

## Iminoborane beim thermischen Zerfall der Dialkylazidoborane

Hans-Ulrich Meier, Peter Paetzold\* und Ernst Schröder

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

Eingegangen am 18. August 1983

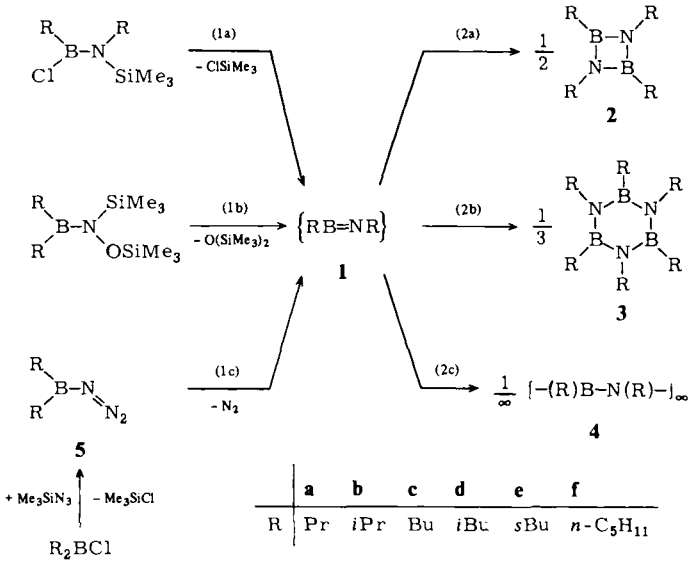
Iminoborane  $RB=NR$  (**1a–f**) entstehen beim thermischen Zerfall von Azidoboranen  $R_2BN_3$  (**5a–f**) in der Gasphase oder in Lösung. Die aus der Gasphase abgeschiedenen Produkte **1b, d, e** ( $R = iPr, iBu, sBu$ ) lassen sich bei tiefer Temperatur isolieren, charakterisieren und isoliert umsetzen. Mit sich selbst reagieren die in der Gasphase erzeugten Iminoborane **1a–f** unter Cyclodi- oder -trimerisierung oder unter Polymerisierung zu Produkten vom Typ **2, 3** bzw. **4**. In Lösung unterhalb  $100^\circ C$  erzeugt, werden die Iminoborane von den Edukten **5** zu Produkten **6** azidoboriert; diese lassen sich bei  $160–180^\circ C$  in Borazine **3** überführen. Iminoborane erfahren durch  $BEt_3$  eine Ethyloborierung zu **7**, mit  $PhN_3$  eine Cycloaddition zu **8** und mit  $Me_3SiN_3$  nebeneinander eine Cycloaddition zu **9** und eine Azidosilierung zu **10**, sofern nicht das Edukt  $R_2BN_3$  zugegen ist, das dem Azid  $Me_3SiN_3$  in der Reaktivität gegenüber **1** überlegen ist.

### Iminoboranes from the Thermal Decomposition of Dialkylazidoboranes

Iminoboranes  $RB=NR$  (**1a–f**) are formed by the thermal decomposition of azidoboranes  $R_2BN_3$  (**5a–f**) in the gas phase or in solution. At low temperature, the iminoboranes **1b, d, e** ( $R = iPr, iBu, sBu$ ) can be trapped from the gas phase. They are characterized and brought to reaction as isolated species. Without other reactands, the iminoboranes dimerize or trimerize to form the cyclic products **2** or **3**, respectively, or polymerize to the wax-like solids **4**. Produced in solution below  $100^\circ C$ , the iminoboranes are azidoborated by the educts **5** to give the (azidoboryl)amines **6** which are transformed into the borazines **3** at  $160–180^\circ C$ . Iminoboranes undergo an ethyloboration with  $BEt_3$ , a cycloaddition with  $PhN_3$ , and in the absence of the strongly reactive  $R_2BN_3$  a concurring cycloaddition and azidosilation with  $Me_3SiN_3$  with formation of **7–10**, respectively.

Iminoborane  $RB=NR'$  (**1**) mit genügend großen Resten  $R$  und  $R'$  sind bei tiefer Temperatur als metastabile Spezies lagerfähig, während sie sich beim Erwärmen durch Di- oder Trimerisierung zu **2** bzw. **3**, z. T. auch durch Polymerisierung zu **4** stabilisieren. Ihre Bildung kann bei hoher Temperatur durch Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus entsprechenden Aminoboranen in der Gasphase bei geringen Drucken erfolgen [Gl. (1a)]<sup>1,2</sup>. Auch die thermische Abspaltung von Hexamethyldisiloxan aus Dialkyl[(trimethylsilyl)(trimethylsiloxy)amino]boranen in der verdünnten Gasphase führt unter Wanderung eines Alkylrests zu Molekülen **1**; da die Edukte jedoch nur mit kleinen Alkylresten ( $R = Me, Et, Pr$ ) unzersetzt in die Gasphase überführbar sind, könnten die so entstandenen, relativ instabilen Iminoborane bisher nicht direkt spektroskopisch identifiziert, sondern nur durch Abfangreaktionen indirekt nachgewiesen werden [Gl. (1b)]<sup>3</sup>. Ein hiermit formal vergleichbarer Weg zu Iminoboranen kann mit der im folgenden beschriebenen Gasphasenthermolyse der Dialkylazidoborane **5** nach Gl. (1c) beschrieben werden.

Azidoborane sind aus entsprechenden Chlorboranen mit  $LiN_3$  als Azidierungsmittel zugänglich<sup>4,5</sup>. Wir stellten jetzt die Azidoborane **5a–f** aus den Chlorboranen mit Azidotrimethylsilan



als Azidierungsmittel her, das sich schon zur Darstellung von Diarylazidoboranen als geeignet erwiesen hatte<sup>6</sup>). Da man beim Umgang mit Azidoboranen mit unerwünschten explosionsartigen Zerfällen rechnen muß und da die Brisanz solcher Zerfälle um so größer ist, je kleinere Reste R man wählt, haben wir von der Darstellung der Verbindungen R<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> mit R = Me<sup>4</sup>), Et Abstand genommen.

