS:  $m/e = 256$  (34%, M<sup>+</sup>), 241 (29, M – Me), 196 (78, M – PrOH), 181 (100; M – Me – PrOH), 138 (50, M – 2 PrO), 113 (97, M – (PrO)<sub>2</sub>BCH<sub>2</sub>) u. a.

C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (256.2) Ber. C 60.95 H 11.41 N 10.93 Gef. C 60.01 H 11.40 N 11.40

8-(2,6-Dimethylpiperidino)-2-methyl-1,9-diaza-8-borabicyclo[4.3.0]nonan-Trifluorboran (**4b'**): Aus 200 mg (0.80 mmol) **4b** und 114 mg (0.80 mmol) Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub> in 3 ml Ether wurden nach Abziehen des Lösungsmittels und Umfällen aus Hexan 64 mg (25%) **4b'**, Zers.-P. 81 °C, gewonnen. – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 0.5$  (q,  $J(\text{BF}) = 15.3$  Hz; Borat-B), 35.0 (s; Boran-B). – IR (Kap.): 3430 cm<sup>-1</sup> (stark, NH). – MS:  $m/e = 298$  (6%, M – F), 249 (74, M – BF<sub>3</sub>), 234 (100, M – BF<sub>3</sub> – Me)

Tab. 2. Lageparameter  $x, y, z$  der Atome X (in Vielfachen der Achsenlängen), Abstände X – Y (in pm) und Winkel X – Y – Z (in Grad) für die Kristall- und Molekülstruktur von **4b'** (in Klammern die Standardabweichung für die letzte Ziffer; zur Numerierung s. Abb. 2)

X	x	y	z	X-Y	
B1	0.249 (1)	-0.008 (1)	0.1916 (9)	B1-N2	142 (1)
B2	0.945 (2)	0.781 (1)	0.050 (1)	B1-N3	140 (1)
N1	0.1144 (9)	0.1991 (6)	0.0731 (5)	B1-C6	157 (1)
N2	0.0906 (8)	0.0625 (6)	0.1471 (6)	B2-F1	137 (1)
N3	0.2499 (9)	0.8635 (7)	0.2733 (6)	B2-F2	137 (1)
F1	0.8407 (6)	0.8817 (5)	0.1006 (4)	B2-F3	138 (1)
F2	0.1343 (6)	0.7889 (5)	0.0207 (4)	B2-N1	166 (1)
F3	0.9042 (7)	0.6520 (5)	0.1207 (4)	N1-N2	143.6 (8)
C1	-0.002 (1)	0.3057 (8)	0.1362 (7)	N1-C1	152 (1)
C2	0.101 (1)	0.3308 (9)	0.2140 (8)	N1-C5	156 (1)
C3	0.285 (1)	0.3915 (9)	0.1446 (8)	N3-C8	147 (1)
C4	0.367 (1)	0.3482 (8)	0.0304 (8)	N3-C12	148 (1)
C5	0.331 (1)	0.2045 (9)	0.0417 (7)	C1-C2	152 (1)
C6	0.406 (1)	0.0891 (9)	0.1367 (7)	C1-C7	153 (1)
C7	-0.199 (1)	0.270 (1)	0.2087 (8)	C2-C3	153 (1)
C8	0.082 (1)	0.7919 (9)	0.3282 (7)	C3-C4	152 (1)
C9	0.135 (2)	0.639 (1)	0.3397 (9)	C4-C5	153 (1)
C10	0.292 (2)	0.573 (1)	0.402 (1)	C5-C6	154 (1)
C11	0.459 (2)	0.645 (1)	0.333 (1)	C8-C9	152 (1)
C12	0.419 (1)	0.803 (1)	0.3176 (8)	C8-C13	151 (1)
C13	-0.035 (1)	0.824 (1)	0.4424 (9)	C9-C10	153 (1)
C14	0.410 (1)	0.835 (1)	0.4356 (9)	C10-C11	149 (1)
				C11-C12	156 (1)
				C12-C14	158 (1)

