

## Über weitere monomere Borimide und ihre Reaktionen

Peter Paetzold\* und Christoph von Plotho

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

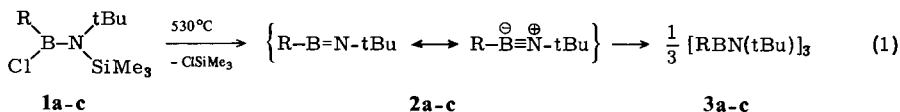
Eingegangen am 28. Dezember 1981

Aus den Aminoboranen  $\text{Cl}-(\text{R})\text{B}-[\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3]$  (**1a–c**) erhält man bei  $530^\circ\text{C}$  im heißen Rohr unter Abspaltung von  $\text{ClSiMe}_3$  die bei  $-80^\circ\text{C}$  lagerfähigen Borimide  $\text{RB}=\text{N}(\text{tBu})$  (**2a–c**), die man durch Erhitzen vollständig in die Borazine  $[\text{RBN}(\text{tBu})]_3$  (**3a–c**) überführen kann. Die  $^{11}\text{B}$ -Valenzschwingung bei  $2010-2020\text{ cm}^{-1}$  spricht für einen beträchtlichen BN-Dreifachbindungsanteil in **2**. Die Borimide lassen sich mit  $\text{BR}'_3$  zu den Diborylaminen **4a–d** alkyloborieren, mit  $\text{PhN}_3$  geben sie eine Cyclisierung zu den Tetraborolinen **5a–c**, und mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  werden sie nebeneinander zu den Tetraborolinen **6a–c** cyclisiert und zu den Azidoaminoboranen **7a–c** azidosiliert.

### New Monomeric Boron Imides and Their Reactions

Boron imides  $\text{RB}=\text{N}(\text{tBu})$  (**2a–c**), storable at  $-80^\circ\text{C}$ , are formed at  $530^\circ\text{C}$  by elimination of  $\text{ClSiMe}_3$  from aminoboranes  $\text{Cl}-(\text{R})\text{B}-[\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3]$  (**1a–c**). The boron imides can be completely trimerized to the borazines  $[\text{RBN}(\text{tBu})]_3$  (**3a–c**). A considerable BN triple bond character in **2** follows from the  $^{11}\text{B}$  vibrations at  $2010-2020\text{ cm}^{-1}$ . Boron imides are alkyloborated to the diborylamines **4a–d** by  $\text{BR}'_3$ . They undergo a cyclisation to the tetraborolines **5a–c** with  $\text{PhN}_3$ . With  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , the cyclisation to the tetraborolines **6a–c** concurs with the azidosilation giving the azidoaminoboranes **7a–c**.

Unlängst haben wir über die Bildung, Struktur und Reaktivität von (Pentafluorphenyl)bor-*tert*-butylimid (**2d**) als dem ersten in Substanz gefaßten monomeren Borimid berichtet<sup>1)</sup>. Auf demselben Wege bilden sich, wie wir jetzt fanden, gemäß Gl. (1) die monomeren Alkylbor-*tert*-butylimide **2a–c** als farblose Flüssigkeiten, die bei  $-80^\circ\text{C}$  lagerfähig sind und sich bei Raumtemperatur mehr oder weniger langsam zu den Borazinen **3a–c** trimerisieren. Das Produkt  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  läßt sich im Hochvak. bei  $-45^\circ\text{C}$  abkondensieren.