### Thermischer Zerfall der Dialkylazidoborane in der Gasphase

Die Azidoborane **5a – e** lassen sich i. Vak. unzersetzt verdampfen. Bei der „Langzeitthermolyse“ in einem mit Quarzglasscherben gefüllten Quarzglasrohr bekannter Bauart<sup>1)</sup> zersetzen sich die Azidoborane bei 280°C, bei der „Kurzzeitthermolyse“ in einer handelsüblichen Apparatur<sup>7)</sup> erst bei 400°C vollständig. – Die i. Vak. nicht ohne Zersetzung destillierbare Verbindung **5f** läßt sich im N<sub>2</sub>-Strom in das Langzeitthermolyserohr transportieren und wird dort bei 380°C vollständig zersetzt.

Die in der Vorlage bei –196°C kondensierten Produkte verflüssigen sich bei –90 bis –100°C. Die Iminoborane **1b, d, e** sind bei dieser Temperatur metastabil und lagerfähig, lassen sich in organischen Lösungsmitteln unzersetzt lösen und spektroskopisch identifizieren. Die wohl ebenfalls entstehenden Iminoborane **1a, c, f** mit unverzweigten Resten R oligomerisieren im flüssigen Zustand; wir haben sie bisher noch nicht identifizieren können und nur die Oligomeren isoliert.

Die drei isolierten Iminoborane zeigen die für eine BN-Bindung mit beträchtlichem Dreifachbindungscharakter typischen <sup>11</sup>BN-IR-Valenzschwingungsbanden bei 2018 – 2020 cm<sup>-1</sup> mit der <sup>10</sup>BN-Isotopenschulter bei 2063 – 2070 cm<sup>-1</sup>. Die B-Kerne sind typischerweise in so hohem Maße elektronisch abgeschirmt, als wäre das B-Atom vierfach koordiniert; dies folgt aus den <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen bei 4.1 – 6.0 ppm (gegen Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub> als Standard). Die Reihe relativer Stabilität lautet für die isolierten Iminoborane: **1e** > **1b** > **1d**; so ist **1e** erst bei 0°C, **1b** schon bei –40°C nicht mehr monomer lagerfähig, und **1d** ist selbst bei –78°C nicht tagelang haltbar. – Die Stabi-

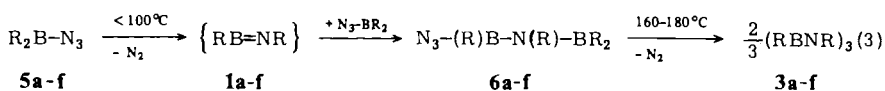
litätsreihe entspricht der sterischen Abschirmung des B- und des N-Atoms durch die Reste R und hängt in erster Linie von der  $\alpha$ -Verzweigung von R ab. Noch günstiger als die sekundären Reste *i*Pr und *s*Bu ist der tertiäre Rest *t*Bu, der das Iminoboran  $t\text{Bu}-\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$  zum relativ stabilsten aller bisher gefaßten Alkyl(alkylimino)borane macht<sup>8)</sup>. Auch jene Iminoborane, die nur am N-Atom die sperrige *t*Bu-Gruppe, am B-Atom aber unverzweigte Reste R tragen, sind relativ stabiler als **1b, d, e**<sup>2)</sup>.

Alle sechs Iminoborane **1a-f**, die drei isolierten und die drei als Zwischenstufe vermuteten, stabilisieren sich durch Cyclo-Oligomerisierung zum Diazadiboretidin **2** oder zum Borazin **3**. Die Vierring-Sechsring-Alternative scheint auch hier vorwiegend von sterischen Einflüssen bestimmt zu werden. Nur der sperrigste der eingesetzten Reste, der *s*Bu-Rest, führt zur Vierring-Verbindung **2e**, aber nur dann, wenn man **1e** bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan löst und sehr langsam auf Raumtemp. erwärmt; gibt man dagegen eine Lösung von **1e** in Hexan von  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise in Hexan von  $40^\circ\text{C}$ , so bildet sich anstelle von **2e** das Borazin **3e**. In den anderen fünf Fällen erhält man das Borazin **3**.

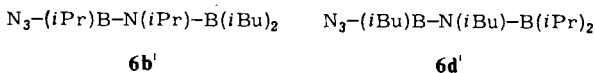
Die Bildung von Polymeren **4** in Form farbloser, wachsartiger Feststoffe beobachteten wir im Falle von Resten R mit unverzweigtem  $\alpha$ -C-Atom. So scheiden sich die Stoffe **4a, c, d** bei der Langzeitthermolyse an jenen Rohrteilen ab, die zwischen der Ofenstrecke und dem auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Abfangkolben liegen; **4a**, das gegenüber **3a** im Verhältnis 9:1 und damit als Hauptprodukt gebildet wird und schon als Stabilisierungsprodukt des gemäß Gl. (1b) gebildeten **1a** bekannt ist<sup>3)</sup>, wird im Gegensatz zu **4c, d** auch bei der Kurzzeitthermolyse als Hauptprodukt erhalten.

