

Borimide beim thermischen Zerfall der Diarylazidoborane

Peter Paetzold* und Rüdiger Truppat

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

Eingegangen am 19. August 1982

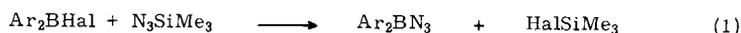
Die Diarylazidoborane Ar_2BN_3 (**1a–d**) gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von N_2 z. T. in Diazadiboretidine $(\text{ArBNAr})_2$ (**2**), z. T. in Borazine $(\text{ArBNAr})_3$ (**3**) über; nach Abspaltung der halben Menge an N_2 sind die Boryltetraazaboroline **4c, d** als Zwischenprodukte isolierbar. Mit Phenylazid reagieren die Borane **1a–d** zu den Phenyltetraazaborolinen **6a–d** und mit Trimethylsilylazid zu den entsprechenden Silyltetraazaborolinen **7a–d**, doch konkurriert mit der Bildung von **7b, d** die Azidosilylierung zu den Aminoazidoboranen **9b, d**. Mit Triethylboran erhält man aus **1a–d** die Diborylamine **5a–d**, im Falle von **1a, d** daneben noch die zu **5a, d** isomeren Diborylamine **8a, d**. Es wird diskutiert, inwieweit die beschriebenen Reaktionen über Borimide $\text{ArB}=\text{NAr}$ (**10a–d**) als Zwischenstufen verlaufen, und hierzu werden noch die Reaktionen von **1c** mit $\text{O}-\text{N}(\text{Me})=\text{CH}-\text{Ph}$ zu **11c** und von **1a** und **d** mit $\text{B}(\text{sBu})_3$ zu **5a'**, **8a'** und **5d'** herangezogen.

Boron Imides from the Thermal Decomposition of Diarylazidoboranes

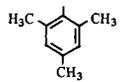
Diarylazidoboranes Ar_2BN_3 (**1a–d**) are thermolyzed either into diazadiboretidines $(\text{ArBNAr})_2$ (**2**) or into borazines $(\text{ArBNAr})_3$ (**3**). After formation of only one half of the expected amount of N_2 , the boryltetraazaborolines **4c, d** are isolated as intermediates. The boranes **1a–d** are transformed into phenyltetraazaborolines **6a–d** or into silyltetraazaborolines **7a–d** by the action of phenyl or trimethylsilyl azide, respectively; the formation of **7b, d** is accompanied by the formation of the open-chain aminoboranes **9b, d**. The action of triethylborane on **1a–d** yields the diborylamines **5a–d** and, moreover, the diborylamines **8a, d**, isomeric to **5a, d**. The formation of boron imides $\text{ArB}=\text{NAr}$ (**10a–d**) as reaction intermediates is discussed and, in favour of that, the reactions of **1c** with $\text{O}-\text{N}(\text{Me})=\text{CH}-\text{Ph}$, yielding **11c**, and of **1a, d** with $\text{B}(\text{sBu})_3$, yielding **5a'**, **8a'**, **5d'**, are referred to.

Thermischer Zerfall der Diarylazidoborane

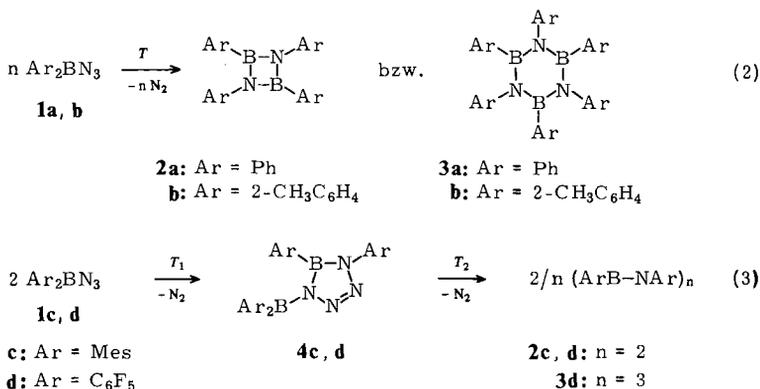
Die bekannten Diarylazidoborane **1a, b**^{1,2)}, das beschriebene, aber bisher nicht rein isolierte Azidodimesitylboran (**1c**)³⁾ und das nicht bekannte Azidobis(pentafluorphenyl)boran (**1d**) lassen sich aus den entsprechenden Diarylhalogenboranen mit Me_3SiN_3 als Azidierungsmittel gemäß Gl. (1) bequem herstellen.



	Hal	Ar
1a	Cl, Br	Ph
b	Cl	2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
c	F	Mes
d	Cl	C_6F_5

Mes = 

Bekanntermaßen zerfallen **1a** und **b** ohne Lösungsmittel im Bombenrohr bei 190 bis 200°C und gehen dabei nach Gl. (2) in die Tetraaryldiazadiboretidine **2a** bzw. **b** ($n = 2$) über^{1,2}; **1c** spaltet ohne Lösungsmittel bei längerem Erhitzen Stickstoff ab, und die nicht isolierten Zersetzungsprodukte lassen sich hydrolytisch u. a. in 2,4,6-Trimethylanilin überführen³. Wir fanden jetzt, daß der Zerfall von **1a** in Nonan bei 130°C bzw. von **1b** in Heptan bei 98°C zu den Hexaarylborazinen **3a**, **b** ($n = 3$) führt.