**1a–3a:** R = Et  
**b:** R = Pr  
**c:** R = Bu  
**(2d:** R =  $\text{C}_6\text{F}_5$ )

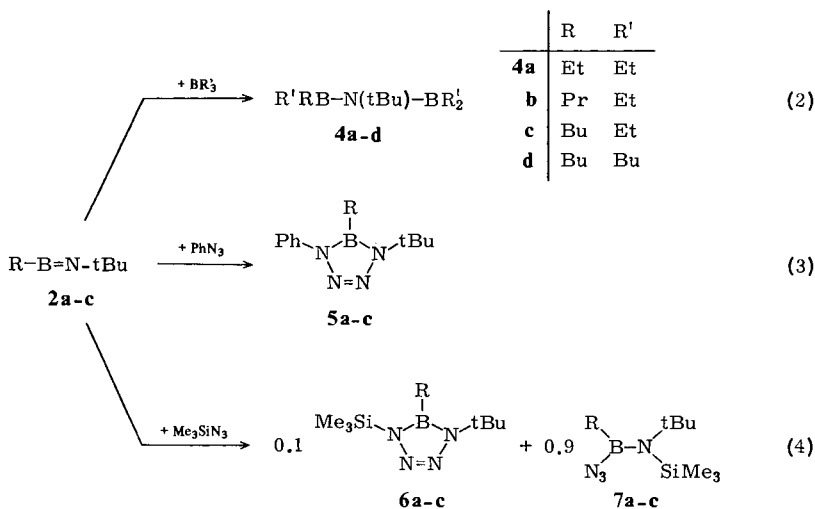
Bemerkenswert für **2a–c** ist die hochfrequente Lage der breiten  $^{11}\text{BN}$ -Valenzschwingung und ihrer von der  $^{10}\text{BN}$ -Valenzschwingung verursachten kurzweiligen Schulter, die – wie früher schon beim analogen **2d** – für einen starken BN-Dreifachbindungsanteil gemäß der Grenzformel  $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{B}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{tBu}$  spricht (Tab. 1). Das Gewicht dieser Grenzformel zeigen auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen an; der B-Kern ist in **2a–c** offenbar ähnlich stark abgeschirmt wie in Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor<sup>2)</sup>.

Tab.: Charakteristische IR- ( $\text{cm}^{-1}$ ) und NMR-Daten (ppm) für die Boramide **1a–c** und Borimide **2a–c**

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>
$\nu(^{11}\text{BN})$	a)	a)	a)	2010	2018	2020
$\nu(^{10}\text{BN})$	a)	a)	a)	2080	2072	2068
$\delta(^1\text{H}, \text{tBu})$	1.44	1.43	1.41	1.16	1.14	1.16
$\delta(^{11}\text{B})$	49.8	49.2	48.7	3.3	2.9	2.3
$\delta(^{13}\text{C}, \text{Me von tBu})$	33.0	33.2	33.1	33.6	34.2	33.5
$\delta(^{13}\text{C}, \text{N–C})$	56.0	56.1	56.1	47.3	47.9	47.1
$\delta(^{14}\text{N})$	256	256	256	251	250	250

a) Die BN-Valenzschwingungen liegen erfahrungsgemäß im Frequenzbereich von Deformationschwingungen der Alkylgruppen und können hier nicht ohne weiteres zugeordnet werden.

Die Trimerisierung von **2a–c** durch Stehenlassen bei Raumtemperatur verläuft nicht ganz einheitlich. Vielmehr scheinen sich daneben noch in kleiner Menge andere Oligomere derselben Zusammensetzung wie die trimeren Borazine zu bilden, möglicherweise die Dimeren von **2a–c** [ $\text{RBN}(\text{tBu})_2$ ], evtl. auch die Tetrameren [ $\text{RBN}(\text{tBu})_4$ ]; dies deuten die NMR-Spektren der Produkte an. Einheitliche Borazine **3a** und **b** erhält man jedoch, wenn man kalte Lösungen von **2a** bzw. **b** in heiße Lösungsmittel gibt.



**5, 6, 7:** **a:** R = Et; **b:** R = Pr; **c:** R = Bu

Die Reaktivität ist bei allen durchgeführten Reaktionen deutlich von der Größe der Bor-Liganden R abhängig, und zwar in der Reihenfolge  $2a > 2b > 2c$ . Beispielsweise geht bei der Aufnahme der IR-Spektren der ohne Lösungsmittel kapillar verteilten Borimide bei Raumtemp. die Intensität der charakteristischen  $^{11}\text{B-N}$ -Valenzschwingungsbande in folgender Zeit auf die Hälfte zurück: 5 ( $2a$ ), 10 ( $2b$ ) bzw. 20 min ( $2c$ ).

Eine besonders charakteristische Reaktion für Borimide scheint ihre Alkyloborierung zu den Alkylbis(dialkylboryl)aminen  $4a-d$  gemäß Gl. (2) zu sein. Dies hatten wir schon für jene Borimide gefunden, die aus Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]boran  $R_2B-N[SiMe_3]OSiMe_3$  durch thermische Abspaltung von  $(Me_3Si)_2O$  in flüssiger oder in der Gas-Phase gebildet werden, ohne daß wir sie isolieren konnten<sup>3)</sup>.