### Thermischer Zerfall der Dialkylazidoborane in Lösung

Die Azidoborane **5a-f** zersetzen sich in siedenden Alkanen wie Hexan oder Heptan im Verlauf von 3–26 h. Dabei wird aus 1 mol **5** nicht – wie erwartet – 1 mol, sondern nur 1/2 mol  $\text{N}_2$  abgespalten. Man isoliert die Alkyl(alkylazidoboryl)(dialkylboryl)amine **6**. Wir stellen uns vor, daß sich die Produkte **6** gemäß Gl. (3) bilden, indem zunächst die Iminoborane **1a-f** als Zwischenstufen entstehen, um dann von unumgesetzten Edukten **5a-f** azidoboriert zu werden.



	a	b	c	d	e	f
R	Pr	<i>i</i> Pr	Bu	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>



Die Bereitschaft der Iminoborane zur Umsetzung mit Aziden **5** läßt sich mit Hilfe gasphasenthermolytisch erzeugter Iminoborane bestätigen, und zwar erhält man aus **1b** und **5d** bzw. aus **1d** und **5b** die jeweiligen 1:1-Addukte **6b'** bzw. **6d'**. Wir vermuten,

daß es sich um Azidoborierungs-Produkte vom Typ  $N_3-(R)B-N(R)-BR'_2$  (aus  $RB=NR$  und  $N_3-BR'_2$ ) handelt, weil diese Produkte denen der bekannten Azidosilierung der Iminoborane entsprechen<sup>2)</sup>, können aber eine Alkyloborierung zu isomeren Produkten des Typs  $R'-(R)B-N(R)-B(R')-N_3$  nicht ausschließen, zumal Alkyloborierungen von  $RB=NR$  mit  $BR'_3$ , die zu Produkten des Typs  $R'-(R)B-N(R)-BR'_2$  führen, gut bekannt sind<sup>2,3)</sup>. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Zerfall von  $R_2B-N(SiMe_3)-OSiMe_3$ , der in der Gasphase nach Gl. (1b), also analog zu Gl. (1c) verläuft, in kondensierter Phase aber analog zu Gleichung (3) das Produkt  $Me_3SiO-(Me_3Si)N-(R)B-N(R)-BR_2$  liefert, wobei ebenfalls nicht klar ist, ob dieses Produkt durch Aminoborierung oder durch Alkyloborierung von  $RBNR$  entstanden ist<sup>3)</sup>.

Die Verbindungen **6a–f** gehen erst bei 160–180°C im Verlauf einiger Stunden unter weiterer Abspaltung von  $N_2$  in die Borazine **3a–f** über. Auch im Falle des sperrigen *s*Bu-Restes entsteht nur das Borazin **3e**, kein Diazadiboretidin **2e**, obgleich die Bildung von **2e** aus **6e** nur eines scheinbar einfachen intramolekularen Ringschlusses bedürfte. Es sieht so aus, als sei die von **1** zu **6** führende Azidoborierung bei höherer Temperatur reversibel und als reagierten die erneut gebildeten Iminoborane **1** dann zu den Borazinen **3**.

Die Bildung von Alken als Folge einer Dehydroborierung an einer BR-Gruppierung von **6** oder **3** haben wir nicht beobachtet; sie tritt bei einer noch höheren Temperatur als 160–180°C zweifellos auf, wurde sie doch beim Erhitzen von **5c** im Bombenrohr auf 230°C als Nebenreaktion beobachtet<sup>9)</sup>.

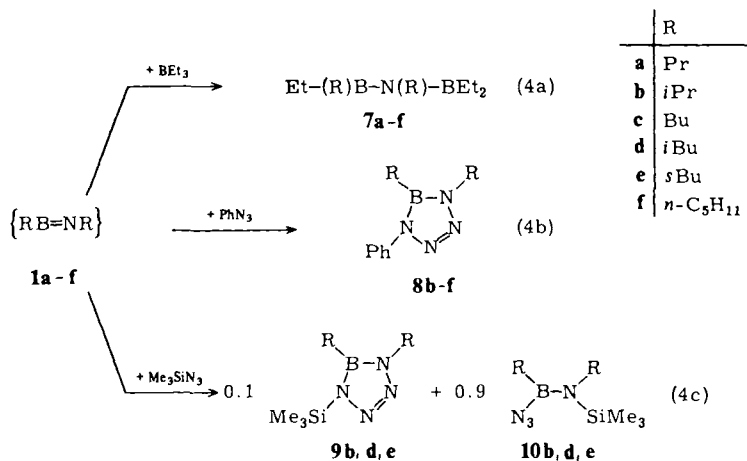
Die größere thermische Stabilität der Azidoborane **6** gegenüber den Azidoboranen **5** entspricht der allgemeinen Erfahrung, derzufolge ein Bor-Ligand mit einem  $\pi$ -bindungsfähigen freien Elektronenpaar – im Falle von **6** ist das die Aminogruppe – ein Azidoboran stabilisiert<sup>10)</sup>.

## Reaktionen der Iminoborane

Über die Reaktionen der isolierten Iminoborane  $RB=NtBu$  ( $R = Et, Pr, Bu$ ) mit  $BEt_3$ ,  $PhN_3$  und  $Me_3SiN_3$  wurde berichtet<sup>2)</sup>. Die Iminoborane **1b, d, e** reagieren ebenso gemäß den Gleichungen (4a–c), und sogar das Verhältnis der Isomeren **9** und **10** bei der Reaktion der Iminoborane mit  $Me_3SiN_3$  nach Gl. (4c) stimmt überein.

Das Auftreten der Iminoborane **1** als Zwischenprodukte beim Zerfall der Azidoborane **5** in Lösung, wie wir es oben zur Erklärung der Produkte **6** postulierten, folgt auch aus dem Verhalten der Azidoborane **5** beim thermischen Zerfall in einem Überschuß von Triethylboran als Lösungsmittel bei 90°C, der in brauchbaren Ausbeuten nach Gl. (4a) zu den Produkten **7** führt. Die so gewonnenen Produkte **7b, d, e** sind mit den aus isoliertem **1b, d, e** mit  $BEt_3$  erhaltenen Produkten identisch.

Bei der Zersetzung der Azidoborane **5** in Phenylazid als Lösungsmittel darf eine Temperatur von 80°C nicht überschritten werden, da sich sonst neben **5** auch  $PhN_3$  zersetzt. So konnten zwar aus **5c, d, f** – wohl wieder über **1c, d** bzw. **f** als Zwischenstufen – die Produkte **8c, d, f** nach Gl. (4b) in z. T. mäßigen Ausbeuten erhalten werden, nicht aber aus **5a, b, e** die Produkte **8a, b, e**. Das aus **5d** gewonnene Produkt **8d** stimmt mit dem aus isoliertem **1d** gewonnenen überein.



