

Darstellung, Reaktionen und Struktur von *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran

Peter Paetzold^{*a}, Christoph von Plotho^a, Günter Schmid^b, Roland Boese^b, Bernhard Schrader^c, Daniel Bougeard^c, Uwe Pfeiffer^c, Rolf Gleiter^d und Wolfgang Schäfer^d

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule^b,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen,

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule^c,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen, und

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^d,
Im Neuenheimer Feld 7, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 30. Mai 1983

Das Iminoboran $t\text{BuB}=\text{N}t\text{Bu}$ (**1**) bildet sich in der Gasphase bei 530 °C aus dem Aminoboran $\text{Cl}(t\text{Bu})\text{B}-\text{N}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$ durch Abspaltung von Me_3SiCl . Das Boran **1** dimerisiert langsam zum Diazadiboretidin $[t\text{BuBN}t\text{Bu}]_2$ (**2**). Für Iminoborane typische Reaktionen, nämlich die Ethyloborierung mit BEt_3 , die [2 + 3]-Cycloaddition mit PhN_3 und die Azidosilierung mit Me_3SiN_3 , führen auch mit **1** zu den erwarteten Produkten. Die Molekül- und Kristallstrukturen von **1** und **2** werden angegeben; die zentrale CBNC-Kette von **1** ist linear gebaut, der BN-Abstand beträgt 125.8 pm; das Vierringgerüst von **2** wird durch die sperrigen Ring-Liganden aus der Planarität gedrängt. In seinen strukturellen Eigenschaften ist das Iminoboran **1** mit dem isoelektronischen Alkin $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ (**3**), das Cyclodimere **2** mit dem isoelektronischen Cyclobutadien $[t\text{BuC}=\text{C}t\text{Bu}]_2$ (**4**) vergleichbar. Die Stärke der Dreifachbindung fällt von **3** nach **1** in ähnlicher Weise ab wie beim Übergang von N_2 zu CO.

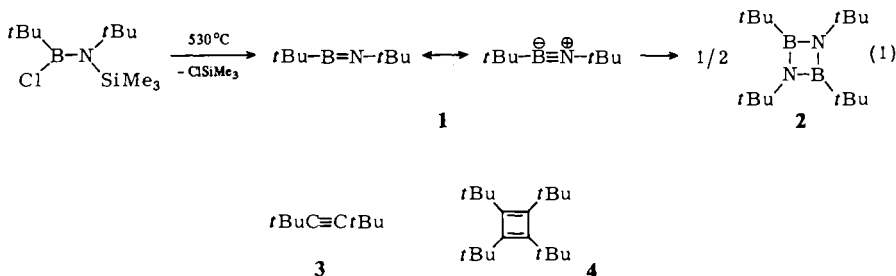
Preparation, Reactions, and Structure of *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)borane

The iminoborane $t\text{BuB}=\text{N}t\text{Bu}$ (**1**) is formed from the aminoborane $\text{Cl}(t\text{Bu})\text{B}-\text{N}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$ by the elimination of Me_3SiCl in the gas phase at 530 °C. Compound **1** slowly dimerizes to the diazadiboretidine $[t\text{BuBN}t\text{Bu}]_2$ (**2**). In a way typical for iminoboranes, the borane **1** undergoes an ethyloboration with BEt_3 , a [2 + 3]-cycloaddition with PhN_3 , and an azidosilation with Me_3SiN_3 . The crystal and molecular structure of **1** and **2** are described; there is a linear central CBNC-chain in **1** with a BN-bond distance of 125.8 pm; the ring-skeleton of **2** deviates from planarity by the influence of the bulky ring ligands. The structural properties of the iminoborane **1** are comparable to those of the isoelectronic alkyne $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ (**3**), and the properties of the cyclodimer **2** are comparable to those of the isoelectronic cyclobutadiene $[t\text{BuC}=\text{C}t\text{Bu}]_2$ (**4**). The strength of the triple bond decreases from **3** to **1** in a similar manner as by going from N_2 to CO.

Darstellung und Reaktionen von *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**1**)

Aus dem Aminoboran $\text{Cl}(t\text{Bu})\text{B}-\text{N}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$, das aus dem Chlorboran $\text{Cl}_2\text{B}t\text{Bu}$ und dem Lithiumamid $\text{LiN}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$ zugänglich ist, läßt sich in der bekannten

Weise¹⁾ bei 530°C die Titelverbindung **1** als farblose, bei 10°C im Vakuum umkondensierbare Flüssigkeit gewinnen. Im Gegensatz zu anderen Iminoboranen ist die Metastabilität von **1** so groß, daß nach 3 Tagen bei 50°C erst 50% zum 1,3,2,4-Diazadiboretidin **2** dimerisiert sind [Gl. (1)].

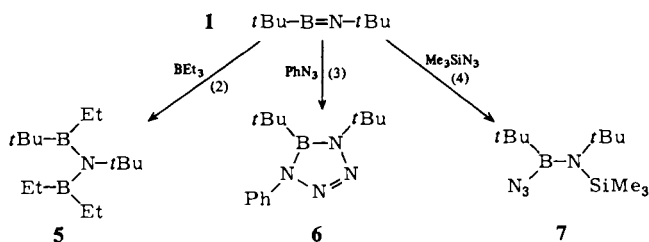


Iminoborane mit einer *tert*-Butyl-Gruppe am N-, aber weniger sperrigen, nämlich unverzweigten Alkylgruppen am B-Atom stabilisieren sich durch Trimerisierung zum entsprechenden Borazin¹⁾, während eine Pentafluorphenyl-Gruppe am B-Atom ebenfalls zu einer Dimerisierung des entsprechenden Iminoborans führt²⁾. Kalottenmodelle zeigen, daß ein hypothetisches Hexa-*tert*-butylborazin aus sterischen Gründen kaum existieren kann, so wie ja auch bis jetzt das mit dem Borazin isoelektronische Hexa-*tert*-butylbenzol nicht bekannt geworden ist. Aber auch im Diazadiboretidin **2** ist die Wechselwirkung zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen so stark, daß die vier Ring-Atome und mehr noch die *tert*-C-Atome der vier *tert*-Butyl-Gruppen aus der Coplanarität gedrängt werden (s. u.). Die konstitutionelle Alternative eines 1,2,3,4-Diazadiboretidins mit einer BB- und einer NN-Bindung, wie es mit den Röntgenbeugungsdaten vereinbar gewesen wäre, läßt sich leicht durch Alkohololyse von **2** mit Isopropylalkohol ausschließen, die zu *tert*-Butylamin und *tert*-Butyldi(isopropoxy)boran, nicht aber zu Produkten mit BB- oder NN-Bindung führt.

Das Iminoboran **1** ist mit Di-*tert*-butylethin (**3**), die Vierring-Verbindung **2** mit Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (**4**) isoelektronisch. In der röntgenographisch ermittelten Molekül- und Kristallstruktur (s. u.) stimmen die isoelektronischen Paare **1** und **3** bzw. **2** und **4** gut überein. Das von uns gemessene kleine Dipolmoment von 0.20 ± 0.03 D macht die BN-Dreifachbindung von **1** ähnlich unpolar wie die CO-Dreifachbindung in Kohlenstoffoxid, so daß das isoelektronische Paar **1** und **3** dem Paar CO und N₂ vergleichbar wird.