Mit Phenylazid reagieren  $2a-c$  nach Gl. (3) unter Cycloaddition zu den Tetrazaborolinen  $5a-c$ . Für Borimide, die als Zwischenprodukte vermutet werden, ist die Reaktion anhand vieler Beispiele bekannt<sup>4)</sup>.

Azidotrimethylsilan liefert mit  $2a-c$  die zu  $5a-c$  analogen 4-(Trimethylsilyl)tetrazaboroline  $6a-c$  nur in Ausbeuten von 8–11%, da die Azidosilierung der Borimide anscheinend schneller verläuft als die Cycloaddition [Gl. (4)]. Ein Gleichgewicht zwischen den Azidosilierungsprodukten  $7a-c$  und den hierzu isomeren Cycloaddukten  $6a-c$  scheint nicht zu bestehen, da sich die Zusammensetzung ihrer Gemische beim Erhitzen nicht ändert. Eine Trennung der Isomeren gelingt nicht, doch lassen sie sich im Gemisch genügend zuverlässig identifizieren.

Die relativ geringe Aktivität von Azidotrimethylsilan als 1,3-Dipol geht auch daraus hervor, daß die reaktiven und nicht isolierten Borimide  $RBNR$  mit einfachen, unverzweigten Resten R, wie sie etwa durch  $N_2$ -Abspaltung aus  $R_2BN_3$  gebildet werden, zwar bereitwillig mit  $PhN_3$  analog zu Gl. (3)<sup>5,6)</sup>, aber überhaupt nicht mit  $Me_3SiN_3$  reagieren, sondern statt dessen bevorzugt mit unumgesetztem  $R_2BN_3$ <sup>6)</sup>. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von  $Me_3SiN_3$  auf das vermutlich ziemlich langlebige Mesitylbormesitylimid  $MesB=NMe_3$ , das thermisch aus  $Me_3BN_3$  entsteht, ausschließlich das dem Typ 7 entsprechende Cycloaddukt<sup>6)</sup>. – Während die Azidosilierung nach Gl. (4) ganz glatt verläuft, haben wir eine Chlorosilierung von  $2a-c$ , also die Rückreaktion der Bildung der Borimide, nie beobachtet. Dies legt den Gedanken nahe, daß dem Silan  $Me_3SiN_3$  im Gegensatz zum verwandten Silan  $Me_3SiCl$  ein anderer Additions-Mechanismus zur Verfügung steht. Wir denken an eine [4 + 2]-Cycloaddition mit einem Angriff des N-3-Atoms der Azidgruppe am B-Atom.

Die Isolierbarkeit von  $2a-c$  mit einfachen aliphatischen Liganden am B-Atom zeigt, wie wichtig für eine gewisse kinetische Stabilität der Ligand am N-Atom ist und wie sehr sich dabei die *tert*-Butyl-Gruppe bewährt. Diese Gruppe hat in den letzten Jahren manchen metastabilen Molekülen zur unerwarteten Isolierbarkeit verholfen, und man muß argwöhnen, daß dieser Gruppe über den sterischen Anspruch hinaus sehr spezielle elektronische Kräfte innewohnen.

## Experimenteller Teil

Die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Bor-Verbindungen verlangten eine Handhabung unter Inertgas und in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln. – C, H und N wurden durch mikroanalytische Verbrennung bestimmt. – NMR-Spektren: Übliche Standardisierung, Meß-Temp. – 50 °C für **2a–c**, Jeol JNM-C-60HL (<sup>1</sup>H; in CCl<sub>4</sub>), Jeol JNM-PS-100 (<sup>11</sup>B; in CCl<sub>4</sub>) bzw. Bruker WH 270 (<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N; in CDCl<sub>3</sub>). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV) oder (für **6a–c**) Hewlett Packard hp 5995 A. – IR-Spektren: Als Kapillarfilm, Perkin-Elmer-IR-Gitterspektrometer 621. – Dichlorethylboran<sup>7)</sup>, Dichlorpropylboran<sup>8)</sup>, Butyldichlorboran<sup>9)</sup> und *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin<sup>10)</sup> wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.