Zersetzt man die Azidoborane **5a-f** in einem Überschuß von  $Me_3SiN_3$  als Lösungsmittel, so erhält man weder Produkte vom Typ **9** noch vom Typ **10** als Abfangprodukte der intermediär gebildeten Iminoborane **1** nach Gl. (4c), sondern man gelangt ausschließlich nach Gl. (3) zu den Produkten **6**. Wir erklären uns dies so, daß die Azidoborierung der Azidosilierung in der Geschwindigkeit so stark überlegen ist, daß die Zwischenstufe **1** auch mit einem Unterschuß an Edukt  $R_2BN_3$  weit bevorzugt vor dem Lösungsmittel  $Me_3SiN_3$  reagiert. Zum Beweis dieser Erklärung haben wir isoliertes Iminoboran **1b** zu einer 1:3-Mischung von  $iPr_2BN_3$  und  $Me_3SiN_3$  gegeben und dabei ausschließlich das Azidoborierungs-Produkt **6b** nach Gl. (3), aber kein Azidosilierungs-Produkt **10b**, wie es sich ja in Abwesenheit von  $iPr_2BN_3$  nach Gl. (4c) überwiegend bildet, erhalten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren ( $CDCl_3$ ): Jeol JNM-C-60 HL ( $^1H$ ) und Jeol JNM-PS-100 ( $^{11}B$ ). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – GC/MS: Hewlett-Packard 5995 A. – IR-Spektren (Kapillarfilm): Perkin Elmer Gitterspektrometer 621. – Als Ausgangsstoffe eingesetzte Organobor-Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren hergestellt<sup>1)</sup>.

*Dialkylazidoborane 5a-f*: Zu 30 mmol Dialkylchlorboran  $R_2BCl$  in 20 ml Pentan werden bei Raumtemp. unter Rühren 3.8 g (33 mmol)  $Me_3SiN_3$  in 20 ml Pentan getropft. Nach 1 h Rühren werden Pentan,  $Me_3SiCl$  und überschüssiges  $Me_3SiN_3$  abgezogen und die Produkte **5a-e** i. Vak. destilliert; das nur unter starker Zersetzung übergehende **5f** war auch ohne Destillation genügend rein. Die einwaageempfindlichen Produkte **5a** und **b** wurden statt durch Elementaranalyse durch eine hochaufgelöste massenspektrometrische Bestimmung des Molekülpeaks charakterisiert (Tab. 1).

*Alkyl(alkylimino)borane 1b, d, e*: Bei der *Langzeitthermolyse* von **5b, d, e** wurde ebenso verfahren, wie wir es bei der thermischen Abspaltung von  $ClSiMe_3$  aus den Aminoboranen  $Cl-B(R)-N(R)-SiMe_3$  beschrieben hatten<sup>1)</sup>. Eingesetzt wurden jeweils ca. 20 mmol Azidobo-

Tab. 1. Ausbeuten und Charakterisierung der Azidoborane **5a** – **f**

	<b>5a</b>	<b>b</b>	<b>c</b> <sup>5)</sup>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
R in R <sub>2</sub> BN <sub>3</sub>	Pr	<i>i</i> Pr	Bu	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
Sdp. (°C/Torr)	34/6	22/0.9	25/0.003	38/2	22/0.005	
Ausb. (g/%)	3.7/88	3.1/74	4.4/88	4.7/94	4.7/94	5.6/95
<sup>11</sup> B-NMR (δ)	63.5	63.4	63.9	63.3	63.5	63.7
$v_{as}N_3$ (cm <sup>-1</sup> )	2120	2120	2120	2130	2120	2120
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> BN <sub>3</sub>
Molmasse Ber.	139.12807 <sup>a)</sup>	139.12807 <sup>a)</sup>	167.1	167.1	167.1	195.1
Gef.	139.1289	139.1285		b)	b)	b)

<sup>a)</sup> Die Berechnung bezieht sich auf die Molmassen der häufigsten Isotope von C, H, B und N. – <sup>b)</sup> Analysen:

<b>5d</b> Ber.	C 57.52	H 10.86	N 25.15	Gef.	C 57.58	H 10.90	N 25.14
<b>5e</b> Ber.	C 57.52	H 10.86	N 25.15	Gef.	C 57.20	H 10.76	N 25.14
<b>5f</b> Ber.	C 61.56	H 11.37	N 21.54	Gef.	C 61.31	H 11.26	N 20.82

ran. Wurden die Edukte auf die Temperatur von flüssigem N<sub>2</sub> gebracht, so betrug der Druck in der vakuumfesten Apparatur 0.001 Torr, um bei der Inbetriebnahme der Thermolyse auf ca. 0.3 Torr anzusteigen. Zum Durchsatz von 20 mmol war eine Zeit von 4 h bei einer Ofentemp. von 280°C erforderlich. Die Menge an abgespaltenem N<sub>2</sub> wurde hinter dem Pumpenausstoß volumetrisch verfolgt; sie war bei allen Versuchen vollständig mit Abweichungen vom erwarteten Wert von maximal 2% nach oben. Die Ausbeute von **1b**, **d**, **e** konnte direkt durch Wägen der gekühlten Vorlage nicht bestimmt werden; da jedoch außerhalb der gekühlten Vorlage keine Produkte auffindbar waren, in Sonderheit nicht an den Wänden der Heizstrecke, da das Edukt jeweils vollständig übergegangen war und da das gesamte Produkt in der Vorlage gelöst und NMR-spektroskopisch als rein erkannt werden konnte, war die Ausbeute vollständig. Zur Weiterverarbeitung wurden zum Produkt mit Hilfe einer medizinischen Spritze ca. 5 ml eines auf –78°C gekühlten Lösungsmittels gegeben und eine Lösung der jeweils gewünschten Temperatur hergestellt. – Zur *Kurzzeithermolyse* wurde eine Apparatur der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim, von bekannter Bauart<sup>7)</sup> verwendet. 20 mmol **5b**, **d**, **e** wurden jetzt bei 400°C und einem Druck von 0.4 Torr schon in 1 h durchgesetzt. – Die Charakterisierung der Produkte **1b**, **d**, **e** gelang IR- und NMR-spektroskopisch (Tab. 2), wobei der Vergleich charakteristischer Daten mit entsprechenden Daten eines röntgenographisch charakterisierten Iminoborans<sup>8)</sup> die Konstitution der Produkte sicherstellt.