X-Y-Z	X-Y-Z	X-Y-Z	X-Y-Z		
N2-B1-N3	123.5 (9)	N2-N1-C5	104.3 (6)	N1-C5-C6	106.4 (7)
N2-B1-C6	107.2 (8)	C1-N1-C5	112.6 (7)	C4-C5-C6	115.1 (8)
N3-B1-C6	129 (1)	B1-N2-N1	114.0 (7)	B1-C6-C5	103.6 (7)
F1-B2-F2	111 (1)	B1-N3-C8	122.8 (8)	N3-C8-C9	110.8 (9)
F1-B2-F3	111 (1)	B1-N3-C12	118.7 (9)	N3-C8-C13	112.9 (9)
F2-B2-F3	115 (1)	C8-N3-C12	118.0 (7)	C9-C8-C13	113.3 (8)
F1-B2-N1	108.0 (8)	N1-C1-C2	110.0 (8)	C8-C9-C10	114 (1)
F2-B2-N1	108.0 (9)	N1-C2-C7	113.5 (8)	C9-C10-C11	107.2 (9)
F3-B2-N1	105.9 (9)	C2-C1-C7	110.1 (8)	C10-C11-C12	114 (1)
B2-N1-N2	109.0 (7)	C1-C2-C3	113.4 (8)	N3-C12-C11	111 (1)
B2-N1-C1	110.7 (7)	C2-C3-C4	110.1 (8)	N3-C12-C14	113.8 (9)
B2-N1-C5	108.6 (7)	C3-C4-C5	113.5 (8)	C11-C12-C14	110 (1)
N2-N1-C1	111.6 (7)	N1-C5-C4	110.1 (7)		

u. a. – Kristall- und Molekülstruktur: Aus Hexan kristallisierten Büschel von maximal 2 mm langen Nadeln, unter denen eine von ca. 0.5 mm Länge zur Messung ausgelesen wurde; Gitterkonstanten der triklinen Zelle  $a = 751.8 (4)$ ,  $b = 1037.2 (4)$ ,  $c = 1236.2 (9)$  pm,  $\alpha = 71.49 (5)^\circ$ ,  $\beta = 71.96 (5)^\circ$ ,  $\gamma = 77.48 (4)^\circ$ ,  $V = 8.64 \cdot 10^8$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ; Ausnutzung von 696 unabhängigen Reflexen; ungewichteter  $R$ -Wert unter Berücksichtigung der anisotropen Temperaturfaktoren 0.050; Lageparameter, Abstände und Winkel s. Tab. 2.

$C_{14}H_{28}B_2F_3N_3$  (317.0) Ber. C 53.04 H 8.90 N 13.25 Gef. C 52.31 H 8.84 N 13.75

*Thermolyse von 1c*: 11.0 g (57 mmol) **1c** wurden analog zu **1a** in 6 h bei 540 °C zersetzt. Es entstanden 1.72 l (135%) N<sub>2</sub>. In einer auf –190 °C gekühlten Vorlage sammelten sich 0.25 l (11 mmol) Ethylen. Die destillative Aufarbeitung erbrachte zunächst bei Sdp. 25 °C/1 Torr 0.80 g (10%) Pyrrolidin und bei Sdp. 54 °C/0.005 Torr 1.6 g (14.5%) *Di-1-pyrrolidinyl(vinylamino)boran (5c)*. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz):  $\delta = 1.5$  (mc; 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.2 (mc; 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.28 – 6.39 (3 H, CH = CH<sub>2</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 28.4$ . – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 26.9$  (t;  $\beta$ -C), 49.3 (t;  $\alpha$ -C), 82.6 (d; CH = CH<sub>2</sub>), 125.2 (t; CH = CH<sub>2</sub>).

$C_{10}H_{20}BN_3$  (193.1) Ber. C 62.20 H 10.44 Gef. C 62.40 H 10.43

*Thermolyse von 1d*: Ebenso wurden aus 2.40 g (17.3 mmol) **1d** bei 500 °C in 4 h 40.0 ml (1.78 mmol, 10%) N<sub>2</sub> erhalten. Das flüssige Hauptprodukt bestand vorwiegend aus unzersetztem **1d**, von dem durch Destillation 1.81 g (75%) isoliert wurden. Aus dem rohen Hauptprodukt kristallisierte bei 20 °C *Hydrogenazid-2-Azido-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (6d)*, nach Filtrieren und Waschen mit Pentan 0.20 g (6.5%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.58$  (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (s; 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.41 (s; 1 H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.0$ . – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 33.5$  (q; CH<sub>3</sub>), 49.0 (t; CH<sub>2</sub>). – MS:  $m/e = 139$  (100%, M – HN<sub>3</sub>), 69.5 [16, (M – HN<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 43 (99, HN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 42 (71, N<sub>3</sub><sup>+</sup>) u. a.