*tert*-Butyl(trimethylsilyl)aminojchloroethylboran (**1a**): Zu 46.5 g (0.32 mol) (tBu)NHSiMe<sub>3</sub> in 25 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0 °C 200 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan. Anschließend rührt man noch 1 h bei Raumtemp. Die Lösung des Lithiumamids läßt man langsam zu einer auf – 78 °C gekühlten Lösung von 35.5 g (0.32 mol) EtBCl<sub>2</sub> in 60 ml Pentan tropfen. Nach Auftauen wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Von gebildetem LiCl wird filtriert, und die Lösungsmittel werden i. Vak. abgezogen. Bei Sdp. 35 °C/0.002 Torr erhält man 53.0 g (75%) reines **1a**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.35 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.04–1.15 (5H, Et), etc. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 5.8 (q; SiMe<sub>3</sub>), 9.5 (q; Me in Et), etc. – MS: *m/e* = 219 (3%; M<sup>+</sup>), 204 (43; M – Me), 148 (22; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 96 (100; M – Me<sub>3</sub>SiCl – Me).

C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>BClNSi (219.6) Ber. C 49.22 H 10.56 N 6.38 Gef. C 49.86 H 10.59 N 6.84

*tert*-Butyl(trimethylsilyl)aminojchloropropylboran (**1b**): Das wie bei **1a** gewonnene Lithiumamid wird mit 39.9 g (0.32 mol) PrBCl<sub>2</sub> umgesetzt. Bei Sdp. 45 °C/0.002 Torr erhält man 56.3 g (75%) reines **1b**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.34 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.66–1.48 (m; Pr) sowie 1.43 (s; tBu) (Pr und tBu zusammen 16H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 6.0 (q; SiMe<sub>3</sub>), 17.1 (q; C-3 in Pr), 19.4 (t; C-2 in Pr), etc. – MS: *m/e* = 233 (2%; M<sup>+</sup>), 218 (44; M – Me), 162 (17; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 110 (100; M – Me<sub>3</sub>SiCl – Me).

C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>BClNSi (233.7) Ber. C 51.40 H 10.78 N 5.99 Gef. C 51.58 H 10.87 N 6.13

Butyl(*tert*-butyl(trimethylsilyl)aminojchloroborane (**1c**): Das wie bei **1a** gewonnene Lithiumamid setzt man mit 44.4 g (0.32 mol) BuBCl<sub>2</sub> um. Bei Sdp. 53 °C/0.002 Torr erhält man 65.0 g (82%) reines **1c**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.34 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.80–1.70 (m; Bu) sowie 1.41 (s; tBu) (Bu und tBu zusammen 18H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 6.0 (q; SiMe<sub>3</sub>), 14.0 (q; C-4 in Bu), 25.6 und 28.2 (2t; C-2 bzw. C-3 in Bu), etc. – MS: *m/e* = 247 (3%; M<sup>+</sup>), 232 (57; M – Me), 176 (25; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 124 (100; M – Me<sub>3</sub>SiCl – Me).

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>BClNSi (247.7) Ber. C 53.34 H 10.99 N 5.65 Gef. C 53.41 H 10.98 N 5.82

*Alkylbor-tert-butylimide* (**2a–c**): **1a–c** werden in einem Rohr bekannter Bauart<sup>1)</sup> i. Hochvak. bei 530 °C thermolysiert. Die eingesetzten Mengen liegen zwischen 15 und 45 mmol. Das bei – 196 °C ausgefrorene Reaktionsgut verflüssigt sich bei ca. – 80 bis – 90 °C. Will man die Produkte in Lösung spektroskopisch vermessen oder in eine Reaktion einbringen, gibt man das gewünschte Lösungsmittel in einer medizinischen Spritze zu und bringt die Komponenten auf – 50 °C. Den NMR-Spektren nach (Tab. 1 und unten) enthalten die Thermolyseprodukte bei – 50 °C neben ClSiMe<sub>3</sub> nur die Borimide **2a–c**. Beim Auftauen der Meßlösung auf Raumtemp. verschwinden die NMR-Signale der Imide langsam, aber vollständig und machen den Signalen der Oligomeren, vorwiegend der Trimeren, Platz. Bei – 45 °C läßt sich ClSiMe<sub>3</sub> vollständig i. Vak. abtreiben, wie die Abnahme seines <sup>1</sup>H-NMR-Signals lehrt, ohne daß Oligomere entstehen. Bringt man **2a–c** in Gegenwart von ClSiMe<sub>3</sub> auf Raumtemp., so gewinnt man vorwiegend – im Falle von **2c** ausschließlich – die Borazine **3a–c**. Daneben weisen im einzelnen nicht sicher zuzuordnende Signale im Falle von **3a** und **b** darauf hin, daß auch Dimere und Tetramere von **2a**