Die Ethyloborierung von **1** mit Triethylboran führt erwartungsgemäß nach Gl. (2) zum Diborylamin **5**. Während aber in analog zu Gl. (2) entstandenen Diborylaminen kein Anlaß zu Zweifeln darüber besteht, daß die BNB-Kette und die fünf an sie gebundenen Nachbaratome koplanar angeordnet sind und damit eine maximale π -Elektronen-Überlappung sicherstellen¹⁾, findet man im ¹¹B-NMR-Spektrum von **5** ein Signal bei 76.8 ppm, das ein dreifach koordiniertes B-Atom ohne jede π -Wechselwirkung andeutet, und ein zweites ¹¹B-NMR-Signal bei 44.8 ppm, das auf ein B-Atom mit starker BN- π -Bindung hinweist. Der Verdacht liegt nahe, daß die Bindungsebene der ersten Boryl-Gruppe mehr oder weniger senkrecht auf den mehr oder weniger coplanaren Bin-

dingsebenen der NB_2 -Gruppierung und der zweiten Boryl-Gruppe steht, so daß nur diese mit dem freien Elektronenpaar der Amino-Gruppe wechselwirken kann. Da die Verbindung **1** mit einem ^{10}B -Gehalt von 91% mit BEt_3 ein Diborylamin **5** liefert, bei dem nur noch Andeutungen des ^{11}B -NMR-Signals bei 76.8 ppm zu finden sind, ist es die BEt_2 -Gruppe, die coplanar mit der BNB-Gruppierung angeordnet ist. In den mit **5** vergleichbaren Verbindungen der Formel $\text{Et}(\text{R})\text{B}-\text{N}(\text{tBu})\text{BEt}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) können offenbar beide B-Atome eine π -Wechselwirkung eingehen, denn man findet nur je ein ^{11}B -NMR-Signal im Bereich 56.3 – 59.2 ppm¹⁾.



Mit PhN_3 als 1,3-Dipol reagiert **1** erwartungsgemäß nach Gl. (3) als Dipolarophil zum Tetrazaborolin **6**.

Daß **1** mit Azidotrimethylsilan gemäß Gl. (4) zum Azidoaminoboran **7** azidosiliert wird, war ebenfalls erwartet worden, nicht jedoch, daß die Nebenreaktion zum Tetrazaborolin, also die zu Gl. (3) analoge Reaktion, hier vollkommen unterbleibt, während man sie mit weniger sperrigen Resten als der *tert*-Butyl-Gruppe am B-Atom beobachten kann¹⁾.

Molekül- und Kristallstrukturen der Titelverbindung **1** und ihres Cyclodimeren **2**

Die flüssige Verbindung **1** wurde unter N_2 in eine gekühlte Glaskapillare von 0.1 mm Durchmesser abgefüllt und diese unter Kühlung auf einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer montiert. Bei -40°C wurde ein polykristallines Material erhalten, aus dem wir mit Hilfe eines Miniatur-Zonenschmelz-Verfahrens unter Verwendung fokussierter IR-Strahlung³⁾ einen Einkristall gewinnen wollten; wir konnten jedoch nur einen Zwillingskristall erhalten, dessen beide Zellen getrennt durch Zentrieren und Indizieren von jeweils 25 Reflexen bestimmt und durch Schwenkaufnahmen bestätigt wurden. Eine $2\theta : \omega$ -scan-Datensammlung (96 steps) der gesamten Halbkugel bei -85°C des stärker streuenden Zwillingskristalls erbrachte einen Datensatz, aus dem mit Hilfe eines Profil-Fitting-Programms^{4,5)} die asymmetrischen Reflexe eliminiert wurden.

5 weitere Reflexe, die beim Mitteln der symmetrieäquivalenten Reflexe eine größere geschätzte Standardabweichung als $5 \cdot [\sigma(F)^2 + 0.001 \cdot F^2]^{-2}$ aufwiesen, blieben unberücksichtigt. Die Lösung der Struktur mit direkten Methoden, ihre Verfeinerung nach der Block-Kaskadenmethode und ihre Darstellung fand mit Hilfe der SHELXTL-Programme auf einem Rechner vom Typ NOVA 3/12 (Data General) statt. Neben der gewählten Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) kamen die Raumgruppen $Pna2_1$ (Nr. 33) und $P2_1/c$ (Nr. 14) in Frage. Strukturverfeinerungen in diesen Raumgruppen ergaben jedoch schlechtere R -Werte. Die Lageparameter der H-Atome wurden berechnet, wobei die CH_3 -Gruppen für die Verfeinerung als in sich starr angesehen wurden (CH -Abstand 98 pm, Winkel HCH 109.5°). Es war nicht möglich, weder aufgrund unterschiedlicher Temperaturparameter noch aufgrund verfeinerter Besetzungsfaktoren bei nicht variierten Tempe-

raturparametern, zwischen B- und N-Atomen zu unterscheiden. Es mußte daher angenommen werden, daß diese Atome fehlgeordnet sind. Die Elektronendichteverteilung zeigte bei beiden Atomen nur ein einziges Maximum, ebenso hatten die Schwingungsellipsoide bei anisotroper Verfeinerung entlang der BN-Bindungsline die kleinsten Hauptachsen. Verfeinerungen mit halben Besetzungsfaktoren und freien Ortskoordinaten für B und N sowie mit den gleichen Ortskoordinaten für B(1) und N(1) bzw. B(2) und N(2) ergaben sehr unterschiedliche Temperaturparameter. Unter der Annahme, daß das Streuvermögen von gleichermaßen fehlgeordneten B- und N-Atomen dem des C-Atoms ähnlich ist, wurden für die Verfeinerungen von B(1) und N(1) die Streufaktoren von C verwendet. Die U_{22} -Werte für C(5) und C(8) sind für die Meßtemperatur von -85°C zu hoch, so daß auch auf eine Fehlordnung der *tert*-Butyl-Gruppen zu schließen ist.

In den anderen erwähnten Raumgruppen ergaben sich bei der Verfeinerung ebenfalls ähnliche anisotrope Temperaturfaktoren.

Ein Kristall der bei 0°C festen Verbindung **2** wurde unter N_2 bei -50°C in eine Glaskapillare eingeschmolzen und bei -80°C vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich nach dem Zentrieren und Indizieren eines Satzes von 25 Reflexen, die in einem 2Θ -Bereich von $20 - 25^\circ$ lagen. Eine Datensammlung nach der 2Θ : ω -scan-Technik mit Untergrund-Peak-Untergrund-Messung ergab bei gleicher Meßzeit für Peak und Untergrund einen Datensatz, für den die Raumgruppen $P2/c$ (Nr. 13) und Pc (Nr. 7) möglich waren. Verfeinerungen in beiden Raumgruppen nach der Strukturlösung mit direkten Methoden führten in der Raumgruppe $P2/c$ zu einer BB- und einer NN-Bindung als Folge einer C_2 -Achse; da das Vorliegen solcher Bindungen durch Solvolysversuche an **2** ausgeschlossen werden konnte, kommt die Raumgruppe $P2/c$ nicht in Frage. In der Raumgruppe Pc ließen sich wie bei **1** die B- und N-Atome nicht unterscheiden, und Verfeinerungen mit umgekehrter Zuordnung von B und N ergaben keine nennenswerten Unterschiede. In den Elektronendichtekarten waren keine doppelten Maxima erkennbar. Verfeinerungen mit den Streufaktoren von C, die dann wiederum die Raumgruppe $P2/c$ erlaubten, führten zu denselben Ergebnissen. Es muß daher angenommen werden, daß B und N fehlgeordnet sind. Die Zuordnung in