*Tetra-sec-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2e)*: Aus 3.5 g (21 mmol) **5e** wird nach der Kurzzeithermolysemethode **1e** hergestellt, bei –78°C in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung unter Rühren im Verlauf von 6 h auf Raumtemp. gebracht. Nach Abziehen von Pentan gehen bei Sdp. 54°C/0.003 Torr 1.6 g (55%) **2e** über. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.73–1.60 (34H), 3.00 (mc; 2H, NCH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 45.3. – MS: *m/e* = 278 (32%; M<sup>+</sup>), 263 (35; M – Me), 249 (100; M – Et), 221 (9; M – Bu), 193 (15; M – Bu, – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 165 (12; M – Bu, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) u. a.

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (278.1) Ber. C 69.10 H 13.05 N 10.07 Gef. C 68.92 H 12.76 N 10.26

*Hexaalkylborazine 3a* – *f*: Die Borazine **3b**, **d** und **e** erhält man aus den Iminoboranen **1b**, **d**, **e**, und zwar das Borazin **3b** durch langsames Erwärmen von **1b** auf Raumtemp., das Borazin **3d** durch Extraktion mit Toluol aus einem durch Auftauen von **1d** erhaltenen Gemisch von **3d** und **4d** und das Borazin **3e**, indem man eine Lösung von **1e** in 5 ml Hexan von –78°C zu 5 ml Hexan von 40°C tropft. Zu den Borazinen **3a**, **c** gelangt man, indem man die Azide **5a**, **c** ebenso zersetzt, als wolle man die Iminoborane **1a**, **c** nach der Langzeitmethode gewinnen (s. o.); das Reaktionsgut scheidet sich hier z. T. in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage, z. T. schon in der 3 cm langen, luftgekühlten Rohrzone zwischen Ofen und Vorlage ab; beim Erwärmen auf Raum-

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Iminoborane **1b, d, e**

	<b>1b</b>	<b>1d</b>	<b>1e</b>
R in RB=NR	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu
<sup>1</sup> H-NMR (δ)	0.86–1.36 (13H) 3.53 (mc; 1H, NCH)	0.84–1.27 (15H) 1.73 (mc; 1H, CHMe <sub>2</sub> ) 3.09 (da); 2H, NCH <sub>2</sub> )	0.81–1.47 (17H) 3.24 (mc; 1H, NCH)
<sup>11</sup> B-NMR (δ)	4.2	6.0	4.1
$\nu^{11}\text{BN}$ (cm <sup>-1</sup> )	2020	2018	2020
$\nu^{10}\text{BN}$ (cm <sup>-1</sup> )	2068	2063	2070

a)  $J = 7.2$  Hz.Tab. 3. Darstellung und Charakterisierung der Borazine **3a–f**

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>3f</b>
R in (RBNR) <sub>3</sub>	Pr	<i>i</i> Pr	Bu	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
<b>5a–f</b> (g/mmol)	3.3/22a)	3.3/24a)	2.4/14a)	4.2/25b)	3.5/21b)	2.4/12
Ausb. an <b>3</b> (g/%)	0.2/8	1.5/56	1.2/62	2.9/83	2.1/72	1.4/70
<b>6a–f</b> (g/mmol)	4.2/17	3.7/15	3.1/10	3.7/12	3.6/12	3.3/9.1
Temp. (°C)/Zeit (h)	180/17	180/18	160/20	160/7	160/4	160/5
Ausb. an <b>3</b> (g/%)	3.3/87	2.5/75	2.1/76	1.8/54	2.0/60	1.0/66
Sdp. (°C/0.003 Torr)	95	87	124	111 <sup>c)</sup>	106 <sup>d)</sup>	142
<sup>11</sup> B-NMR (δ)	36.1	36.0	35.4	35.6	34.8	36.9
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>66</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
Molmasse	333.0	333.0	417.2	417.2	417.2	501.3
C Ber.	64.93	64.93	69.10	69.10	69.10	71.88
Gef.	65.05	65.05	68.96	68.88	70.25	72.05
H Ber.	12.71	12.71	13.05	13.05	13.05	13.27
Gef.	12.79	12.92	13.65	13.07	13.58	13.08
N Ber.	12.62	12.62	10.07	10.07	10.07	8.38
Gef.	12.52	12.50	10.62	10.10	10.62	8.53

a) Langzeitthermolyse. – b) Kurzzeitthermolyse. – c) Schmp. 54 °C. – d) Schmp. 50 °C.

temp. erhält man jeweils ein Gemisch von Borazin und entsprechendem Polyiminoboran, aus dem sich das Borazin mit Toluol extrahieren läßt. Das Borazin **3f** entsteht, indem man das Azidoboran **5f** in der Langzeitthermolysen-Apparatur bei 380°C nicht unter eigenem Dampfdruck, sondern in einem Trägergasstrom von N<sub>2</sub> zersetzt; beim Erwärmen des in der Vorlage gesammelten Produkts gewinnt man **3f**. Alle Produkte **3a–f** wurden i. Vak. destilliert. Die Mengen an eingesetzten Edukten **5a–f**, die Siedepunkte, die Ausbeuten und die elementaranalytischen Daten finden sich in Tab. 3.