bzw. **b** zugegen sind; andere Nebenprodukte scheiden aus, da die dergestalt gewonnenen Borazine elementaranalytisch ebenso rein sind wie die auf modifizierte Weise gewonnenen, von Nebenprodukten freien Borazine (s. u.). – Neben den NMR-Signalen in Tab. 1 werden noch die folgenden Signale gefunden; dabei heben sich bei **2b**, **c** die tBu-<sup>1</sup>H-Singulets (Tab. 1) aus dem Untergrund der BR-<sup>1</sup>H-Multipletts deutlich ab; die erfahrungsgemäß überaus breiten BCH<sub>2</sub>-<sup>13</sup>C-Signale lassen sich nicht zuverlässig vermessen und fehlen:

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>
δ( <sup>1</sup> H von BR)	0.84–1.03	0.70–1.62	0.70–1.65
δ( <sup>13</sup> C von CH <sub>3</sub> in BR)	9.1 (q)	17.1 (q)	13.5 (q)
δ( <sup>13</sup> C von CH <sub>2</sub> in BR)		19.0 (t)	24.8, 26.5 (t)

**1,3,5-Tri-tert-butyl-2,4,6-triethylborazin (3a)**: Die Thermolyseprodukte von 9.8 g (45 mmol) **1a** werden bei –50°C in 20 ml kaltem Hexan gelöst. Die kalte Lösung läßt man zu 20 ml Hexan von 50°C tropfen. Nach Abziehen von 4.2 g Me<sub>3</sub>SiCl und dem Lösungsmittel erhält man bei Sdp. 90–100°C/0.002 Torr 3.6 g (72%) reines **3a**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.91–1.56 (m; BEt) sowie 1.35 (s; tBu). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.8. – MS: *m/e* = 333 (7%; M<sup>+</sup>), 318 (5; M – Me), 304 (25; M – Et), 290 (35; M – Me – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 262 (78; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 248 (100; M – Et – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (333.0) Ber. C 64.93 H 12.71 N 12.62 Gef. C 64.74 H 12.85 N 12.79

**1,3,5-Tri-tert-butyl-2,4,6-tripropylborazin (3b)**: Die Thermolyseprodukte von 8.1 g (35 mmol) **1b** werden bei –50°C in 20 ml Toluol gelöst und zu 30 ml Toluol von 90°C getropft. Nach Abziehen von 3.2 g Me<sub>3</sub>SiCl und Toluol erhält man bei Sdp. 100–105°C/0.002 Torr 2.9 g (66%) reines **3b**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.75–1.57 (m; Pr) sowie 1.33 (s; tBu). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 37.4. – MS: *m/e* = 375 (3%; M<sup>+</sup>), 360 (4; M – Me), 332 (19; M – Pr), 304 (35; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 276 (100; M – Pr – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>48</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (375.1) Ber. C 67.25 H 12.90 N 11.20 Gef. C 66.75 H 12.95 N 11.16

**2,4,6-Tributyl-1,3,5-tri-tert-butylborazin (3c)**: Die Thermolyseprodukte von 5.2 g (21 mmol) **1c** werden langsam auf 0°C gebracht und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Abziehen von 1.9 g Me<sub>3</sub>SiCl erhält man bei Sdp. 100–110°C/0.002 Torr 1.8 g (62%) reines **3c**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.72–1.64 (m; Bu) sowie 1.34 (s; tBu). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 37.4. – MS: *m/e* = 417 (7%; M<sup>+</sup>), 402 (8; M – Me), 360 (50; M – Bu), 304 (100; M – Bu – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (417.2) Ber. C 69.10 H 13.05 N 10.07 Gef. C 68.99 H 12.96 N 10.14