Tab. 1. Strukturdaten von **1** und **2**

	1	2
<i>a</i> (pm)	1795.7(11)	917.9(3)
<i>b</i> (pm)	1001.4(5)	915.3(3)
<i>c</i> (pm)	586.7(5)	1195.1(3)
β (grad)		110.46(3)
<i>V</i> (pm ³)	$1.055(1) \cdot 10^9$	$0.9407(6) \cdot 10^9$
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pc</i>
<i>Z</i> (Moleküle pro Zelle)	4	2
ρ (ber. Dichte, in g/cm ³)	0.875	0.982
Zahl der gemess. unabhängigen Reflexe ^{a)}	1117	2523
Zahl der beobachteten Reflexe mit $F_o \geq A \cdot \sigma(F_o)$	657	1980
<i>A</i> -Wert	6	4.5
Meßtemperatur ($^\circ\text{C}$)	-85 ± 0.5	-80 ± 0.5
Scan-Bereich (in 2Θ)	3 – 50	3 – 45
Variable Meßzeit (grad/min) ^{b)}	1.5 – 30	2 – 30
Maximale Restelextronendichte (e/pm ³)	$0.14 \cdot 10^{-6}$	$0.3 \cdot 10^{-6}$
<i>R</i> -Wert ^{c)}	0.054	0.056
<i>R_w</i> -Wert ^{d)}	0.062	0.059
<i>G</i> -Wert	0.0012	0.0014

a) Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator. – b) Minimum bei $I < 150$ counts/s, Maximum bei $I > 2500$ counts/s. – c) $R = \sum (|F_o - F_c|) / \sum F_o$. – d) $R_w = \sum [(|F_o - F_c|)/w] / \sum (F_o/w)$ mit $w = 1/[\delta^2(F_o) + G \cdot F_o^2]$.

Tab. 2. Koordinaten x, y, z der Atome X (in Vielfachen der Achsenlängen), Temperaturparameter U_{ij} (in pm^2 , berechnet nach $\exp\{-2\pi^2[U_{11}a^*^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots]\}$) sowie einige Abstände X-Y (in pm) und Bindungswinkel X-Y-Z (in grad) von **1** (in Klammern Standardabweichung für die letzte Ziffer; zur Numerierung siehe Abb. 1)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B(N)	0,95962(15)	0,25	-0,04230(59)	0,0437(14)	0,0542(16)	0,0495(18)	0	0,0011(14)	0
N(B)	0,89566(15)	0,25	0,04505(60)	0,0438(15)	0,0516(16)	0,0525(19)	0	0,0019(14)	0
C(3)	1,03403(14)	0,25	-0,14941(59)	0,0358(13)	0,0616(18)	0,0557(20)	0	0,0061(13)	0
C(4)	1,04101(16)	0,37315(28)	-0,29894(63)	0,0714(17)	0,0747(18)	0,0986(25)	0,0077(17)	0,0324(17)	-0,0065(12)
C(5)	1,09273(23)	0,25	0,03455(99)	0,0427(17)	0,2198(72)	0,0695(30)	0	-0,0053(20)	0
C(6)	0,82037(14)	0,25	0,14889(62)	0,0316(13)	0,0674(19)	0,0591(21)	0	0,0064(14)	0
C(7)	0,77876(14)	0,37291(26)	0,06792(66)	0,0536(13)	0,0748(17)	0,1008(29)	0,0007(17)	0,0133(14)	0,0142(12)
C(8)	0,82767(24)	0,25	0,40103(76)	0,0529(21)	0,2018(64)	0,0514(29)	0	0,0125(18)	0

	X - Y	X - Y - Z	X - Y - Z
B - N	125,8(4)	B(N) - N(B) - C(6)	179,8(5)
B(N) - C(3)	147,7(4)	N(B) - B(N) - C(3)	178,9(3)
N(B) - C(6)	148,3(4)	B(N) - C(3) - C(4)	108,7(2)
C(3) - C(4)	151,9(4)	B(N) - C(3) - C(5)	109,1(3)
C(3) - C(5)	150,9(6)	N(B) - C(6) - C(7)	108,7(2)
C(6) - C(7)	151,6(3)	C(4) - C(3) - C(4A)	108,7(2)
C(6) - C(8)	148,5(6)	C(4) - C(3) - C(5)	110,8(2)
		C(7) - C(6) - C(7A)	108,5(3)
		C(7) - C(6) - C(8)	110,8(2)

Tab. 3. Koordinaten x, y, z der Atome X (in Vielfachen der Achsenlängen), Temperaturparameter U_{ij} (in pm^2) sowie einige Abstände X-Y (in pm), Bindungswinkel X-Y-Z (in grad) und Torsionswinkel W-X-Y-Z (in grad) von **2** (in Klammern Standardabweichung für die letzte Ziffer; zur Numerierung siehe Abb. 2)

X	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	0,4534(3)	0,2270(3)	0,5193(3)	0,049(2)	0,041(1)	0,059(2)	0,015(1)	0,026(1)	0,012(1)
N(2)	0,2845(5)	0,0634(4)	0,5026(5)	0,037(2)	0,037(2)	0,065(3)	-0,004(2)	0,007(2)	0,006(2)
B(1)	0,2793(3)	0,2227(3)	0,4810(3)	0,021(1)	0,016(1)	0,052(2)	-0,003(1)	0,020(1)	0,004(1)
B(2)	0,4440(5)	0,0658(4)	0,4994(5)	0,014(2)	0,020(2)	0,059(3)	0,010(2)	0,015(2)	0,005(2)
C(1)	0,1472(3)	0,3377(3)	0,4312(2)	0,042(1)	0,029(1)	0,036(1)	-0,005(1)	0,018(1)	0,001(1)
C(2)	0,1969(7)	0,4543(6)	0,3638(6)	0,040(3)	0,046(3)	0,053(3)	-0,013(2)	0,002(2)	0,012(2)
C(3)	0,1090(4)	0,4079(4)	0,5364(3)	0,048(2)	0,046(2)	0,047(2)	-0,023(1)	0,022(1)	0,006(1)
C(4)	0,0014(3)	0,2697(3)	0,3428(3)	0,039(2)	0,037(1)	0,047(2)	0,005(1)	0,001(1)	0,010(1)
C(5)	0,5767(3)	0,3382(3)	0,5643(2)	0,023(1)	0,033(1)	0,034(1)	0,003(1)	-0,001(1)	-0,010(1)
C(6)	0,7252(3)	0,2666(4)	0,6554(3)	0,033(1)	0,049(2)	0,048(2)	0,013(1)	0,005(1)	-0,004(1)
C(7)	0,6211(4)	0,4119(4)	0,4684(4)	0,045(2)	0,045(2)	0,058(2)	0,001(2)	0,018(2)	-0,002(1)
C(8)	0,5254(7)	0,4576(5)	0,6345(5)	0,057(3)	0,029(2)	0,040(2)	-0,017(2)	0,017(2)	-0,005(2)
C(9)	0,5525(5)	-0,0474(4)	0,4752(4)	0,022(2)	0,026(2)	0,039(2)	-0,009(2)	-0,001(2)	0,005(1)
C(10)	0,4562(3)	-0,1716(3)	0,3919(3)	0,039(1)	0,038(1)	0,039(1)	-0,015(1)	0,010(1)	0,007(1)
C(11)	0,6494(3)	0,0228(4)	0,4117(3)	0,036(1)	0,056(2)	0,048(2)	0,009(1)	0,026(1)	0,015(1)
C(12)	0,6565(3)	-0,1204(3)	0,5904(3)	0,023(1)	0,035(1)	0,040(1)	-0,003(1)	0,002(1)	0,007(1)
C(13)	0,1787(5)	-0,0500(5)	0,5234(4)	0,033(2)	0,039(2)	0,030(2)	-0,010(2)	0,021(2)	-0,007(2)
C(14)	0,077E(3)	0,0229(3)	0,5879(3)	0,029(1)	0,047(2)	0,032(1)	-0,001(1)	0,007(1)	0,003(1)
C(15)	0,0652(4)	-0,1192(4)	0,4066(3)	0,058(2)	0,045(2)	0,038(1)	-0,015(1)	0,021(1)	-0,007(1)
C(16)	0,2704(4)	-0,1662(3)	0,6078(3)	0,039(2)	0,037(2)	0,056(2)	-0,002(1)	0,015(1)	-0,002(1)

