

Beiträge zur Chemie des Bors, 167¹⁾

Zur Synthese von Diazadiboretidinen, Borazinen und Octahydrotetrazatetaborocinen durch Stannazan-Spaltung

Thomas Franz, Elisabeth Hanecker, Heinrich Nöth*, Walter Stöcker, Wolfgang Storch* und Gerhard Winter

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 11. Juli 1985

Diazadiboretidine **2** erhält man durch Stannazan-Spaltung des Diazadistannetidins **1** oder des Stannylamins $[\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ mit Borhalogeniden RBX_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), während bei der Stannazan-Spaltung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ (**12**) mit RBX_2 (Molverhältnis 1:1) Borazine **15** entstehen (Ausnahme $(\text{CH}_3)_2\text{HCBCl}_2$). (Stannylamino)borane sind NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufen der Reaktionen. — Die Diazadiboretidine $[\text{RB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ **2b–d** mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5$, dimerisieren nicht, für $\text{R} = \text{CH}_3$, stellt sich ein Gleichgewicht $2\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{6}$ ein, dessen Gleichgewichtskonstante bestimmt wurde. Die Dimerisierung folgt einer Reaktion 2. Ordnung. Das Diazadiboretidin $[\text{ClB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2e**) ist bei -20°C metastabil; bei 20°C geht es irreversibel in $[\text{ClB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_4$ (**8**) über. — **6** kristallisiert monoklin ($P2_1/c$). Das wannenkonfigurierte Molekül besitzt alternierende BN-Einfach- und -Doppelbindungen (BN: 1.516, 1.404 Å).

Contributions to the Chemistry of Boron, 167¹⁾

Synthesis of Diazadiboretidines, Borazines, and Octahydrotetrazatetaborocines via Stannazane Cleavage Reactions

Diazadiboretidines **2** are obtained from the diazadistannetidine **1** or $[\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ by Sn–N cleavage with boron halides RBX_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Borazines **15** are formed, however, by Sn–N cleavage of $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ (**12**) with RBX_2 (except with $(\text{CH}_3)_2\text{HCBCl}_2$) in a 1:1 ratio. (Stannylamino)boranes are NMR detectable intermediates. — The diazadiboretidines $[\text{RB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ **2b–d** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5$) do not dimerize in contrast to **2a** ($\text{R} = \text{CH}_3$). The equilibrium constant has been determined for the equilibrium $2\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{6}$, the formation of the dimer obeying a second order rate law. $[\text{ClB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2e**) is metastable at -20°C . It forms $[\text{ClB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_4$ (**8**) irreversibly at 20°C . — **6** crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. The tubshaped molecule possesses alternating single and double BN bonds (BN: 1.516, 1.404 Å).

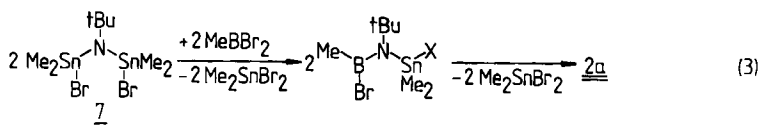
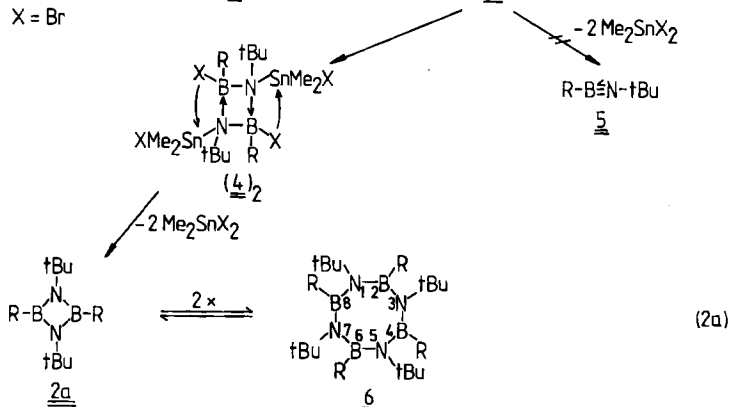
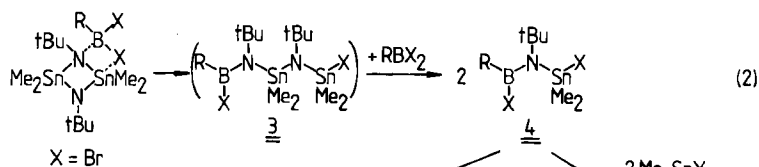
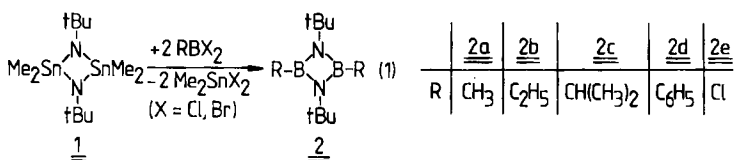
Nichtcyclische Stannylamine haben sich als Synthone für schwer oder auf anderem Wege nicht zugängliche Bor-Stickstoff-Verbindungen bewährt. Grund dafür ist die unter vergleichsweise milden Bedingungen ablaufende Stannazan-Spaltung,