**tert-Butylbis(diethylboryl)amin (4a)**: Zu den Thermolyseprodukten von 5.9 g (27 mmol) **1a** gibt man bei –78°C 15 g BEt<sub>3</sub> und läßt unter Rühren langsam auftauen. Nach Abziehen von 2.6 g Me<sub>3</sub>SiCl und 12 g überschüssigem BEt<sub>3</sub> erhält man bei Sdp. 44°C/0.002 Torr 3.8 g (68%) reines **4a**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.93 (s; 20H, BEt), 1.31 (s; 9H, tBu). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 59.1. – MS: *m/e* = 209 (6%; M<sup>+</sup>), 194 (5; M – Me), 180 (28; M – Et), 124 (100; M – Et – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>B<sub>2</sub>N (209.0) Ber. C 68.97 H 13.99 N 6.70 Gef. C 69.30 H 13.75 N 6.96

**tert-Butyl(diethylboryl)(ethylpropylboryl)amin (4b)**: Wie im Falle von **4a** setzt man die Thermolyseprodukte von 6.3 g (27 mmol) **1b** mit 15 g BEt<sub>3</sub> um. Nach Abziehen von 2.6 g Me<sub>3</sub>SiCl und 12 g überschüssigem BEt<sub>3</sub> erhält man bei Sdp. 47°C/0.002 Torr 3.8 g (63%) reines **4b**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.61–1.16 (18H, BEt, Me in Pr), 1.16–1.51 (m; CH<sub>2</sub> in Pr) sowie 1.28 (s; tBu) (CH<sub>2</sub> in Pr und tBu zusammen 13H). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 59.2. – MS: *m/e* = 223 (7%; M<sup>+</sup>), 208 (5; M – Me), 194 (33; M – Et), 138 (100; M – Et – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>N (223.0) Ber. C 70.01 H 14.01 N 6.28 Gef. C 69.86 H 13.95 N 6.41

*tert-Butyl(butylethylboryl)(diethylboryl)amin (4c)*: Wie bei **4a** setzt man die Thermolyseprodukte von 5.0 g (20 mmol) **1c** mit 6.0 g  $\text{BEt}_3$  um. Nach Abziehen von 2.0 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 4.5 g überschüssigem  $\text{BEt}_3$  erhält man bei Sdp.  $54^\circ\text{C}/0.002$  Torr 2.3 g (49%) reines **4c**. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.66 - 1.19$  (18H;  $\text{BEt}$ , Me in Bu), 1.19–1.65 (m;  $\text{CH}_2$  in Bu) sowie 1.28 (s; tBu) ( $\text{CH}_2$  in Bu und tBu zusammen 15H). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 56.3$ . – MS:  $m/e = 237$  (3%;  $\text{M}^+$ ), 208 (9;  $\text{M} - \text{Et}$ ), 152 (23;  $\text{M} - \text{Et} - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 57 (100;  $\text{Bu}^+$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}$  (237.0) Ber. C 70.94 H 14.03 N 5.91 Gef. C 71.19 H 15.02 N 5.72

*tert-Butylbis(dibutylboryl)amin (4d)*: Zu den Thermolyseprodukten von 3.6 g (15 mmol) **1c** gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  8.0 g  $\text{BBu}_3$  und läßt unter Rühren langsam auftauen. Nach Abziehen von 1.4 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 5.5 g überschüssigem  $\text{BBu}_3$  erhält man bei Sdp.  $106^\circ\text{C}/0.002$  Torr 3.4 g (73%) reines **4d**. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.58 - 1.58$  (m; Bu) sowie 1.26 (s; tBu). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 57.3$ . – MS:  $m/e = 321$  (7%;  $\text{M}^+$ ), 264 (77;  $\text{M} - \text{Bu}$ ), 208 (85;  $\text{M} - \text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 152 (100;  $\text{M} - \text{Bu} - 2\text{C}_4\text{H}_8$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{N}$  (321.2) Ber. C 74.79 H 14.12 N 4.36 Gef. C 74.73 H 14.20 N 4.67