	X - Y	X - Y - Z	W - X - Y - Z
B(1) - N(1)	150,0(4)	N(1) - B(1) - N(2)	90,5(2)
B(2) - N(2)	148,1(7)	B(1) - N(2) - B(2)	87,2(3)
B(1) - N(2)	147,5(5)	N(1) - B(2) - N(2)	90,7(3)
B(2) - N(1)	148,9(5)	B(2) - N(1) - B(1)	86,0(2)
N(1) - C(5)	147,3(4)	B(2) - N(2) - C(13)	136,1(4)
N(2) - C(13)	150,2(7)	B(1) - N(2) - C(13)	136,6(4)
B(1) - C(1)	155,4(3)	N(2) - B(1) - C(1)	134,8(3)
B(2) - C(9)	153,8(7)	N(1) - B(1) - C(1)	134,6(2)
		B(2) - N(1) - B(1) - N(2)	17,8
		B(2) - N(2) - B(1) - N(1)	-17,9
		B(1) - N(2) - B(2) - N(1)	18,0
		B(1) - N(1) - B(2) - N(2)	-17,8
		C(13) - N(2) - B(1) - C(1)	-23,5
		C(5) - N(1) - B(2) - C(9)	-26,1

Tab. 3 erfolgte lediglich aufgrund der Annahme, daß die NC-Abstände etwas kürzer sind als die BC-Abstände. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wobei die CH_3 -Gruppen wieder als starr angesehen wurden.

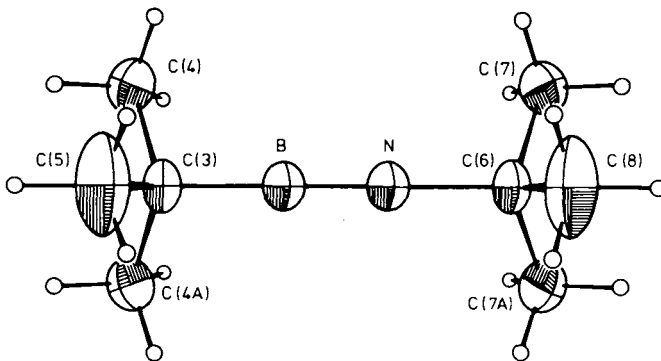


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 (schwere Atome als Schwingungsellipsoide)

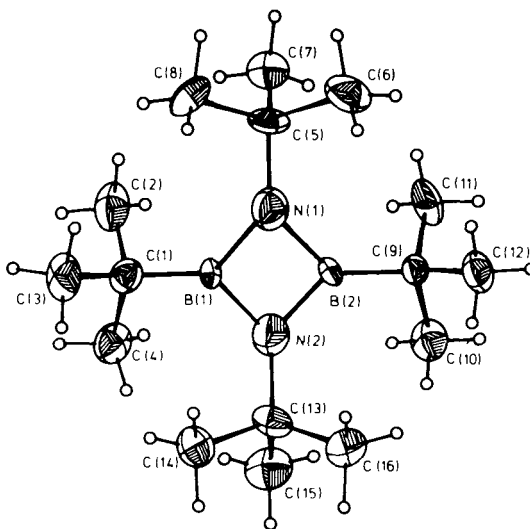


Abb. 2. Molekülstruktur von 2 in der Aufsicht (schwere Atome als Schwingungsellipsoide)

Ein wichtiges Struktur-Merkmal der Verbindung 1 ist die lineare Anordnung der zentralen CBNC-Kette mit den beiden ekliptisch angeordneten *t*Bu-Gruppen (Abb. 1). Dies steht auch in Übereinstimmung damit, daß keine intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten sind, insbesondere keine BN-Wechselwirkungen, die die molekulare CBNC-Kette aus der Linearität drängen könnten. Vielmehr bilden die Moleküle 1 im Kristall schichtenweise Zick-Zack-Ketten, die so gegeneinander verschoben sind, daß die *t*Bu-Gruppen intermolekular „auf Lücke“ stehen. – Der Abstand von 125.8 pm ist der kürzeste bisher für eine BN-Bindung gefundene. Im Diaminobor-

Kation $[R_2N=B=NR'_2]^+$ mit linear gebauter NBN-Kette finden sich BN-Abstände von 130 und 142 pm⁶⁾, und in gewöhnlichen Aminoboranen vom Typ X_2B-NR_2 mit trigonal planar koordiniertem B-Atom und mit BN- π -Bindungsanteilen liegen die BN-Abstände durchwegs oberhalb von 140 pm⁷⁾. Der lineare Bau der zentralen CBNC-Kette in **1** spricht dafür, daß das B- mit dem N-Atom außer durch eine σ -Bindung durch zwei orthogonale π -Bindungen verknüpft wird, daß also eine Dreifachbindung ähnlich wie in Alkinen vorliegt. Dasselbe läßt sich aus dem kurzen BN-Abstand ableiten. Die Analogie zwischen **1** und dem isoelektronischen Alkin **3** geht noch weiter: In **3** sind die *t*Bu-Gruppen wie in **1** ekliptisch angeordnet, und **3** kristallisiert mit **1** isotyp⁸⁾. Allerdings ist der $C\equiv C$ -Abstand in **3** mit 118 pm um knapp 8 pm kürzer als der BN-Abstand in **1**. Dies läßt auf eine größere Bindungsstärke der Dreifachbindung in Alkinen, verglichen mit der in den isoelektronischen Iminoboranen, schließen.

Das Molekül **2** (Abb. 2) weist keine erheblichen Unterschiede in den vier BN-Bindungslängen auf. Der durchschnittliche BN-Abstand beträgt 148.6 pm und ist damit deutlich länger als im vergleichbaren 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin²⁾ mit durchschnittlich 143.0 pm oder in Bis(dimethylamino)boran mit 142.8 pm⁸⁾ oder in anderen Aminoboranen⁷⁾. Auch im isoelektronischen Cyclobutadien **4** wird eine starke Dehnung der CC-Abstände gegenüber dem erwarteten Standardwert beobachtet^{9,10)}. – Der BNBV-Vierring in **2** ist stark gefaltet, wie aus Abb. 3 gut zu ersehen ist. Die beiden Faltwinkel, die durch die B(1)–B(2)- bzw. die N(1)–N(2)-Achse als Schnittkanten definiert sind, betragen jeweils 155°, die entsprechenden Winkel in der Vergleichssubstanz **4** dagegen 170.2°; die Verbindung **2** ist also deutlich stärker gefaltet. Dies ergibt sich auch aus dem Vergleich der Vierring-Torsionswinkel von ca. 18° in **2** gegenüber 6.9° in **4**. Die stärkere Faltung bringt die sperrigen *tert*-Butyl-Gruppen von **2** in eine günstigere Position; so sind die Abstände zwischen den H-Atomen benachbarter *t*Bu-Gruppen mit 198–201 pm deutlich größer als die entsprechenden Abstände in **4** mit 178–191 pm. Die intermolekularen Atomabstände im Kristall liegen außerhalb der Summe entsprechender van der Waals-Radien und lassen damit keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen **2** erkennen.