$C_4H_{11}BN_8$  (182.0) Ber. C 26.40 H 6.09 N 61.57 Gef. C 26.65 H 6.20 N 59.41

**6d** entstand auch aus 3.20 g (23.0 mmol) **1d** in 10 ml Ether und einer Lösung von HN<sub>3</sub> in Ether; nach Abkondensieren von Ether und überschüssigem HN<sub>3</sub> i. Vak. hinterblieben 3.39 g (81%) flüssiges **6d**, das langsam kristallisierte.

*Photolyse von 1a*: Ein Photoreaktor mit Flüssigkeitsumwälzung (Normag, Typ 9316) wurde mit 18.8 g (74.2 mmol) **1a** in 300 ml Cyclohexan beschickt. Belichtet wurde 119 h bei 18 °C mit einer Quecksilberniederdrucklampe (254 nm; Hanau Quarzlampen GmbH, Typ TNN 15/32). Es entstanden 1.650 l (99%) N<sub>2</sub>. Bei Sdp. 120 – 140 °C/0.001 Torr wurden 6.0 g (36%) *1-[Amino(diisopropylamino)boryl]-2-[bis(diisopropylamino)boryl]-2-isopropenyl-1-isopropylhydrazin (7a)* als gelbes Öl erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, 100 °C):  $\delta = 1.23$  (d,  $J = 6.6$  Hz; 42 H, CH<sub>3</sub> von iPr), 1.80 (mc; 3 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 3.69 (mc; 7 H, CH von iPr), 3.95 (mc; 1 H aus CH<sub>2</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 4.27 (mc; 1 H aus CH<sub>2</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>); Zuordnung der drei Isopropenyl-Signale durch Doppelresonanz. – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 27.5$ . – <sup>13</sup>C-NMR (100 °C):  $\delta = 20.6$  (q; CH<sub>3</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 24.9 (q; CH<sub>3</sub> von iPr), 45.3 (d; CH von iPr I), 46.9 (d; CH von iPr II), 50.6 (d; CH von iPr III), 89.6 (t; CH<sub>2</sub> von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 151.8 (s; C-2 von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). – MS:  $m/e = 450$  (8%, M<sup>+</sup>), 350 (20, M – iPr<sub>2</sub>N), 308 (85, M – iPr<sub>2</sub>N – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 225 (59, (iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BN<sup>+</sup>), 211 (100, (iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sup>+</sup>) u. a.

$C_{24}H_{56}B_2N_6$  (450.4) Ber. C 64.01 H 12.53 N 18.66 Gef. C 63.72 H 12.93 N 18.48

*Spaltung von 7a durch Isopropylalkohol*: 105.5 mg (0.23 mmol) **7a** wurden mit 76.2 mg (1.27 mmol) iPrOH umgesetzt. NH<sub>3</sub> wurde im N<sub>2</sub>-Strom ausgetrieben, in HCl-Lösung aufgefangen und acidimetrisch bestimmt: 0.16 mmol (70%). B(OiPr)<sub>3</sub>, iPr<sub>2</sub>NH und iPrHN – N = CMe<sub>2</sub> konnten an einer mit Didecylphthalat beschickten Säule (3.6 m, Benton 34) gaschromatographisch (Perkin Elmer 3920) getrennt und anhand authentischer Proben identifiziert werden. – Das Hydrazon konnte im Falle der analog durchgeführten methanolytischen Spaltung von **7a** bei Sdp. 133 °C

auch destillativ isoliert und identifiziert werden, z. B.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  (d;  $J = 6.2$  Hz; 6H,  $\text{CH}_3$  von iPr), 1.73 (s; 3H,  $\text{CH}_3$  I von  $\text{N}=\text{CMe}_2$ ), 1.91 (s; 3H,  $\text{CH}_3$  II von  $\text{N}=\text{CMe}_2$ ), 3.38 (sept,  $J = 6.2$  Hz; 1H, CH von iPr), 4.18 (breit; 1H, NH).