*1-tert-Butyl-5-ethyl-4-phenyl- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (5a)*: Zu den Thermolyseprodukten von 6.1 g (28 mmol) **1a** gibt man bei  $-60^\circ\text{C}$  4.2 g  $\text{PhN}_3$  und läßt unter Rühren langsam auftauen. Nach Abziehen von 2.6 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 0.6 g überschüssigem  $\text{PhN}_3$  erhält man bei Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.002$  Torr 3.9 g (61%) reines **5a**, Schmp.  $42^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.84 - 1.50$  (5H,  $\text{BEt}$ ), 1.59 (s; 9H, tBu), 7.31–7.42 (5H, Ph). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 26.6$ . – MS:  $m/e = 230$  (20%;  $\text{M}^+$ ), 174 (31;  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 145 (22;  $\text{M} - \text{Et} - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 131 (100;  $\text{M} - \text{tBuN}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BN}_4$  (230.1) Ber. C 62.63 H 8.32 N 24.35 Gef. C 62.50 H 8.21 N 23.97

*1-tert-Butyl-4-phenyl-5-propyl- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (5b)*: Wie bei **5a** beschrieben, läßt man die Thermolyseprodukte von 6.1 g (26 mmol) **1b** mit 4.6 g  $\text{PhN}_3$  reagieren. Nach Abziehen von 2.3 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 1.4 g überschüssigem  $\text{PhN}_3$  erhält man bei Sdp.  $95^\circ\text{C}/0.002$  Torr 3.9 g (61%) reines **5b**, Schmp.  $37^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.76 - 1.66$  (m; Pr) sowie 1.59 (s; tBu) (Pr und tBu zusammen 16H), 7.20–7.55 (5H, Ph). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 26.1$ . – MS:  $m/e = 244$  (24%;  $\text{M}^+$ ), 188 (29;  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 145 (100;  $\text{m} - \text{tBuN}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BN}_4$  (244.2) Ber. C 63.95 H 8.67 N 22.95 Gef. C 64.72 H 8.70 N 22.41

*5-Butyl-1-tert-butyl-4-phenyl- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (5c)*: Wie bei **5a** läßt man die Thermolyseprodukte von 5.1 g (21 mmol) **1c** mit 3.0 g  $\text{PhN}_3$  reagieren. Nach Abziehen von 2.0 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 0.4 g überschüssigem  $\text{PhN}_3$  erhält man bei Sdp.  $99^\circ\text{C}/0.002$  Torr 3.5 g (66%) reines **5c**, Schmp.  $35^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.62 - 1.60$  (m; Bu) sowie 1.57 (s, tBu) (Bu und tBu zusammen 18H), 7.16–7.36 (5H, Ph). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 26.4$ . – MS:  $m/e = 258$  (29%;  $\text{M}^+$ ), 202 (32;  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 159 (100;  $\text{M} - \text{tBuN}_3$ ), 145 (9;  $\text{M} - \text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BN}_4$  (258.2) Ber. C 65.13 H 8.98 N 21.70 Gef. C 65.12 H 9.14 N 21.90

*1-tert-Butyl-5-ethyl-4-(trimethylsilyl)- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (6a) und Azido[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]ethylboran (7a)*: Zu den Thermolyseprodukten von 8.1 g (37 mmol) **1a** gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  6.9 g  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und läßt unter Rühren langsam auftauen. Nach Abziehen von 3.1 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 2.3 g überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erhält man bei Sdp.  $38^\circ\text{C}/0.002$  Torr 5.2 g (62%) eines Gemisches aus **7a** (90%) und **6a** (10%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.27$  (s; 0.90 von 9H,  $\text{SiMe}_3$  von **7a**), 0.40 (s; 0.10 von 9H,  $\text{SiMe}_3$  von **6a**), 0.80–1.25 (5H,  $\text{BEt}$  von **6a** und **7a**), 1.35 (s; 0.90 von 9H; tBu von **7a**), 1.53 (s; 0.10 von 9H, tBu von **6a**). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 42.9$  (0.90 von 1B, **7a**), 28.7 (0.10 von 1B, **6a**); Zuordnung durch Vergleich mit **1a-c** und **5a-c**. – MS:  $m/e = 226$  (6%;  $\text{M}^+$ ), 211 (73;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 183 (26;  $\text{M} - \text{Me} - \text{N}_2$ ), 96 (100;  $\text{M} - \text{Me}_3\text{SiN}_3 - \text{Me}$ ). – IR:  $2135\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{BN}_4\text{Si}$  (226.2) Ber. C 47.79 H 10.25 N 24.77 Gef. C 47.72 H 10.17 N 24.14