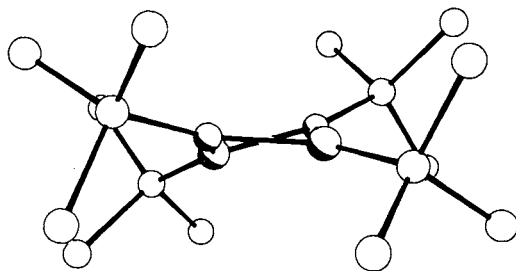


Abb. 3. Molekülstruktur von **2** in der Seitenansicht (ohne H-Atome)

Molekülschwingungen in der Titelverbindung

Ein Kapillarfilm von **1** wurde bei Raumtemp. IR-spektroskopisch vermessen. Die Ramanspektren von **1** und **3** wurden von kristallinem Material bei -5°C gewonnen (Abb. 4).

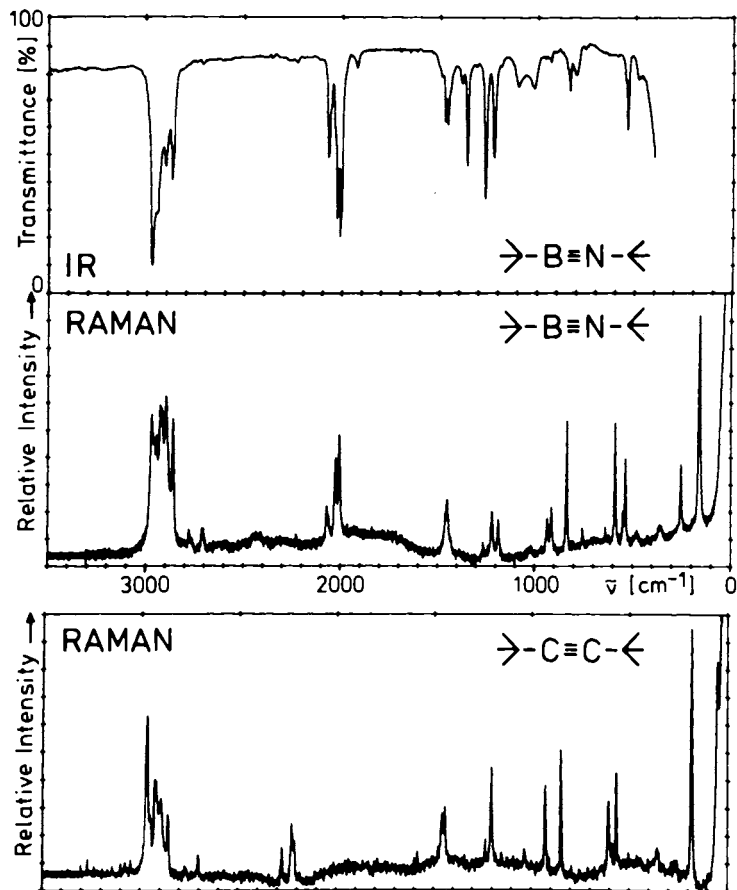


Abb. 4. Infrarot- und Ramanspektrum von **1** und Ramanspektrum von **3**

Eingehendere Untersuchungen unter Zuhilfenahme ^{10}B -markierter Moleküle sowie der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten sind in Vorbereitung, so daß wir uns hier auf die Interpretation des Dreibandensmusters im Bereich der für die Dreifachbindung charakteristischen Valenzschwingungen beschränken.

Für **3** finden sich in diesem Bereich Banden bei 2214 , 2231 und 2282 cm^{-1} , die vermutlich zum Grundton $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, zur Schwingung $\nu^*(\text{C}\equiv\text{C})$ eines bereits thermisch zur symmetrischen Deformationsschwingung angeregten Moleküls („hot band“) sowie zum ersten Oberton einer anderen Normalschwingung, der mit $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ gekoppelt ist (Fermiresonanz), gehören. Es erscheint uns u. a. aufgrund der Intensitätsverhältnisse plausibel, die Bande bei 2214 cm^{-1} als $\nu^*(\text{C}\equiv\text{C})$ zu deuten. Eine Entkoppelung der Banden bei 2231 und 2282 cm^{-1} mit Hilfe ihres Intensitätsverhältnisses führt zum „ungestörten“ Grundton $\nu_0(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 2244 cm^{-1} ¹¹⁾.

Unproblematischer ist die Zuordnung der Banden von **1**, da $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ und $\nu(^{10}\text{B}\equiv\text{N})$ um mehr als 50 cm^{-1} auseinanderliegen sollten. Die kurzwellige Bande bei

2072 cm^{-1} sehen wir daher als $\nu(^{10}\text{B}\equiv\text{N})$ an. Für die Banden bei 2010 und 2031 cm^{-1} nehmen wir Fermiresonanz an, entkoppeln wieder mit Hilfe der Intensitätsregel¹¹⁾ und erhalten den ungestörten Grundton $\nu_0(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ bei 2018 cm^{-1} .

Unter der Annahme, die beiden Dreifachbindungen in **1** und **3** hätten dieselbe Bindungsordnung, lassen sich nach der Siebertschen Regel¹²⁾ näherungsweise jene Kraftkonstanten errechnen, deren Einsetzen in ein lineares Viermassenmodell unter Vernachlässigung der Wechselwirkungskonstanten es erlaubt, die Schwingungsfrequenzen für $\nu_0(\text{B}\equiv\text{N})$ und $\nu_0(\text{C}\equiv\text{C})$ zu bestimmen. Die so errechneten, stark fehlerbehafteten Absolutwerte interessieren hier weniger als ihr Verhältnis, das 0.972 beträgt. Da das gemessene Verhältnis von 2018 : 2244 = 0.899 deutlich kleiner ausfällt, müssen wir schließen, daß die Bindungsordnung der Dreifachbindungen in **1** und **3** nicht dieselbe ist und daß sich die wirklichen Kraftkonstanten für die Dreifachbindungs-Valenzschwingungen wie 0.899² : 0.972² verhalten, d. h. die Kraftkonstante $f(\text{B}\equiv\text{N})$ beträgt nur 86% des Werts für eine „echte“ Dreifachbindung. – Ein hiermit vergleichbares Kraftkonstanten-Verhältnis erhält man, wenn man stark vereinfacht $f(\text{B}\equiv\text{N})$ dem Ausdruck $[\nu_0(^{11}\text{B}\equiv\text{N})]^2(1/m_{\text{B}} + 1/m_{\text{N}})$ und $f(\text{C}\equiv\text{C})$ dem Ausdruck $[\nu_0(\text{C}\equiv\text{C})]^2(2/m_{\text{C}})$ proportional setzt, so daß sich als Verhältnis der Wert 0.834 ergibt. Mit $f(\text{C}\equiv\text{C}) = 15.9 \text{ N/cm}$ für Ethin¹⁵⁾ resultiert $f(\text{B}\equiv\text{N}) = 13.3 \text{ N/cm}$ für **1**. Ältere infrarotspektroskopische Untersuchungen an den matrixisolierten Molekülen $\text{HB}\equiv\text{NH}$ und $\text{DB}\equiv\text{ND}$ hatten zu einer Kraftkonstante $f(\text{B}\equiv\text{N})$ von 13.14 N/cm geführt, das sind 83% des Wertes für $f(\text{C}\equiv\text{C})$ von $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ¹³⁾.