Dieselben Borazine **3a–f** bilden sich, wenn man die Diborylamine **6a–f** 4–20 h ohne Lösungsmittel auf 160–180°C erhitzt, wobei die Vollständigkeit der N<sub>2</sub>-Abspaltung nach Gl. (3) volumetrisch verfolgt wird (Tab. 3).

*Poly[alkyl(alkylimino)borane]* **4a, c, d** (Tab. 4) entstehen zusammen mit den Borazinen **3a, c, d** bei der Langzeitthermolysen von **5a, c, d** als Abscheidungen im Thermolyserohr hinter der Heizstrecke, das Polymere **4a** auch bei der Kurzzeitthermolysen von **5a** am Kühlfinger der Apparatur. Anhaftendes Borazin wird mit Toluol extrahiert. Zurück bleiben die farblosen, wachweichen, analysenreinen Produkte **4**, auf deren Polymerität wir aus ihrer Unlöslichkeit in allen nicht-protischen Lösungsmitteln und aus ihrer Beständigkeit an feuchter Luft schließen. Aus Proben, die am MS-Direkteinlaß auf 200°C erhitzt werden, spalten sich Bruchstücke der 4–5-fachen Masse einer RBNR-Einheit ab, und zwar beträgt der jeweils massenhöchste Peak bei **4a**  $m/e = 513$  [8%; (PrBNPr)<sub>5</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], bei **4c** 556 [2%; (BuBNBu)<sub>4</sub>] und bei **4d** 583 [3%; (iBuBNiBu)<sub>5</sub> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>].

Tab. 4. Darstellung und Analysenwerte der Poly(iminoborane) **4a, c, d**

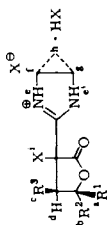
	<b>4a</b>	<b>4c</b>	<b>4d</b>
R in (RBNR) <sub>x</sub>	Pr	Bu	iBu
<b>5a, c, d</b> (g/mmol)	3.0/22	2.4/14	3.3/20
Ausb. an <b>4</b> (g/%)	2.2/90 <sup>a)</sup>	0.4/21 <sup>b)</sup>	1.4/50 <sup>a)</sup>
Summenformel	(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> BN) <sub>x</sub>	(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> BN) <sub>x</sub>	(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> BN) <sub>x</sub>
Molmasse/x	111.0	139.1	139.1
C Ber.	64.93	69.10	69.10
Gef.	65.04	69.30	69.33
H Ber.	12.71	13.05	13.05
Gef.	12.67	13.05	13.59
N Ber.	12.62	10.07	10.07
Gef.	12.53	10.08	10.15

a) Kurzzeitthermolysen. – b) Langzeitthermolysen.

*Alkyl(alkylazidoboryl)(dialkylboryl)amine* **6a–f** (Tab. 5): Die Azidoborane **5a–f** werden in 20 ml eines siedenden Paraffins als Lösungsmittel so lange zersetzt, bis 0.5 mol N<sub>2</sub> pro mol Edukt abgespalten sind. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt weit unterhalb der Temp. destilliert, die zu weiterer Abspaltung von N<sub>2</sub> führt; **6f** zersetzt sich beim Versuch der Destillation. Für die Konstitution der Produkte sind jeweils zwei <sup>11</sup>B-NMR-Signale derselben Intensität charakteristisch, von denen das zur kleineren (größeren) Feldstärke gehörende zu dem von einem N-Atom (von zwei N-Atomen) koordinierten B-Atom gehört. Die im einzelnen hier nicht genannten <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind insofern für die Konstitution der Produkte von Belang, als das eine NCH-Proton von **6b, e** bzw. die beiden NCH<sub>2</sub>-Protonen von **6a, c, d, f** Signale mit dem erwarteten Verschiebungsunterschied und der erwarteten Intensität bezüglich aller übrigen Protonen ergeben.

*(Azidoisopropylboryl)(diisobutylboryl)isopropylamin* (**6b'**): 1.5 g (11.0 mmol) **5b** werden nach der Kurzzeitthermolysenmethode in **1b** übergeführt. Dieses wird in 3 ml Hexan von –78°C gelöst und die kalte Lösung zu 6.0 g (36 mmol) **5d** von Raumtemp. getropft. Nach Abziehen von Hexan



Table 3.  $^1\text{H}$  NMR Spectra of **4a-c**, **5a-c**, **6**, and **7a-e** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  ( $\delta$  in ppm;  $J$  in Hz)

Compd.	a	b	c	d	e	e'	f	g	h	i
<b>4a</b>	1.44 d (6.0)	4.86 ( $J_{ab} = 6.0$ ; $J_{bc} = 6.0$ ; $J_{bd} = 10.0$ ; $J_{cd} = 14.2$ )	2.67	2.97	10.36 s		3.91 s			
<b>4b</b>	1.49 s	1.67 s	2.90 d (15.2)	3.05 d (15.2)	9.60 s		3.49 t (5.6)		1.87 quint (5.6)	
<b>4c</b>	1.38 d (6.4)	5.08 dq (6.4; 4.4)	0.91 d (7.4)	3.13 dq (7.4; 4.6)	9.85 s		3.50 t (5.2)		1.89 quint (5.2)	
<b>5a</b>	1.48 s	1.65 s	2.84 d (15.4)	3.06 d (15.4)	10.26 s		3.90 s			
<b>5b</b>	1.55 s	1.61 s	2.90 d (15.4)	3.17 d (15.4)	10.92 s		3.92 s			
<b>5c</b>	1.55 s	1.62 s	2.96 d (15.4)	3.11 d (15.4)	10.15 s		3.44 t (5.4)		1.86 quint (5.4)	
<b>6</b>	1.24 d (6.6)	4.88 dq (6.6; 7.6)	1.07 d (7.0)	3.05 ddq (7.0; 7.0; 12.4)	10.31 s	10.14 s	3.92 s			4.22 d (12.4)
<b>7a</b>	1.41 d (6.2)	4.75 ( $J_{ab} = 6.2$ ; $J_{bc} = 6.0$ ; $J_{bd} = 10.2$ ; $J_{cd} = 14.0$ )	2.29	2.76	10.70 s		3.88 s			4.44 dd (9.0; 13.0)
<b>7b</b>	1.39 s	1.50 s	2.52 d (10.6)		10.64 s		3.87 s			4.68 t (10.6)
<b>7c</b>	1.23 d (6.6)	4.91 dq (6.6; 7.6)	1.06 d (7.0)	3.17 ddq (7.0; 7.0; 12.8)	10.78 s	10.52 s	3.91 s			4.30 d (12.8)
<b>7d</b>	1.37 s	1.51 s		2.47 d (10.8)	10.28 s		3.38 t (5.6)		1.84 quint (5.6)	4.60 t (10.8)
<b>7e</b>	1.20 d (6.6)	4.87 quint (6.6)	1.05 d (7.0)	3.17 ddq (7.0; 7.0; 13.0)	10.40 s	9.96 s	3.40 t (5.6)		1.86 quint (5.6)	4.27 d (13.0)