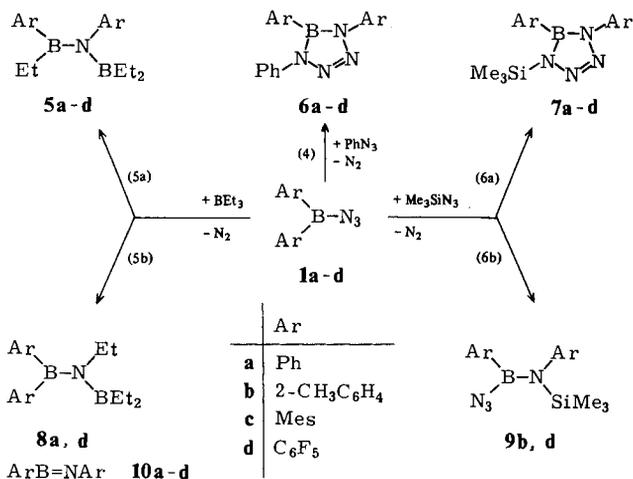


Beim Zerfall von **1c** in siedendem Cyclohexan entstehen ebenso wie beim Zerfall von **1d** in siedendem Octan nur die halbe Menge an N₂, bezogen auf Gl.(2), und als Hauptprodukte die 1,5-Diaryl-4-(diarylboryl)tetrazaboroline **4c, d** [Gl. (3)]. Produkte vom Typ **4** werden beim Zerfall von **1a, b** auch dann nicht beobachtet, wenn man die Thermolysereaktion nach Entwicklung der halben Menge an N₂ abbricht. Die Verbindungen **4c, d** spalten ihrerseits N₂ ab, wenn man sie in 1-Methylnaphthalin auf 210 bzw. 240°C erhitzt. **4c** geht dabei in das Tetramesityldiazadiboretidin **2c** über, während die aus **4d** entstehenden Produkte, die vom Lösungsmittel nicht vollständig befreit werden können, dem Massenspektrum zufolge wohl ein Gemisch der Vier- und Sechsring-Verbindungen **2d** und **3d** darstellen.

Thermischer Zerfall der Diarylazidoborane in Gegenwart kovalenter Azide sowie in Gegenwart von Triethylboran

Die Reaktion von **1a** mit Phenylazid gemäß Gl. (4) ist bekannt⁴. Die Azidoborane **1b–d** reagieren bei 95–125°C ebenso. – Mit Azidotrimethylsilan, Me₃SiN₃, reagieren die Azidoborane **1a–d** gemäß der zu Gl. (4) analogen Gl. (6a). Allerdings konkurriert mit der Cycloaddition (6a) im Falle von **1b** und **d** noch die Bildung der zu **7b, d** isomeren offenkettigen Verbindungen **9b, d** nach Gl. (6b), und zwar entstehen die Produkte vom Typ **7** und **9** in etwa gleicher Menge.

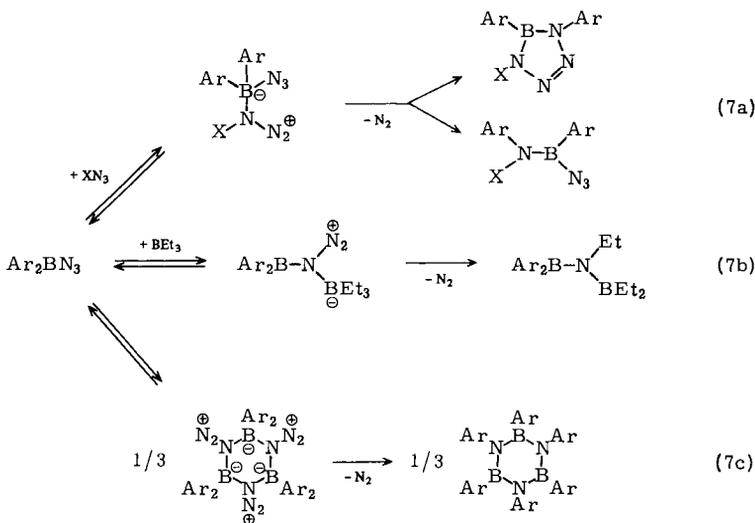
Die Borane **1a–d** setzen sich mit BEt₃ gemäß Gl. (5a) zu den Diborylaminen **5a–d** um. Im Falle von **1a** und **d** erhält man neben **5a** in 1.2facher Menge und neben **5d** in 2.2facher Menge nach Gl. (5b) die jeweils isomeren Diborylamine **8a** bzw. **d**. Keines der beiden Isomerenpaare läßt sich in die Komponenten auftrennen. Das Isomerenverhältnis folgt aus dem ¹H-NMR-Intensitätsverhältnis, in dem die NCH₂-Signale von **8a, d** zu den übrigen Signalen aliphatischer Protonen stehen.



Diskussion der Ergebnisse

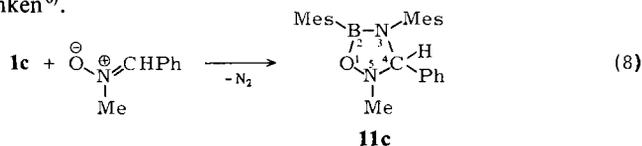
Die Reaktionen (2) bis (4) und (6a) lassen sich verstehen, wenn Arylborarylimide $\text{ArB}=\text{NAr}$ (**10a-d**) als Zwischenstufen auftreten. Diese Annahme ist realistisch, wenn man bedenkt, daß die Borimide $\text{RB}=\text{N}(t\text{Bu})$ ($\text{R} = \text{Et, Pr, Bu, C}_6\text{F}_5$) präparativ isolierbar sind^{5,6}) und mit PhN_3 , Me_3SiN_3 bzw. BEt_3 dieselben Reaktionen wie **1a-d** geben; ihre Reaktion mit sich selbst führt zu denselben Verbindungen vom Typ **2** oder **3** wie die Thermolyse von **1a, b** bzw. **4c, d**.

Trotz dieser Analogien gibt es für die Reaktionen (2) bis (4) und (6a) auch Erklärungen, die das Auftreten von Borimiden ausschließen. Sie fußen auf der Lewis-Acidität des B-Atoms [Gl. (7a)] oder der Lewis-Basizität des N-1-Atoms von **1a-d** [Gl. (7b)] oder der Reaktivität beider Zentren [Gl. (7c)] und gehen von Assoziations-Gleich-

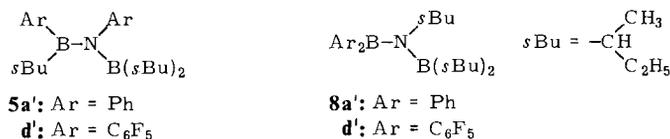


gewichten als Primärschritten der beobachteten Reaktionen aus. Wie plausibel solche Erklärungen im einzelnen sind, sei im folgenden diskutiert.