Insgesamt läßt sich aus den Schwingungsspektren von **1** und **3** derselbe, jedenfalls qualitativ gültige und grundsätzlich bedeutende Schluß ziehen wie auch aus den BN- bzw. CC-Bindungslängen von **1** und **3**: Die BN-Bindung in **1** kann als Dreifachbindung angesehen werden, die aber schwächer ausgeprägt ist als die CC-Dreifachbindung in **3**. Hier wie dort drängt sich der Vergleich mit dem Verbindungspaar CO und N_2 auf; aus den gemessenen Ramanbanden von 2145 bzw. 2330.7 cm^{-1} ¹⁴⁾ ergibt sich, daß $f(\text{C}\equiv\text{O})$ ebenfalls nur 83% von $f(\text{N}\equiv\text{N})$ beträgt.

Das mit 0.20 D relativ kleine Dipolmoment von **1** bedeutet, daß der Grundzustand der BN-Valenzschwingung ziemlich unpolar ist. Die relativ große Intensität von $\nu(^{11}\text{B}\equiv\text{N})$ läßt den Schluß zu, daß der erste angeregte Zustand dieser Schwingung erheblich polarer sein muß, daß also diese Schwingung mit einer bedeutenden Umorganisation in der elektronischen Struktur von **1** einhergeht. Wir werden diesen Gesichtspunkt an anderer Stelle weiterverfolgen.

Photoelektronenspektren der Titelverbindung **1** und ihres Cyclodimeren **2**

Die PE-Spektren von **1** und **2** zeigt Abb. 5.

Das Iminoboran **1** ergibt eine Bande bei 9.35 eV mit einer sich andeutenden Feinstruktur, die einer Schwingung bei ca. 1500 cm^{-1} entspricht. In Form und Lage ist diese Bande der entsprechenden Bande des isoelektronischen Acetylens **3** ähnlich, bei dem der Wert 9.05 eV als 1. Ionisierungsenergie gemessen wurde^{16,17)}. Eine im Spektrum von **1** folgende Serie stark überlappender Banden beginnt mit einer Schulter bei 11.1 eV. – Im PE-Spektrum von **2** beobachtet man vor der Serie mit nicht mehr aufgelösten Termen zwei etwa gleich starke Banden bei 7.35 und 9.05 eV, die wiederum mit

den Banden bei 6.35 und 9.20 eV im PE-Spektrum des mit 2 isoelektronischen Cyclobutadiens **4** korrespondieren¹⁸⁾.

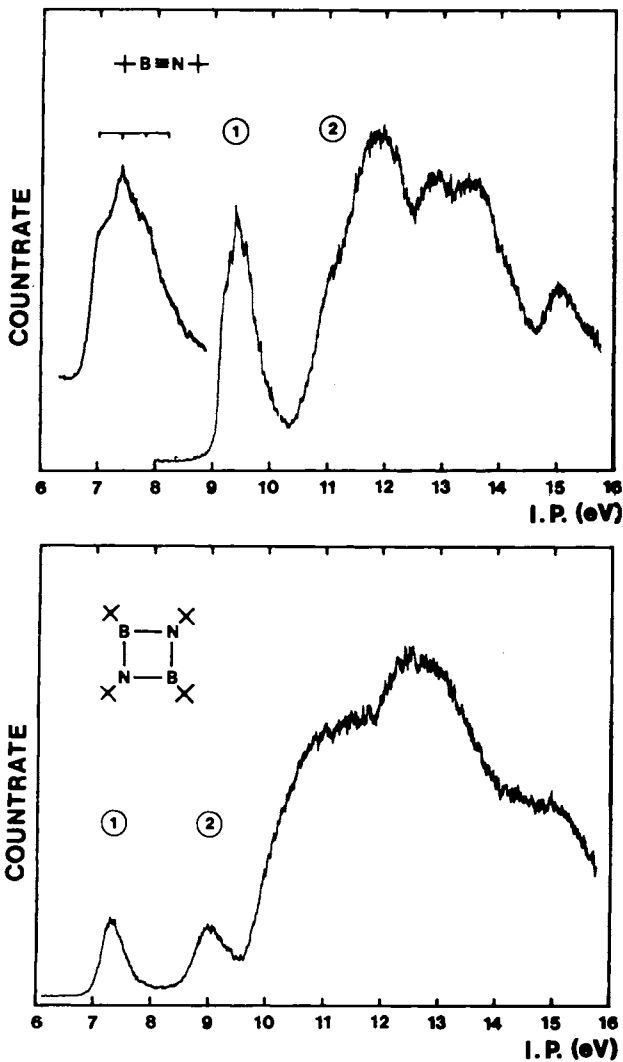
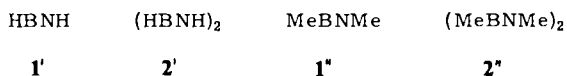


Abb. 5. Photoelektronenspektren von **1** und **2**

Im Gegensatz zu den Grundkörpern HBNH (**1'**) und (HBNH)₂ (**2'**)¹⁹⁻²¹⁾ sind uns keine Rechnungen an Alkylderivaten bekannt. Um den Einfluß von Alkylsubstituenten auf die Lage der Valenzorbitale zu ermitteln, wurden Modellrechnungen nach der MNDO/1-Methode²²⁻²⁴⁾ für die Methylderivate MeBNMe (**1''**) und (MeBNMe)₂ (**2''**) ausgeführt. Beim Übergang vom Methyl- zum *tert*-Butyl-Rest war eine Vergrößerung

des induktiven und hyperkonjugativen Effekts zu erwarten, was zu einer Erhöhung aller Orbitalenergien führen sollte. Da die Gültigkeit von Koopmans Theorem²⁵⁾ auch bei BN-Verbindungen vorausgesetzt werden kann²⁶⁾, sollte es möglich sein, die für die höchsten besetzten Orbitale berechneten Energien ($R = H, Me$) mit den gemessenen Ionisierungsenergien ($R = tBu$) zu korrelieren.



Zunächst variierten wir die geometrischen Parameter von **1''** und **2''** als Funktion der Gesamtenergie. Die dabei für den Grundzustand ermittelten Bindungslängen und -winkel der Schweratome sind in Abb. 6 zusammengestellt. Nach dieser Rechnung ergibt sich für **1''** ein linearer Bau mit C_{3v} -, für **2''** ein planarer Bau mit C_{2h} -Symmetrie. Erwartungsgemäß erhält man für die N-Atome eine größere Ladungsdichte als für die B-Atome. Als Dipolmoment von **1''** resultiert der kleine Wert von 0.14 D, der zu dem für 1 gemessenen Wert von 0.20 D gut paßt.

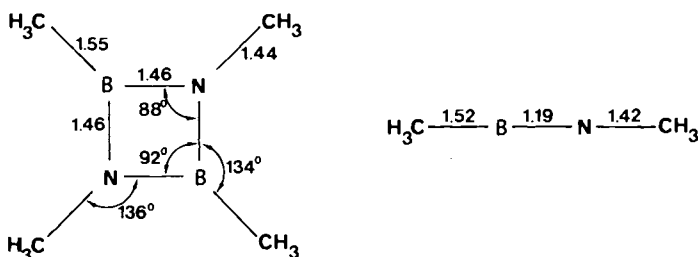


Abb. 6. Berechnete Bindungslängen und -winkel von **1''** und **2''**

Abb. 7. stellt ein Schema für die berechneten Energien der höchsten besetzten Orbitale der Iminoborane **1'** und **1''** und der Diazadiboretidine **2'** und **2''** dar. Von den 11 besetzten, bindenden MOs in **1''** liegen die entarteten π -Orbitale $3e$ am energiehöchsten (-11.28 eV), gefolgt von den entarteten σ -Orbitalen $2e$ (-14.18 eV), die wesentlich zu den CH_3 -Gruppen gehören, und dichtauf folgt das σ -Orbital $5a_1$ (-14.35 eV), das die BN- σ -Bindung repräsentiert. – Von den 20 besetzten, bindenden MOs in **2''** liegen erwartungsgemäß die beiden π -Orbitale $3b_g$ und $3a_u$, die – vereinfacht gesprochen – die freien Elektronenpaare an den N-Atomen repräsentieren, zusammen mit dem σ -Orbital $8b_u$ am höchsten ($-9.13, -11.41, -11.69$ eV). – Die MOs von **1''** und **2''** findet man jeweils bei höherer Energie als die korrespondierenden MOs von **1'** und **2'**, ein Ausdruck für den induktiven Effekt der Methyl-Gruppen.