und überschüssigem **5d** erhält man bei Sdp. 64 °C/0.005 Torr 2.5 g (83%) **6b'**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.79 – 1.39 (29H), 1.83 (mc; 2H, CHMe<sub>2</sub> von *i*Bu), 3.98 (mc; 1H, NCH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 49.9 und 52.7. – IR: 2135 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (278.1) Ber. C 60.47 H 11.60 N 20.15 **6b'** Gef. C 59.94 H 11.32 N 19.65  
**6d'** Gef. C 59.91 H 11.42 N 20.09

(Azidoisobutylboryl)(diisopropylboryl)isobutylamin (**6d'**): Ebenso führt man 4.6 g (27.5 mmol) **5d** in **1d** über, setzt mit 5.0 g (28 mmol) **5b** um und erhält bei Sdp. 75 °C/0.003 Torr 5.1 g (67%) **6d'**. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.75 – 1.80 (30H), 3.10 (d; 2H, NCH<sub>2</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 41.8 und 65.3. – IR: 2130 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>).

Konkurrenz von *i*Pr<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> um **1b**: 2.2 g (16 mmol) **5b** werden in **1b** übergeführt. Dieses wird in 3 ml Hexan gelöst. Die stets auf – 78 °C gekühlte Lösung wird zu einer auf 40 °C erwärmten Mischung aus 3.5 g (25 mmol) **5b** und 9.0 g (78 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> getropft. Bei Sdp. 36 °C/0.003 Torr gehen 2.7 g (67%) reines **6b** über. Die Produkte **9b** oder **10b** waren nicht entstanden.

Alkyl(alkylethylboryl)(diethylboryl)amine **7a–f** (Tab. 5): Die Lösung von 25–42 mmol Azidoboran **5a–f** in 20 ml Triethylboran wird so lange auf 90 °C erhitzt, bis die N<sub>2</sub>-Abspaltung nach Gl. (4a) vollständig ist. Nach Entfernen des überschüssigen BEt<sub>3</sub> gehen die Produkte als farblose Flüssigkeit über. Die <sup>11</sup>B-NMR-Signale der beiden nicht äquivalenten B-Atome fallen zusammen (außer bei **7e**); unterschiedliche chem. Verschiebungen bei Verbindungen vom Typ **7** als Folge sperriger Alkylreste – hier der *s*Bu-Gruppe in **7e** – haben wir an anderer Stelle diskutiert<sup>8</sup>). Für die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen von **7a–f** gilt sinngemäß dasselbe wie für **6a–f**; wichtig ist, daß bei keinem der Produkte das für die NEt-Gruppierung zu erwartende CH<sub>2</sub>-Quartett bei der dafür charakteristischen Verschiebung auftritt, so daß also die denkbare Ethylborierung eines Nitrens R<sub>2</sub>BN nicht auftritt.

Dieselben Produkte **7b, d, e** erhält man, indem man zu ca. 20 mmol isoliertem **1b, d, e** bei – 78 °C ca. 5 ml BEt<sub>3</sub> tropft, die Mischung langsam auf Raumtemp. kommen läßt und destillativ aufarbeitet.

1,5-Dialkyl-4-phenyl-Δ<sup>2</sup>-tetrazaboroline **8b–f** (Tab. 6): Die Lösung von ca. 20 mmol der thermisch relativ instabilen Azidoborane **5c, d, f** in jeweils 15.0 g (126 mmol) Phenylazid wird etwa 40 h auf 80 °C erhitzt, wobei die nach Gl. (4b) erwartete Menge N<sub>2</sub> abgespalten wird. Die destillative Aufarbeitung erbringt die Produkte **8c, d, f**. – Ca. 20 mmol der Azidoborane **5b, d, e** werden in die Iminoborane **1b, d, e** übergeführt, diese bei – 78 °C in 3 ml Toluol gelöst und in der Kälte mit 4.0 g (34 mmol) PhN<sub>3</sub> versetzt. Nach dem Auftauen erhält man durch Destillation die Produkte **8b, d, e**.

1,5-Dialkyl-4-(trimethylsilyl)-Δ<sup>2</sup>-tetrazaboroline (**9b, d, e**) und Alkyl[alkyl(trimethylsilyl)amino]azidoborane (**10b, d, e**): Die Azidoborane **5b, d, e** werden in die Iminoborane **1b, d, e** übergeführt und die Lösungen bei – 78 °C mit 5.0 g (43 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> versetzt. Man bringt die Mischung langsam auf Raumtemp. und destilliert, wobei das jeweilige Produktpaar **9/10** gemeinsam übergeht. Der Anteil der Produktkomponenten ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Intensitäten. Die Konstitution der Produkte kann aus den NMR- und IR-Daten abgeleitet werden.