Die Lewis-Acidität des B-Atoms mag für **1a**, das beispielsweise ein isolierbares kristallines Pyridin-Addukt bildet⁷⁾, noch angehen, möglicherweise auch für **1d**, aber in **1b** und insbesondere in **1c** sollten die *ortho*-Methyl-Gruppen verhindern, daß die Basen XN_3 gemäß Gl. (7a) angreifen. Die Tetrazaboroline **4**, **6** und **7** können sich im Falle von $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, Mes nur aus Borimiden **10b**, **c** und den Aziden XN_3 durch eine [2 + 3]-Cycloaddition gebildet haben. Um dies zu beweisen oder – anders ausgedrückt – um zu beweisen, daß der abgespaltene Stickstoff in den Reaktionen (3), (4) und (6a) aus **1c** und nicht aus XN_3 stammt, haben wir **1c** mit einem 1,3-dipolaren System vom Nitron-Typ umgesetzt und dabei das Produkt **11c** gemäß Gl. (8) in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. – Zur Bildung von **9b**, **d** bedarf es ebenfalls nicht des Schemas (7a), sondern es kann sich um eine Azidosilierung von **10b**, **d** handeln, deren Ablauf wir uns hier wie auch im Falle der Azidosilierung der Borimide $\text{RB} = \text{N}(\text{tBu})$ als eine [4 + 2]-Addition denken⁶⁾.



Für die Bildung der Diborylamine **8a**, **d** scheint uns allerdings der nicht über **10a**, **d** verlaufende Weg (7b) der einzig plausible zu sein; an die denkbare Alternative – nämlich das Auftreten von Nitren-Zwischenstufen $\text{Ar}_2\text{B} - \text{N}$, die sich durch 1,1-Ethylborierung stabilisieren – glauben wir nicht, da wir fast nie beim thermischen Zerfall von Azidoboranen Nitren-Folgeprodukte gefunden haben⁹⁾. Umgekehrt ist die Bildung der Diborylamine **5a** – **d** anders als über die 1,2-Ethylborierung von intermediären Borimiden **10a** – **d** nicht verständlich. Charakteristischerweise werden die Produkte **8b**, **c**, bei denen die Borane **1b**, **c** mit den sperrigen Arylresten BEt_3 addieren müßten, nicht beobachtet. Bei den Boranen **1a**, **d** folgern wir aus der gleichzeitigen Bildung von Produkten des Typs **5** und **8**, daß hier ein „Borimid-Mechanismus“ und ein „Assoziations-Mechanismus“ gemäß (7b) miteinander konkurrieren. Wenn dies zutrifft, dann sollte sich für **1a**, **d** der Weg (5b) zugunsten von (5a) zurückdrängen lassen, wenn man Borane BR_3 mit sperrigeren Alkylresten als $\text{R} = \text{Et}$ einsetzt. Dies ist der Fall. Mit $\text{B}(\text{sBu})_3$ ergibt **1a** die Produkte **8a'** und **5a'** nur noch im Verhältnis 0.3 : 1 verglichen mit 1.2 : 1 für **8a** und **5a**. Eine entsprechende Verbindung **8d'** wird gar nicht gebildet, sondern ausschließlich **5d'**.



Assoziationsgleichgewichte vom Typ (7c) können für genügend Lewis-acide Azidoborane in Erwägung gezogen werden, wenn man bedenkt, daß das besonders saure Cl_2BN_3 bei Raumtemperatur in trimerer Form kristallisiert^{9,10)}. Die Bildung von **3a** auf dem Wege (7c) kann daher nicht ausgeschlossen werden, wenngleich seine Bildung

durch Trimerisierung von **10a** oder auch aus einer nicht isolierten Zwischenverbindung vom Typ **4a** ebenso denkbar ist.

Die Frage, unter welchen Bedingungen und mit welchen Liganden aus geeigneten Bor-Stickstoff-Verbindungen Vierringe vom Typ **2** oder Sechsringe vom Typ **3** gebildet werden, beschäftigt uns seit langem. Durch die vorliegende Arbeit bestätigt sich zumindest eine Tendenz, nämlich daß sperrige Liganden wie der Mesitylrest den Vierring günstiger als den Sechsring machen.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen vom Typ **1–9** müssen in der üblichen Weise gegen Hydrolyse und Luftoxidation geschützt werden. – C, H und N wurden durch mikroanalytische Verbrennung bestimmt. – NMR-Spektren: Wenn nicht anders angegeben in CDCl_3 bei üblicher Standardisierung, Jeol JNM-C-60 HL (^1H) bzw. JNM-PS-100 (^{11}B , ^{13}C , ^{19}F). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – IR-Spektren: Kapillarfilm zwischen KBr-Platten bzw. KBr-Preßling, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580. – Triethylboran¹¹), Tris(1-methylpropyl)boran¹²), Chlor-diphenylboran¹³), Chlorbis(2-methylphenyl)boran²), Fluorbis(2,4,6-trimethylphenyl)boran¹⁴), Chlorbis(pentafluorphenyl)boran¹⁵) und *N*-Methylbenzaldimin-*N*-oxid¹⁶) wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.