Für **1** und **2** sind in Abb. 7 die gemessenen PE-Banden und der Beginn der Serie überlappender Banden eingetragen. Der stärkere induktive Effekt der *tert*-Butylgruppen gegenüber den Methylgruppen macht die in Abb. 7 getroffene Korrelation der 1. Ionisierungsenergie mit den höchsten besetzten MOs von **1''** bzw. **2''** sinnvoll. Bei **1** ionisiert also ein Elektron aus einem der beiden π -Orbitale, bei **2** ebenfalls aus einem π -Or-

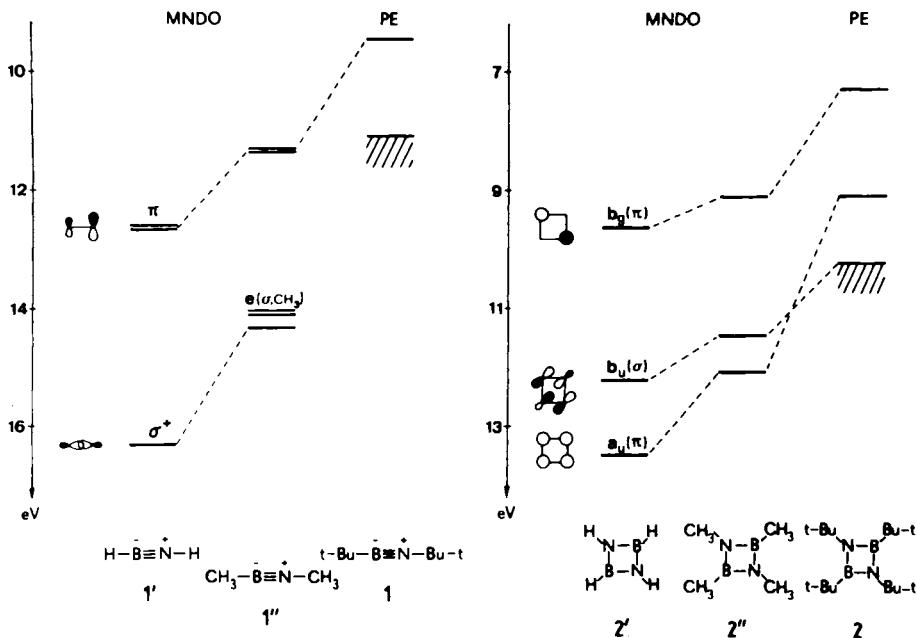


Abb. 7. Korrelation der höchsten besetzten MOs von 1' und 1'' bzw. von 2' und 2'' mit den PE-Banden von 1 bzw. 2

bital. Die zweite PE-Bande von 2 deuten wir als Ionisation aus dem tiefer liegenden π -Orbital. Die Überschneidung in der Orbitalreihenfolge beim Übergang von 2'' nach 2 kann durch störungstheoretische Überlegungen wie folgt plausibel gemacht werden: Die Wechselwirkung zwischen zwei Fragmentorbitalen (π -Orbital des Rings, σ -Orbital des Substituenten) ist um so größer je kleiner die Energiedifferenz zwischen den Basisenergien ist. Da nun die *tert*-Butylgruppe energetisch wesentlich höher liegende Orbitale als die Methylgruppe besitzt, ist eine starke Destabilisierung der höchsten besetzten Orbitale des Ringsystems zu erwarten. Die größere Wechselwirkung des Substituenten mit $a_u(\pi)$ (s. Abb. 7) läßt sich dadurch erklären, daß dieses Orbital im Gegensatz zu $b_g(\pi)$ und $b_u(\sigma)$ eine Symmetrie aufweist, die eine gleichzeitige Wechselwirkung mit allen vier Substituenten ermöglicht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Bor-Verbindungen wurden unter Schutzgas und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln gehandhabt. – C, H und N wurden durch mikroanalytische Verbrennung bestimmt. – NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60 HL (^1H ; in CCl_4), Jeol-JNM-PS-100 (^{11}B ; in CCl_4) bzw. Bruker WH 270 (^{13}C , ^{14}N ; in CDCl_3). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 621. – Raman-Spektren:

Laser-Spektrometer Jobin-Yvon HG 25, 515 nm. – PE-Spektren: Spektrometer PS 18 von Perkin-Elmer (Kalibrierung mit Xe und Ar; 20 meV Auflösung für die $^2P_{3/2}$ -Linie von Ar, Raumtemp.).

tert-Butyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran: Zu 46.5 g (0.32 mol) *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin²⁷⁾ in einer Mischung aus 25 ml Ether und 50 ml Hexan 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 gibt man langsam zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 44.4 g (0.32 mol) *tert*-Butyldichlorboran²⁸⁾ in 100 ml Hexan. Es wird 2 d bei Raumtemp. gerührt, dann von LiCl filtriert. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Bei Sdp. 48 °C/0.002 Torr erhält man 65.0 g (82%) reines Produkt. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.29$ (s; 9H, SiMe₃), 1.07 (s; 9H, *B-t*Bu), 1.42 (s; 9H, *N-t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 57.0$. – $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = -280$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 5.0$ (q; SiMe₃), 29.1 (q; CH₃ von *B-t*Bu), 33.1 (q; CH₃ von *N-t*Bu), 56.0 (s; >C von *N-t*Bu). – MS: $m/e = 247$ (3%; M⁺), 232 (14; M – Me), 176 (4; M – Me, – C₄H₈), 134 (40; M – C₄H₈, – C₄H₉), 57 (100; C₄H₉⁺) u. a.

C₁₁H₂₇BClNSi (247.7) Ber. C 53.34 H 10.99 N 5.65 Gef. C 53.10 H 10.95 N 5.57

tert-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**1**): In einer bekannten Thermolyseapparatur¹⁾ werden 6.2 g (25.0 mmol) des eben beschriebenen Aminoborans bei 530 °C zersetzt. Die bei –196 °C ausgefrorenen Produkte werden auf –5 °C gebracht und ClSiMe₃ wird bei 5 Torr abkondensiert. Zurück bleibt **1**, das bei 10 °C/0.8 Torr umkondensiert wird. Man erhält 2.8 g (81%) reines **1**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.07$ (s; 9H, *B-t*Bu), 1.17 (s; 9H, *N-t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 2.4$. – $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = -254$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.6$ (s; >C von *B-t*Bu), 28.9 (q; CH₃ von *B-t*Bu), 33.8 (q; CH₃ von *N-t*Bu), 47.2 (s; >C von *N-t*Bu). – MS: $m/e = 124$ (31%; M – Me), 82 (100; M – C₄H₉), 68 (75; M – Me, – C₄H₈) u. a. – Das Dipolmoment von **1** wurde in Cyclohexan mit Hilfe des Dipolmeters DM 101 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten Weilheim) gemessen, die Meßdaten wurden nach Guggenheim ausgewertet.