**Photolyse von 1a in Gegenwart von Triethylboran:** 10.5 g (41.5 mmol) **1a** und 12.0 g (123 mmol)  $\text{BEt}_3$  wurden 140 h in 300 ml Cyclohexan bei  $18^\circ\text{C}$  photolysiert. Es entstanden 913 ml (98%)  $\text{N}_2$ . Bei Sdp.  $92-95^\circ\text{C}/0.002$  Torr wurden 10.4 g (77.5%) *N*-[Bis(diisopropylamino)-boryl]-*N*-(diethylboryl)ethylamin (**11a**) erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.06-1.20$  [37H, Et von  $\text{BEt}_2$  ( $\rightarrow 10$ H),  $\text{CH}_3$  von  $\text{NEt}$  ( $\rightarrow 3$ H),  $\text{CH}_3$  von iPr ( $\rightarrow 24$ H)], 3.16 (q,  $J = 7.2$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$  von  $\text{NEt}$ ), 3.71 (sept,  $J = 7.2$  Hz; 4H, CH von iPr). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 32.6$  [(iPr $_2$ N) $_2$ B], 51.8 (Et $_2$ B). – MS:  $m/e = 323$  (11%,  $\text{M}^+$ ), 294 (100,  $\text{M} - \text{Et}$ ), 223 (99,  $\text{M} - \text{iPr}_2\text{N}$ ) u. a.

$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{N}_3$  (323.2) Ber. C 66.90 H 13.41 N 13.06 Gef. C 67.50 H 13.42 N 13.19

**Photolyse von 1b:** 10.7 g (38.6 mmol) **1b** in 300 ml Cyclohexan wurden bei  $18^\circ\text{C}$  in 121 h zersetzt. Neben 920 ml (106%)  $\text{N}_2$  entstanden 6.0 g (62%) 2,3,4-Tris(2,6-dimethylpiperidino)-1,3,4,6,7,8,9,9a-octahydro-6,9a-dimethyl-2H-pyridol[1,2-*e*][1,3,5,2,4]triazadiborin (**8b**), Sdp.  $150-160^\circ\text{C}/0.001$  Torr. –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 24.3$ . – MS:  $m/e = 498$  (1.4%,  $\text{M}^+$ ), 249 (81,  $\text{Pip}_2\text{BN}^+$ ), 235 (100,  $\text{Pip}_2\text{B}^+$ ) u. a.

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{N}_6$  (498.4) Ber. C 67.48 H 11.33 N 16.86 Gef. C 66.25 H 10.92 N 17.30

**Spaltung von 8b mit Isopropylalkohol:** 1.00 g (2.01 mmol) **8b** wurden mit 0.70 g (11.7 mmol) iPrOH alkoholysiert, das Produktgemisch wurde gaschromatographisch getrennt, und drei Komponenten wurden massenspektrometrisch identifiziert (GC/MS-Kopplung mit GC-Teil von Varian, 2700, und MS-Teil von Varian, MAT CH 7). 2,6-Dimethylpiperidin:  $m/e = 113$  (10.5%,  $\text{M}^+$ ), 98 (100,  $\text{M} - \text{Me}$ ), 70 (28,  $\text{M} - \text{HN}=\text{CHMe}$ ) u. a. – 1-Amino-2,6-dimethylpiperidin:  $m/e = 128$  (19%,  $\text{M}^+$ ), 113 (100,  $\text{M} - \text{Me}$ ), 42 (51,  $\text{HN}=\text{CMe}^+$ ) u. a. – 2,3,4,5-Tetrahydro-2,6-dimethylpyridin:  $m/e = 111$  (27%,  $\text{M}^+$ ), 96 (9,  $\text{M} - \text{Me}$ ), 42 (100,  $\text{HN}=\text{CMe}^+$ ) u. a. – Die beiden Piperidinbasen wurden auch durch Vergleich ihrer GC-Retentionszeiten mit denen unabhängig bereiteter Proben identifiziert. – Für die Lage der Doppelbindung im Tetrahydropyridin ist die starke IR-Bande bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ) aufschlußreich, die im Alkoholysegemisch vermessen wurde und die sich verstärkte, wenn die Tetrahydropyridin-Komponente durch einen destillativen Trennversuch angereichert wurde. –  $\text{NH}_3$  wurde aus der Alkoholysemischung in Freiheit gesetzt und als Gas IR-spektrometrisch identifiziert.

1) P. I. Paetzold, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 437 (1967).

2) P. I. Paetzold und G. Maier, Chem. Ber. **103**, 281 (1970).

3) P. Paetzold, A. Richter, Th. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).

4) D. W. Aubrey, M. F. Lappert und M. K. Majumdar, J. Chem. Soc. **1962**, 4088.

5) A. Meller und H. Marecek, Monatsh. Chem. **98**, 2336 (1967).

6) H. L. Lochte, W. A. Noyes und J. R. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2558 (1922).

7) H. Zimmer, L. F. Audrieth, M. Zimmer und R. A. Rowe, J. Am. Chem. Soc. **77**, 790 (1955).

8) G. Bauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 425, Ferdinand Enke, Stuttgart 1960.

9) H. Nöth und S. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).