*Azidodiphenylboran (1a)*¹⁾: Zu 29.0 g (145 mmol) Ph_2BCl in 50 ml Hexan wurden bei 0°C 16.8 g (146 mmol) Me_3SiN_3 in 50 ml Hexan gegeben, und die Lösung wurde 50 h bei Raumtemp. geführt. Die Destillation bei Sdp. $75^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr ergab 25.2 g (84%; Lit.¹⁾ 52%) **1a**. – ^{11}B -NMR: $\delta = 50.6$. – IR: 2130 cm^{-1} (N_3). – MS: $m/e = 207$ (100%; M^+), 179 (98; $\text{M} - \text{N}_2$), 165 (32; $\text{M} - \text{N}_3$), 150 (29; $\text{M} - \text{Ph}$) u. a.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BN}_3$ (207.0) Ber. C 69.61 H 4.87 N 20.30 Gef. C 69.52 H 4.85 N 20.20

*Azidobis(2-methylphenyl)boran (1b)*²⁾: Ebenso ergaben 29.0 g (127 mmol) $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BCl}$ und 14.7 g (128 mmol) Me_3SiN_3 bei Sdp. $85\text{--}90^\circ\text{C}/0.0002$ Torr 3.9 g (13%; Lit.²⁾ 49%) **1b**. – ^{11}B -NMR: $\delta = 55.2$. – IR: 2122 cm^{-1} (N_3). – MS: $m/e = 235$ (29%; M^+), 207 (52; $\text{M} - \text{N}_2$), 206 (52; $\text{M} - \text{N}_2 - \text{H}$), 193 (22; $\text{M} - \text{N}_3$), 192 (100; $\text{M} - \text{N}_2 - \text{Me}$), 178 (21; $\text{M} - \text{N}_3 - \text{Me}$) u. a.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BN}_3$ (235.1) Ber. C 71.53 H 6.00 N 17.87 Gef. C 71.43 H 6.01 N 16.56

Azidobis(2,4,6-trimethylphenyl)boran (1c): Ebenso ergaben 34.0 g (127 mmol) Mes_2BF und 15.0 g (130 mmol) Me_3SiN_3 eine feste Masse. Aus Hexan fielen 35.0 g (95%) **1c** aus, Zers.-P. 65°C . – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 2.24$ (s; 18H, CH_3), 6.69 (s; 4H, *m*-H). – ^{11}B -NMR (CCl_4): $\delta = 54.3$. – IR: 2100 cm^{-1} (N_3). – MS: $m/e = 291$ (73%; M^+), 263 (49; $\text{M} - \text{N}_2$), 249 (39; $\text{M} - \text{N}_3$), 248 (67; $\text{M} - \text{N}_2 - \text{Me}$), 171 (100; $\text{M} - \text{HMes}$) u. a.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BN}_3$ (291.2) Ber. C 74.24 H 7.61 N 14.43 Gef. C 74.34 H 7.40 N 13.18

Azidobis(pentafluorphenyl)boran (1d): Ebenso entstanden aus 14.2 g (37.3 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ und 4.3 g (37.3 mmol) Me_3SiN_3 14.0 g (97%) **1d**, das zur Reinigung lediglich mit Hexan gewaschen wurde, Zers.-P. 96°C . – ^{11}B -NMR: $\delta = 46.2$. – ^{19}F -NMR: $\delta = 7.26$ (m; *m*-F), 21.73 (m; *p*-F), 38.11 (m; *o*-F). – IR: 2200 cm^{-1} (N_3). – MS: $m/e = 387$ (100%; M^+), 368 (1; $\text{M} - \text{F}$), 364 (16; $\text{M} - \text{N}_3 + \text{F}$), 359 (0.6; $\text{M} - \text{N}_2$), 345 (0.6; $\text{M} - \text{N}_3$), 340 (7; $\text{M} - \text{N}_2 - \text{F}$), 326 (2; $\text{M} - \text{N}_3 - \text{F}$), 286 (5; $\text{C}_{12}\text{F}_8^+$), 277 (4; $\text{C}_{12}\text{F}_7^+$), 258 (6; $\text{C}_{12}\text{F}_6^+$), 193.5 (1.3; M^{2+}) u. a.

$\text{C}_{12}\text{BF}_{10}\text{N}_3$ (386.9) Ber. C 37.25 N 10.86 Gef. C 37.45 N 10.13

Hexaphenylborazin (3a): Nach 55 h Erhitzen von 10 g (48 mmol) **1a** in 30 ml Nonan auf 130°C erhielt man 1.032 l N_2 (96%). Beim Abkühlen fielen 3.5 g (41%) reines **3a** aus, das spektroskopisch identifiziert wurde¹⁷). Aus der Mutterlauge kann noch weiteres **3a** gewonnen werden.

Hexakis(2-methylphenyl)borazin (3b): 3.5 g (14.9 mmol) **1b** in 15 ml Heptan ergaben nach 38 h Erhitzen in siedendem Heptan 237 ml (71%) N₂ und nach Einengen der Lösung 1.6 g (52%) **3b**, Schmp. 88 °C. – ¹¹B-NMR: δ = 34.0. – MS: *m/e* = 621 (29%; M⁺), 606 (2; M – Me), 529 (11; M – C₇H₈), 519 (7; M – BC₆H₄CH₃), 514 (4; M – C₇H₈ – Me), 414 (100; M – CH₃C₆H₄–BNC₆H₄CH₃), 307 (58; M – CH₃C₆H₄BNC₆H₄CH₃ – C₇H₈ – Me) u. a.

C₄₂H₄₂B₃N₃ (621.3) Ber. C 81.20 H 6.81 N 6.76 Gef. C 80.49 H 7.13 N 6.14

1-[Bis(2,4,6-trimethylphenyl)boryl]-4,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-tetrazaborolin (4c): 3.5 g (12 mmol) **1c** ergaben in 20 ml siedendem Cyclohexan im Verlauf von 3 h 142 ml (106%) N₂. Beim Abkühlen fielen 3.1 g (93%) **4c** aus, Zers.-P. 225 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.88 (s; 6H, *o*-CH₃ von NMes), 1.95 (s; 6H, *p*-CH₃ von BMes und NMes), 2.08 (s; 6H, *o*-CH₃ von BMes), 2.15 (s; 6H, *p*-CH₃ von BMes₂), 2.20 (s; 12H, *o*-CH₃ von BMes₂), 6.23 (s; 2H, *m*-H von NMes), 6.59 (s; 4H, *m*-H von BMes₂), 6.68 (s; 2H, *m*-H von BMes). – ¹¹B-NMR: δ = 29.6 (Ring), 52.5 (BMes₂). – MS: *m/e* = 554 (18%; M⁺), 539 (16; M – Me), 526 (5; M – N₂), 511 (1, M – Me – N₂), 406 (4; M – N₂ – HMes), 391 (4; M – N₂ – Me – HMes), 263 (100; MesBNMes⁺), 248 (23; M – Mes₂BN₃ – Me) u. a.