Tetra-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**2**): 8.0 g (32.3 mmol) des entsprechenden Aminoborans werden in **1** übergeführt und dieses ohne vorheriges Umkondensieren 6 d bei 50 °C in Hexan gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisieren aus Hexan erhält man 3.1 g (69%) **2**, Schmp. 92 °C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.15$ (s; 18H, *B-t*Bu), 1.30 (s; 18H, *N-t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.0$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.6$ (s; >C von *B-t*Bu), 30.3 (q; CH₃ von *B-t*Bu), 33.7 (q; CH₃ von *N-t*Bu), 49.3 (s; >C von *N-t*Bu). – MS: $m/e = 278$ (67%; M⁺), 263 (95; M – Me), 207 (100; M – Me, – C₄H₈), 150 (67; M – Me, – C₄H₈, – C₄H₉), 57 (88; C₄H₉⁺) u. a.

C₁₆H₃₆B₂N₂ (278.1) Ber. C 69.10 H 13.05 N 10.07 Gef. C 69.25 H 13.01 N 10.02

0.80 g (3.0 mmol) **2** lassen sich mit 10 ml Isopropylalkohol bei 50 °C in 5 h vollständig zersetzen. Durch Destillation gewinnt man ein azeotropes Gemisch aus *tert*-Butylamin und Alkohol, das gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. *tert*-Butyldi(isopropoxy)boran blieb nach Abdestillieren von Amin und Alkohol als zweites Alkoholseprodukt in NMR-spektroskopisch reiner Form zurück.

tert-Butyl(*tert*-butylethylboryl)(diethylboryl)amin (**5**): Aus 4.9 g (19.8 mmol) Aminoboran hergestelltes **1** wird auf 0 °C gebracht, und 10 ml Triethylboran werden zusetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. zieht man alle flüchtigen Bestandteile ab und erhält bei Sdp. 54 °C/0.002 Torr 3.5 g (75%) **5**. – $^1\text{H-NMR}$ (WH 270): $\delta = 0.75$ (mc; 5H, Et I), 0.90 (mc; 10H, Et II), 0.95 (s; 9H, *B-t*Bu), 1.33 (s; 9H, *N-t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 76.8$ und 44.8. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.5$ und 9.9 (2q; CH₃ von Et), 12.3 und 18.6 (2t; CH₂ von Et), 29.5 (q; CH₃ von *B-t*Bu), 32.9 (q; CH₃ von *N*-

*t*Bu), 52.9 (s; δ von *N-t*Bu). – MS: *m/e* = 237 (2%; M⁺), 222 (7; M – Me), 208 (19; M – Et), 180 (18; M – C₄H₉), 124 (71; M – C₄H₉, – C₄H₈), 57 (100; C₄H₉⁺) u. a.

C₁₄H₃₃B₂N (237.0) Ber. C 70.94 H 14.03 N 5.91 Gef. C 71.29 H 14.08 N 5.58

1,5-Di-tert-butyl-4-phenyl-2-tetrazaborolin (6): Zu 1, das man aus 4.8 g (19.4 mmol) Aminoboran hergestellt hat, gibt man bei 0°C zunächst 5 ml Hexan und dann 7.2 g Phenylazid. Nach 5 h Rühren bei 50°C werden alle flüchtigen Bestandteile und überschüssiges PhN₃ abgetrieben. Bei Sdp. 98°C/0.002 Torr erhält man 3.1 g (62%) 6, Schmp. 54°C. – ¹H-NMR: δ = 1.14 (s; 9H, *B-t*Bu), 1.76 (s; 9H, *N-t*Bu), 7.62 (m; 5H, Ph). – ¹¹B-NMR: δ = 28.1. – MS: *m/e* = 258 (17%; M⁺), 202 (72; M – C₄H₈), 159 (79; M – BuN₃), 144 (100; M – Me, – BuN₃) u. a.

C₁₄H₂₃BN₄ (258.2) Ber. C 65.13 H 8.98 N 21.70 Gef. C 65.41 H 8.95 N 21.20

Azido-tert-butyl[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (7): Aus 4.3 g (17.4 mmol) Aminoboran bereitetes 1 wird bei 0°C mit 7 ml Azidotrimethylsilan versetzt und anschließend 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile erhält man bei Sdp. 52°C/0.002 Torr 3.4 g (77%) 7. – ¹H-NMR: δ = 0.24 (s; 9H, SiMe₃), 1.03 (s; 9H, *B-t*Bu), 1.37 (s; 9H, *N-t*Bu). – ¹¹B-NMR: δ = 50.8. – MS: *m/e* = 254 (5%; M⁺), 239 (13; M – Me), 156 (30; M – N₃, – C₄H₈), 124 (47; M – Me₃SiN₃, – Me), 98 (100; BNSiMe₃⁺) u. a. – IR: 2122 cm⁻¹ (ν_{as} N₃).

C₁₁H₂₇BN₄Si (254.3) Ber. C 51.96 H 10.70 N 22.04 Gef. C 51.98 H 10.63 N 21.78

- 1) P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 3819 (1982).
- 2) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- 3) D. Brodalla und D. Mootz, Poster beim Symposium des Arbeitskreises KSAM der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie in Martinsried, März 1981.
- 4) W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).
- 5) R. Diamond, Acta Crystallogr., Sect. A **25**, 43 (1969).
- 6) H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, Inorg. Chem. **21**, 706 (1982).
- 7) G. Schmid, R. Boese und D. Bläser, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1230 (1982).
- 8) R. Boese, unveröffentlicht.
- 9) Tables of Interatomic Distances, Chem. Soc., London 1958.
- 10) H. Inngartinger, H. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider und G. Maier, Angew. Chem. **92**, 214 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 211 (1980).
- 11) E. L. Sailer, L. R. Cousins und M. R. Basila, J. Phys. Chem. **66**, 232 (1962).
- 12) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, S. 34ff., Springer, Berlin 1966.
- 13) E. R. Lory und R. F. Porter, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1766 (1973).
- 14) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, 2. Aufl., Bd. 1, S. 62, van Nostrand, Princeton 1950.
- 15) J. Mink und G. Kemény, Spectrochim. Acta, Part A **33**, 277 (1977).
- 16) P. Carlier, J. E. Dubois, P. Masclet und G. Mouvier, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **7**, 55 (1975).
- 17) E. Haselbach, U. Klemm, U. Buser, R. Gschwind, M. Jungen, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier, O. Marthaler, H. Christen und P. Baertschi, Helv. Chim. Acta **64**, 823 (1981).
- 18) E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington und A. Schmelzer, J. Am. Chem. Soc. **102**, 564 (1980).
- 19) N. C. Baird und R. K. Datta, Inorg. Chem. **11**, 17 (1972).
- 20) D. R. Armstrong und D. T. Clark, Theor. Chim. Acta **24**, 307 (1972).
- 21) N. C. Baird, Inorg. Chem. **12**, 473 (1973).
- 22) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- 23) M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3607 (1978).
- 24) P. Bischof und G. Friedrich, J. Comput. Chem. **3**, 486 (1982).
- 25) T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- 26) H. Bock in Gmelin, Handbuch der Anorgan. Chemie, Bd. 23, Tl. 5, S. 170, u. dort zit. Lit., Springer, Berlin, Heidelberg 1975.
- 27) R. M. Pike, J. Org. Chem. **26**, 232 (1961).
- 28) P. A. McCusker, E. C. Ashby und H. S. Makowsky, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5182 (1957).

[193/83]