*1-tert-Butyl-5-propyl-4-(trimethylsilyl)- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (6b) und Azido-tert-butyl(trimethylsilyl)amino]propylboran (7b)*: Ebenso läßt man die Thermolyseprodukte von 5.3 g (23 mmol) **1b** mit 8.0 g  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  reagieren. Nach Abziehen von 2.1 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 4.7 g überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erhält man bei Sdp.  $49^\circ\text{C}/0.002$  Torr 3.7 g (67%) eines Gemisches aus **7b** (92%) und **6b** (8%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.27$  (s; 0.92 von 9H,  $\text{SiMe}_3$  von **7b**), 0.40 (s; 0.08 von 9H,  $\text{SiMe}_3$  von **6b**), 0.78 – 1.56 (m; Pr von **7b** und **6b**) sowie 1.36 (s; tBu von **7b**) und 1.52 (s; tBu von **6b**) (Pr und tBu zusammen 16H). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 41.9$  (0.92 von 1 B, **7b**), 27.7 (0.08 von 1 B, **6b**); Zuordnung wie oben. – MS:  $m/e = 240$  (8%;  $\text{M}^+$ ), 225 (73, M – Me), 197 (27; M – Me –  $\text{N}_2$ ), 110 (100; M –  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  – Me). – IR:  $2130\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{BN}_4\text{Si}$  (240.2) Ber. C 50.00 H 10.49 N 23.32 Gef. C 49.99 H 10.74 N 23.24

*5-Butyl-1-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)- $\Delta^2$ -tetrazaborolin (6c) und Azidobutyl[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (7c)*: Ebenso läßt man die Thermolyseprodukte von 4.9 g (20 mmol) **1c** mit 8.5 g  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  reagieren. Nach Abziehen von 1.8 g  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 6.9 g überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erhält man bei Sdp.  $62^\circ\text{C}/0.002$  Torr 2.8 g (55%) eines Gemisches aus **7c** (89%) und **6c** (11%). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.26$  (s; 0.89 von 9H,  $\text{SiMe}_3$  von **7c**), 0.37 (s; 0.11 von 9H,  $\text{SiMe}_3$  von **6c**), 0.68 – 1.68 (m; Bu von **6c** und **7c**) sowie 1.33 (s; tBu von **7c**) und 1.47 (s; tBu von **6c**) (Bu und tBu zusammen 18H). –  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 42.4$  (0.89 von 1 B, **7c**), 28.6 (0.11 von 1 B, **6c**); Zuordnung wie oben. – MS:  $m/e = 254$  (4%;  $\text{M}^+$ ), 239 (47, M – Me), 211 (31; M – Me –  $\text{N}_2$ ), 124 (100; M –  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  – Me). – IR:  $2138\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{BN}_4\text{Si}$  (254.3) Ber. C 51.96 H 10.70 N 22.04 Gef. C 51.52 H 10.67 N 21.13

- 1) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- 2) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR, Grundlagen und Fortschritte, Bd. 14, Springer, Berlin, Heidelberg 1978.
- 3) P. Paetzold und Th. von Bennisen-Mackiewicz, Chem. Ber. **114**, 298 (1981).
- 4) A. Finch, J. B. Leach und J. H. Morris, Organomet. Chem. Rev. A4, 1 (1969).
- 5) J. B. Leach und J. H. Morris, J. Organomet. Chem. **13**, 313 (1968).
- 6) P. Paetzold, R. Truppat und E. Schröder, Techn. Hochschule Aachen, unveröffentlichte Versuche.
- 7) R. Köster und M. A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
- 8) H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).
- 9) W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Russ, J. Chem. Soc. **1964**, 740.
- 10) R. M. Pike, J. Org. Chem. **26**, 232 (1961).

[448/81]