C₃₆H₄₄B₂N₄ (554.4) Ber. C 77.99 H 8.00 N 10.11 Gef. C 77.66 H 7.97 N 10.22

1-[Bis(pentafluorphenyl)boryl]-4,5-bis(pentafluorphenyl)-2-tetrazaborolin (4d): 6.7 g (17.3 mmol) **1d** führte in 25 ml siedendem Octan innerhalb von 3 h zu 182 ml (94%) N₂. Der beim Erkalten ausfallende Festkörper wurde abfiltriert und überschüssiges **1d** durch Behandeln mit CHCl₃ entfernt: 3.5 g (54%) **4d**, Zers.-P. 274 °C, schwer löslich in allen inerten Lösungsmitteln. – MS: *m/e* = 746 (1%; M⁺), 727 (0.5; M – F), 718 (80; M – N₂), 699 (1.5; M – F – N₂), 579 (2.5; M – C₆F₅), 359 (100; C₆F₅B–N–C₆F₅⁺) u. a.

C₂₄B₂F₂₀N₄ (745.9) Ber. C 38.65 N 7.51 Gef. C 38.67 N 7.48

Tetrais(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin (2c): 3.3 g (6.0 mmol) **4c** ergaben in 20 ml 1-Methylnaphthalin nach 2 h bei 210 °C 132 ml (98%) N₂ und nach Abziehen des Lösungsmittels bei 100 °C im Hochvak. 3.2 g (100%) glasartig erstarrtes **2c**. – ¹H-NMR: δ = 1.98 (s; 6H, *p*-CH₃ I), 2.05 (s; 6H, *p*-CH₃ II), 2.11 (s; 12H, *o*-CH₃ I), 2.21 (s; 12H, *o*-CH₃ II), 6.64–6.66 (8H, *m*-H). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 34.2. – MS: *m/e* = 526 (100%; M⁺), 511 (8; M – Me), 406 (73; M – HMes), 391 (34; M – HMes – Me), 381 (41; M – BMes – Me), 263 (46; MesBNMes⁺) u. a.

C₃₆H₄₄B₂N₂ (526.4) Ber. C 82.15 H 8.43 N 5.32

Gef. C 82.16 H 8.45 N 5.22 Molmasse 528 (osmometr. in Hexan)

Thermolyse von 4d: Aus 2.0 g (2.7 mmol) **4d** entwickelten sich in 30 ml 1-Methylnaphthalin nach 4 h bei 240 °C 60.5 ml (100%) N₂. Aus dem harzigen braunen Rohprodukt ließ sich das Lösungsmittel nicht vollständig entfernen und hatte möglicherweise auch mit Thermolysezwischenstufen reagiert. – MS: *m/e* = 1077 (2.5%; **3d**⁺), 718 (10; **2d**⁺), 359 (100; **10d**⁺) u. a.

1,5-Bis(2-methylphenyl)-4-phenyl-2-tetrazaborolin (6b): Aus 3.5 g (14.9 mmol) **1b** und 2.0 g (16.8 mmol) PhN₃ bildeten sich nach 26 h in siedendem Hexan 250 ml (75%) N₂ sowie nach Umkristallisieren aus Hexan 3.0 g (62%) **6b**. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.00 (s; 3H, CH₃ I), 2.15 (s; 3H, CH₃ II), 7.13–7.45 (13H, arom. H). – ¹¹B-NMR: δ = 27.6. – MS: *m/e* = 326 (35%; M⁺), 311 (4; M – Me), 298 (100; M – N₂), 283 (8; M – Me – N₂), 207 (24; M – PhN₃), 193 (44; M – CH₃C₆H₄N₃) u. a.

C₂₀H₁₉BN₄ (326.2) Ber. C 73.64 H 5.87 N 17.17 Gef. C 73.66 H 5.83 N 16.50

1-Phenyl-4,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-tetrazaborolin (6c): 5.1 g (17.5 mmol) **1c** reagierten mit 4.6 g (39 mmol) PhN₃ in 20 ml siedendem Heptan im Verlauf von 3 h unter Abspaltung von

407 ml (104%) N₂ zu 6.1 g (91%) **6c**, Schmp. (aus Heptan) 165 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.94 (s; 6H, *o*-CH₃ von NMes), 2.00 (s; 6H, *p*-CH₃ von N- und BMes), 2.23 (s; 6H, *o*-CH₃ von BMes), 6.66 (s; 2H, *m*-H von NMes), 6.78 (s; 2H, *m*-H von BMes), 7.08–7.33 (5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 29.0. – MS: *m/e* = 382 (24%; M⁺), 354 (14; M – N₂), 353 (22; M – N₂ – H), 339 (4; M – N₂ – Me), 277 (1; M – N₂ – Ph), 263 (100; M – PhN₃) u. a.

C₂₄H₂₇BN₄ (382.3) Ber. C 75.40 H 7.12 N 14.65 Gef. C 76.01 H 7.11 N 14.59

1,5-Bis(pentafluorphenyl)-4-phenyl-2-tetrazaborolin (6d): 4.7 g (12.1 mmol) **1d** und 2.1 g (17.6 mmol) PhN₃ ergaben in 15 ml Octan nach 135 min bei 120 °C 276 ml (102%) N₂ und 4.5 g (78%) **6d**, Schmp. (aus Hexan) 70 °C. – ¹¹B-NMR: δ = 30.9. – ¹⁹F-NMR: δ = 5.43 und 7.50 (*m*-F), 12.21 und 18.35 (*p*-F), 21.06 und 37.18 (*o*-F). – MS: *m/e* = 478 (100%, M⁺), 450 (87; M – N₂), 401 (3; M – Ph), 373 (2; M – N₂ – Ph), 359 (3; M – PhN₃), 283 (12; M – N₂ – C₆F₅), 269 (5; M – C₆F₅N₃) u. a.