**9b/10b**: Aus 3.6 g (26 mmol) **5b** erhält man bei Sdp. 35 °C/0.003 Torr 3.1 g (53%) Produkt. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.22 (s; 0.9 von 9H, SiMe<sub>3</sub> von **10b**), 0.40 (s; 0.1 von 9H, SiMe<sub>3</sub> von **9b**), 1.11 (d; 0.9 von 6H, BCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von **10b**), 1.12 (d; 0.1 von 6H, BCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von **9b**), 1.23 (d; 0.9 von 6H, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von **10b**), 1.45 (d; 0.1 von 6H, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von **9b**), 1.65 (mc; 1H, BCH von **9b** und **10b**), 3.50 (mc; 0.9 von 1H, NCH von **10b**), 4.25 (mc; 0.1 von 1H, NCH von **9b**). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 30.0 (**9b**), 38.7 (**10b**). – IR: 2130 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub> von **10b**).

C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>BN<sub>4</sub>Si (226.2) Ber. C 47.79 H 10.25 N 24.77 Gef. C 47.99 H 10.19 N 24.97

Tab. 6. Darstellung und Charakterisierung der Tetraboroline **8b** – **f**

	<b>8b</b>	<b>8c</b>	<b>8d<sup>a)</sup></b>	<b>8e</b>	<b>8f</b>
R in R <sub>2</sub> PhBN <sub>4</sub>	<i>i</i> Pr	Bu	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
<b>5b</b> – <b>f</b> (g/mmol)	3.1/22	4.5/27	3.9/23	2.9/17	3.3/17
Ausb. an <b>8</b> (g/%)	3.4/67	3.5/50	1.9/32	2.7/62	4.2/86
Sdp. (°C/0.003 Torr)	78 <sup>b)</sup>	97	98 <sup>c)</sup>	92	108 <sup>d)</sup>
<sup>11</sup> B-NMR (δ)	26.5	27.0	26.7	26.9	26.4
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> BN <sub>4</sub>
Molmasse	230.1	258.2	258.2	258.2	286.2
C Ber.	62.63	65.13	65.13	65.13	67.14
Gef.	62.89	65.63	64.90	65.24	67.86
H Ber.	8.32	8.98	8.98	8.98	9.51
Gef.	8.48	8.99	9.07	9.08	9.64
N Ber.	24.35	21.70	21.70	21.70	19.57
Gef.	24.46	21.77	21.30	20.92	19.16

<sup>a)</sup> Die Daten beziehen sich auf die einstufige Herstellung von **8d**. Beim zweistufigen Verfahren konnte **8d** nur in 22proz. Ausbeute gewonnen werden, da das besonders reaktionsfreudige **1d** in relativ großer Konzentration bevorzugt mit sich selbst reagiert. – <sup>b)</sup> Schmp. 40°C. – <sup>c)</sup> Schmp. 38°C. – <sup>d)</sup> 0.04 Torr.

**9d/10d**: Aus 5.0 g (30 mmol) **5d** erhält man bei Sdp. 40°C/0.003 Torr 1.2 g (16%) Produkt. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.23 (s; 0.9 von 9H, SiMe<sub>3</sub> von **10d**), 0.44 (s; 0.1 von 9H, SiMe<sub>3</sub> von **9d**), 0.80–1.11 (14H, BCH<sub>2</sub> und 4 CH<sub>3</sub> von *i*Bu), 1.63 (mc; 2H, CHMe<sub>2</sub> von *i*Bu), 2.86 (d; 0.9 von 2H, NCH<sub>2</sub> von **10d**), 3.65 (d; 0.1 von 2H, NCH<sub>2</sub> von **9d**). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 30.3 (**9d**), 39.3 (**10d**). – IR: 2140 (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub> von **10d**).

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>BN<sub>4</sub>Si (254.3) Ber. C 51.96 H 10.70 N 22.04 Gef. C 52.18 H 10.64 N 21.66

**9e/10e**: Aus 2.7 g (16 mmol) **5e** erhält man bei Sdp. 47°C/0.003 Torr 2.4 g (59%) Produkt. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.22 (s; 0.9 von 9H, SiMe<sub>3</sub> von **10e**), 0.41 (s; 0.1 von 9H, SiMe<sub>3</sub> von **9e**), 0.63–1.95 (17H, BsBu, CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> von *Ns*Bu), 3.20 (mc; 0.9 von 1H, NCH von **10e**), 3.92 (mc; 0.1 von 1H, NCH von **9e**). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 29.2 (**9e**), 38.5 (**10e**). – IR: 2135 (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub> von **10e**).

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>BN<sub>4</sub>Si (254.3) Ber. C 51.96 H 10.70 N 22.04 Gef. C 51.63 H 10.74 N 22.11

<sup>1)</sup> P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).

<sup>2)</sup> P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).

<sup>3)</sup> P. Paetzold und T. von Bennigsen-Mackiewicz, Chem. Ber. **114**, 298 (1981).

<sup>4)</sup> P. I. Paetzold und H.-J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).

<sup>5)</sup> P. I. Paetzold, P. P. Habereeder und R. Müllbauer, J. Organomet. Chem. **7**, 45 (1967).

<sup>6)</sup> P. Paetzold und R. Truppat, Chem. Ber. **116**, 1531 (1983).

<sup>7)</sup> G. Seybold und U. Jersak, Chem. Ber. **110**, 1239 (1977).

<sup>8)</sup> P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).

<sup>9)</sup> P. I. Paetzold, P. P. Habereeder und R. Müllbauer, J. Organomet. Chem. **7**, 51 (1967).

<sup>10)</sup> P. Paetzold, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 437 (1967).

<sup>11)</sup> R. Köster in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 125 und 379ff., Thieme, Stuttgart 1982.