C₁₈H₅BF₁₀N₄ (478.1) Ber. C 45.22 H 1.05 N 11.72 Gef. C 45.04 H 0.95 N 10.49

1,5-Diphenyl-4-(trimethylsilyl)-2-tetrazaborolin (7a): Bei 24 h Erhitzen einer Mischung aus 3.1 g (15 mmol) **1a** und 6.9 g (60 mmol) Me₃SiN₃ auf 105 °C entweichen 238 ml (71%) N₂. Aus Hexan wurden 2.1 g (48%) **7a** erhalten. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.28 (s; 9H, CH₃), 7.26–7.35 (10H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 29.5. – MS: *m/e* = 294 (32%; M⁺), 279 (1; M – Me), 266 (3; M – N₂), 251 (12; M – Me – N₂), 222 (12; M – Me₂SiCH₂), 221 (5; M – SiMe₃), 179 (100; M – Me₃SiN₃) u. a.

C₁₅H₁₉BN₄Si (294.2) Ber. C 61.23 H 6.51 N 19.04 Gef. C 61.98 H 6.70 N 18.71

1,5-Bis(2-methylphenyl)-4-(trimethylsilyl)-2-tetrazaborolin (7b) und Azido(2-methylphenyl)-[(2-methylphenyl)(trimethylsilyl)amino]boran (9b): Eine Mischung aus 3.5 g (15 mmol) **1b** und 6.9 g (60 mmol) Me₃SiN₃ ergab in 43 h bei 90 °C 227 ml (68%) N₂ und nach Abziehen unumgesetzter Edukte 3.0 g (62%) einer zähflüssigen Mischung aus **7b** und **9b**, laut NMR-Daten im Verhältnis 1:1. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.23 (s; 9H, SiMe₃ I), 0.28 (s; 9H, SiMe₃ II), 2.01 (s; 3H, *o*-CH₃ I), 2.15 (s; 3H, *o*-CH₃ II), 2.29 (s; 3H, *o*-CH₃ III), 2.40 (s; 3H, *o*-CH₃ IV), 6.85–7.30 (16H, C₆H₄ I–IV). – ¹¹B-NMR: δ = 28.4 (**7b**), 36.6 (**9b**). – IR: 2138 cm⁻¹ (N₃ von **9b**). – MS: *m/e* = 322 (33%; M⁺ von **7b** und **9b**), 307 (1.5; M – Me), 294 (8; M – N₂), 293 (9; M – N₂ – H), 279 (43; M – N₂ – Me), 264 (8; M – N₂ – 2Me), 263 (11; M – N₂ – H – 2Me), 249 (7; M – N₂ – 3Me), 221 (6; M – N₂ – SiMe₃), 207 (100; M – Me₃SiN₃), 192 (11; M – Me – Me₃SiN₃) u. a.

C₁₇H₂₃BN₄Si (322.3) Ber. C 63.35 H 7.19 N 17.38 Gef. C 63.42 H 6.71 N 16.96

1,5-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4-(trimethylsilyl)-2-tetrazaborolin (7c): Aus 2.4 g (8.2 mmol) **1c** und 5.2 g (45 mmol) Me₃SiN₃ wurden nach 3 h Erhitzen auf 85 °C 184 ml (100%) N₂ sowie nach Umfällen aus Hexan 2.9 g (85%) **7c** gewonnen. Schmp. 121 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.35 (s; 9H, Me₃Si), 2.08 (s; 6H, *o*-Me von NMes), 2.14 (s; 6H, *p*-Me von N- und BMes), 2.30 (s; 6H, *o*-Me von BMes), 6.72 (s; 2H, *m*-H von NMes), 6.82 (s; 2H, *m*-H von BMes). – ¹¹B-NMR: δ = 29.4. – MS: *m/e* = 378 (23%; M⁺), 363 (3; M – Me), 350 (2; M – N₂), 335 (11; M – Me – N₂), 320 (3; M – N₂ – 2Me), 306 (14; M – Me₂SiCH₂), 305 (7; M – Me₃Si), 291 (9; M – Me – Me₂SiCH₂), 277 (22; M – N₂ – Me₃Si), 263 (100; M – Me₃SiN₃), 248 (11; M – Me – Me₃SiN₃) u. a.

C₂₁H₃₁BN₄Si (378.4) Ber. C 66.66 H 8.26 N 14.81 Gef. C 66.62 H 8.27 N 14.17

1,5-Bis(pentafluorphenyl)-4-(trimethylsilyl)-2-tetrazaborolin (7d) und Azido(pentafluorphenyl)-[(pentafluorphenyl)(trimethylsilyl)amino]boran (9d): Aus 7.5 g (19 mmol) **1d** und 2.3 g (20 mmol) Me₃SiN₃ wurde nach 3 h Erhitzen auf 130 °C neben 399 ml (92%) N₂ eine zähflüssige Mischung der Isomeren **7d** und **9d** erhalten, von der sich unumgesetzte Edukte abziehen ließen und die sich beim Versuch der Destillation zersetzte. 7.8 g (86%) der Mischung bestanden laut NMR-

Spektren zu gleichen Teilen aus beiden Isomeren. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.35$ und 0.42 (2s; je 9H für SiMe_3). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 27.2$ (**7d**), 35.4 (**9d**). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 4.31$ und 5.90 (2 mc; je 2 *m*-F von NC_6F_5), 7.26 und 7.50 (2 mc; je 2 *m*-F von BC_6F_5), 9.26 und 14.04 (2 mc; je 1 *p*-F von NC_6F_5), 17.47 und 18.62 (2 mc; je 1 *p*-F von BC_6F_5), 19.95 und 20.59 (2 mc; je 2 *o*-F von NC_6F_5), 35.59 und 39.10 (2 mc; je 2 *o*-F von BC_6F_5). – IR: 2150 cm^{-1} (N_2). – MS: $m/e = 474$ (100%, M^+ von **7d** und **9d**), 459 (17; M – Me), 446 (7; M – N_2), 445 (6; M – N_2 – H), 431 (54; M – Me – N_2), 401 (10; M – SiMe_3), 373 (4; M – N_2 – SiMe_3), 359 (19; M – Me_3SiN_3), 254 (10; $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSiMe}_3^+$), 167 (5; C_6F_5^+) u. a.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BF}_{10}\text{N}_4\text{Si}$ (474.1) Ber. C 38.00 H 1.91 N 11.82 Gef. C 38.05 H 2.04 N 11.76

(Diethylboryl)(ethylphenylboryl)phenylamin (**5a**) und (Diethylboryl)(diphenylboryl)ethylamin (**8a**): Bei 25 h Erhitzen von 3.1 g (15 mmol) **1a** und 2.9 g (30 mmol) BEt_3 in 10 ml siedendem Hexan entstanden 299 ml (89%) N_2 und eine bei $87^\circ\text{C}/0.01$ Torr übergelende Mischung aus **5a** und **8a** im Verhältnis 45:55 (laut $^1\text{H-NMR}$), insgesamt 3.1 g (75%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.85$ – 1.00 (13.9 H, Et von **5a**, BEt_2 und CH_3 von NEt von **8a**), 3.41 (q, $J = 7.4$ Hz; 1.1 H, NCH_2 von **8a**), 7.23 (mc; 10H, Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 62$ (breit). – MS: $m/e = 277$ (16%; M^+), 248 (61%; M – Et), 200 (100; M – Ph), 172 (19; M – Ph – C_2H_4), 77 (22; Ph^+), 29 (56; Et^+) u. a.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}$ (277.0) Ber. C 78.04 H 9.10 N 5.06 Gef. C 77.12 H 9.19 N 5.36

[Bis(1-methylpropyl)boryl]([1-methylpropyl)phenylboryl]phenylamin (**5a'**) und [Bis(1-methylpropyl)boryl](diphenylboryl)(1-methylpropyl)amin (**8a'**): 4.5 g (22 mmol) **1a** und 10.0 g (55 mmol) $\text{B}(\text{sBu})_3$ wurden in 18 ml Nonan 3 h unter Rückfluß erhitzt; dabei wurden 497 ml (101%) N_2 aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und der Edukte hinterblieb ein nur unter Zersetzung destillierbares öliges Gemisch aus **5a'** und **8a'** im Verhältnis 80:20 (laut $^1\text{H-NMR}$), insgesamt 5.8 g (73%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.68$ – 1.78 (26.8H, *s*Bu von **5a'**, $\text{B}(\text{sBu})_2$ sowie CH_2 und CH_3 von $\text{N}(\text{sBu})$ von **8a'**), 3.56 (mc; 0.2H, CH von $\text{N}(\text{sBu})$), 7.03 – 7.55 (10H, Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 56$ (breit). – MS: $m/e = 332$ (3%; M – Et), 304 (31; M – Bu), 284 (19; M – Ph), 274 (13; M – Et – Bu – H), 254 (13; M – Et – Ph – H), 248 (46; M – Bu – C_2H_4), 228 (100; M – Ph – C_4H_8), 227 (64; M – Ph – Bu), 208 (76; M – BBu_2 – C_2H_4) u. a.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}$ (361.2) Ber. C 79.81 H 10.33 N 3.88 Gef. C 80.09 H 10.43 N 3.91

(Diethylboryl)[ethyl(2-methylphenyl)boryl](2-methylphenyl)amin (**5b**): 3.5 g (15 mmol) **1b** und 3.0 g (31 mmol) BEt_3 erbrachten nach 27 h in 10 ml siedendem Hexan 249 ml (74%) N_2 . Die Destillation des Produktes bei Sdp. $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr ergab 2.5 g (55%) **5b**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.70$ (mc; 15H, Et), 2.20 (s; 3H, CH_3 von $\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 2.40 (s; 3H, CH_3 von $\text{BC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.00 – 7.30 (8H, C_6H_4). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 60.6$. – MS: $m/e = 305$ (19%; M^+), 276 (100; M – Et), 213 (12; M – C_7H_8), 207 (33; M – BEt_3), 145 (22; M – Et – BEtTol), 91 (34; C_7H_7^+), 77 (18; Ph^+) u. a.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}$ (305.1) Ber. C 78.74 H 9.58 N 4.59 Gef. C 78.71 H 9.61 N 4.67

(Diethylboryl)[ethyl(2,4,6-trimethylphenyl)boryl](2,4,6-trimethylphenyl)amin (**5c**): Aus 4.5 g (15 mmol) **1c** und 4.1 g (42 mmol) BEt_3 wurden nach 5 h in 10 ml siedendem Heptan neben 305 ml (88%) N_2 4.2 g (78%) **5c** erhalten; Schmp. (aus Hexan) 140°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.45$ bis 0.68 (15H, Et), 2.08 (s; 6H, *o*- CH_3 von NMe_3), 2.20 (s; 6H, *p*- CH_3 von B - und NMe_3), 2.25 (s; 6H, *o*- CH_3 von BMe_3), 6.65 (s; 2H, *m*-H von NMe_3), 6.80 (s; 2H, *m*-H von BMe_3). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 61.4$. – MS: $m/e = 361$ (18%; M^+), 346 (0.3; M – Me), 332 (100; M – Et), 263 (4; M – BEt_3), 241 (45; M – C_9H_{12}), 213 (13; M – Et – C_9H_{11}) u. a.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}$ (361.2) Ber. C 79.81 H 10.33 N 3.88 Gef. C 79.47 H 10.40 N 3.50

(Diethylboryl)[ethyl(pentafluorphenyl)boryl](pentafluorphenyl)amin (**5d**) und [Bis(pentafluorphenyl)boryl](diethylboryl)ethylamin (**8d**): 21 h Erhitzen von 6.6 g (17 mmol) **1d** und 3.5 g (36 mmol) BEt_3 in 10 ml siedendem Heptan ergab 350 ml (92%) N_2 und nach Abfiltrieren fester Nebenprodukte und Abziehen unumgesetzter Edukte 5.9 g (76%) einer Mischung der Isomeren **5d** und **8d** im Verhältnis 30:70 (laut $^1\text{H-NMR}$ -Intensitäten). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.87 - 1.23$ (13.6H; Et von **5d**, BEt_2 und CH_3 von NEt von **8d**), 3.45 (q, $J = 7.3$ Hz; 1.4H, NCH_2 von **8d**). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 54$ (breit). – MS: $m/e = 457$ (5%; M^+), 428 (100; $\text{M} - \text{Et}$), 290 (76; $\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5$), 232 (20; $\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5 - 2\text{Et}$), 207 (27; $\text{C}_6\text{F}_5\text{BEt}^+$), 167 (5; C_6F_5^+) u. a.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}$ (456.9) Ber. C 47.32 H 3.31 N 3.07 Gef. C 47.50 H 3.27 N 3.15

[Bis(1-methylpropyl)boryl][(1-methylpropyl)(pentafluorphenyl)boryl](pentafluorphenyl)amin (**5d'**): 7.2 g (19 mmol) **1d** und 8.2 g (45 mmol) $\text{B}(\text{sBu})_3$ lieferten nach 2 h in 18 ml siedendem Nonan 392 ml (92%) N_2 . Feste Nebenprodukte wurden abfiltriert, überschüssige Edukte i. Vak. entfernt, so daß 8.4 g (82%) zähflüssiges **5d'** zurückblieben, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.83 - 1.53$ ($\text{B}(\text{sBu})$); kein Signal für CH von $\text{N}(\text{sBu})$. – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 57.9$. – MS: $m/e = 541$ (0.6%; M^+), 526 (0.4; $\text{M} - \text{Me}$), 512 (12; $\text{M} - \text{Et}$), 484 (81; $\text{M} - \text{Bu}$), 455 (17; $\text{M} - \text{Et} - \text{Bu}$), 427 (11; $\text{M} - 2 \text{Bu}$), 398 (15; $\text{M} - \text{Et} - 2 \text{Bu}$), 396 (15; $\text{M} - \text{Et} - 2 \text{Bu} - 2 \text{H}$), 373 (8; $\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5 - \text{H}$), 344 (6; $\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5 - \text{H} - \text{Et}$), 315 (77; $\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5 - \text{Bu} - 2 \text{H}$), 258 (61; $\text{M} - \text{C}_6\text{F}_5 - 2 \text{Bu} - 2 \text{H}$), 148 (100; $\text{M} - 2\text{C}_6\text{F}_5 - \text{Bu} - 2 \text{H}$) u. a.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}$ (541.1) Ber. C 53.27 H 5.03 N 2.59 Gef. C 53.27 H 5.45 N 2.88

5-Methyl-4-phenyl-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3,5,2-oxadiazaborolidin (**11c**): Zu einer siedenden Lösung von 2.2 g (16 mmol) *N*-Methylbenzaldimin-*N*-oxid in 20 ml Heptan wurde tropfenweise eine Lösung von 4.4 g (15 mmol) **1c** in 30 ml Heptan gegeben. Nach Auffangen von 333 ml (99%) N_2 erbrachte die Aufarbeitung 5.7 g (95%) hellgelbes **11c**, Schmp. (aus Heptan) 151 °C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.25$ (s; 3H, *o*- CH_3 I von *N*Mes), 2.16 (s; 6H, *p*- CH_3 von *B*- und *N*Mes), 2.26 (s; 6H, *o*- CH_3 von *B*Mes), 2.55 (s; 3H, *o*- CH_3 II von *N*Mes); 3.16 (s; 3H, NCH_3), 5.46 (s; 1H an Ring-C-Atom), 6.55 (s; 2H, *m*-H von *N*Mes), 6.75 (s; 5H, Ph), 6.93 (s; 2H, *m*-H von *B*Mes). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 32.3$. – MS: $m/e = 398$ (49%; M^+), 382 (1; $\text{M} - \text{Me} - \text{H}$), 320 (100; $\text{M} - \text{Ph} - \text{H}$), 279 (15; $\text{M} - \text{Mes}$), 278 (16; $\text{M} - \text{Mes} - \text{H}$), 263 (92; MesBNMes^+), 146 (26; MesBO^+) u. a.

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}$ (398.4) Ber. C 78.39 H 7.84 N 7.03 Gef. C 78.66 H 7.77 N 7.05

- ¹⁾ P. I. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. **326**, 53 (1963).
- ²⁾ P. I. Paetzold, P. P. Habereeder und R. Müllbauer, J. Organomet. Chem. **7**, 45, 51 (1967).
- ³⁾ J. E. Leffler und L. J. Todd, Chem. Ind. (London) **1961**, 512.
- ⁴⁾ J. B. Leach und J. H. Morris, J. Organomet. Chem. **13**, 313 (1968).
- ⁵⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- ⁶⁾ P. Paetzold und C. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).
- ⁷⁾ P. I. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. **326**, 58 (1963).
- ⁸⁾ P. Paetzold, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 437 (1967).
- ⁹⁾ P. I. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. **326**, 47 (1963).
- ¹⁰⁾ U. Müller, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1997 (1971).
- ¹¹⁾ R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **618**, 31 (1958).
- ¹²⁾ G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby und A. J. Rutkowski, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5190 (1957).
- ¹³⁾ R. Köster und R. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
- ¹⁴⁾ H. C. Brown und V. H. Dodson, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2302 (1957).
- ¹⁵⁾ R. D. Chambers und R. Chivers, J. Chem. Soc. **1965**, 3933.
- ¹⁶⁾ O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein, J. Chem. Soc. **1926**, 2386.
- ¹⁷⁾ H. Nöth und W. Tinhof, Chem. Ber. **108**, 3109 (1975).