die in den meisten Fällen zu kinetischen Reaktionsprodukten^{2,3,4} führt. Wie bereits kurz berichtet, erhält man Diazadiboretidine ($\text{RB}=\text{NR}'$)₂ aus Alkylbordi-halogeniden und Diazadistannetiden⁵. Zu dieser Verbindungsklasse führt auch die katalytische Cyclodimerisierung von metastabilen Alkyl(*tert*-butylimino)boranen $\text{RB}\equiv\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ⁶.

Nachfolgend berichten wir über die Bildung von vier-, sechs- und achtgliedrigen BN-Heterocyclen, über ihre spektroskopischen Daten, über die Kinetik der Dimerisierung eines Diazadiboretidins sowie über die Kristallstruktur dieses Dimers.

Synthese von Diazadiboretidinen

Alkyl- bzw. Arylbordi-halogenide reagieren mit dem Diazadistannetidin **1** unter Substitution der Me_2Sn -Gruppen zu den Diazadiboretidinen **2a,b,d** gemäß (1). Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt qualitativ in der Reihe $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBR}_2 < \text{CH}_3$ -



$\text{BBr}_2 \ll \text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ an, wie die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen zeigt.

Abb. 1 gibt einen Einblick in den Ablauf der Umsetzung nach (1) am Beispiel des Methylbordiobromids. Zunächst beobachtet man ein Signal bei 46 ppm, das im Bereich von (Stannylamino)boranen liegt⁷⁾, sowie ein Signal bei 4.5 ppm für tetrakoordiniertes Bor. In dem Maße, wie die Intensitäten beider Signale abnehmen, nimmt die Intensität eines neuen Signales bei 42.5 ppm zu. Ferner steigt die Intensität eines ^{11}B -NMR-Signals bei 38.5 ppm zunächst nur sehr langsam an, rascher jedoch gegen Ende der Beobachtungszeit (40 min). Die ^{11}B -NMR-Signale bei 42.5 und 38.5 ppm sind dem Diazadiboretidin **2a** sowie dem Octahydrotetra-*z*-tetraborocin **6** zuzuordnen.

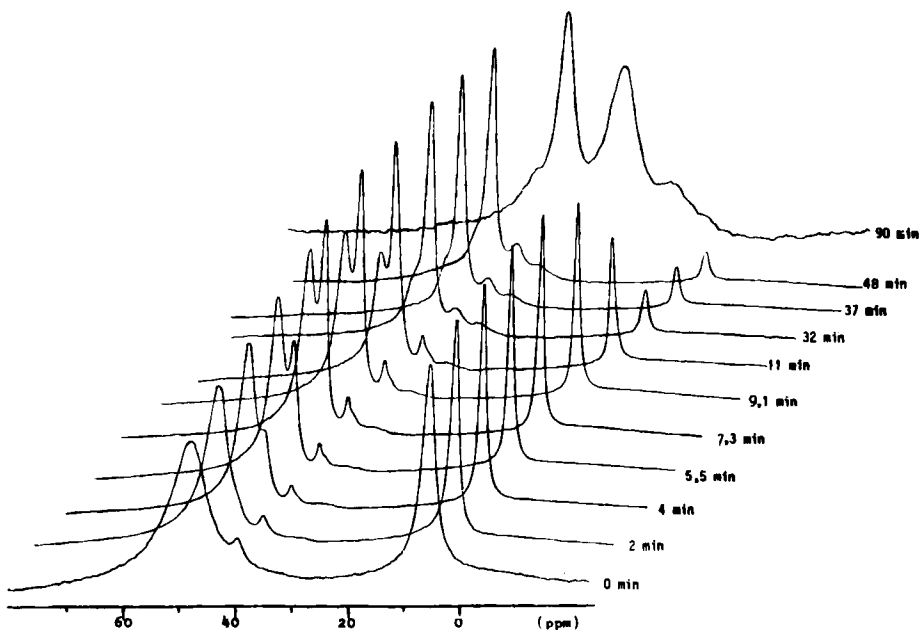


Abb. 1. Zeitliche Änderung der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten bei der Umsetzung von CH_3BBr_2 mit **1** im Molverhältnis 2:1 in CH_2Cl_2

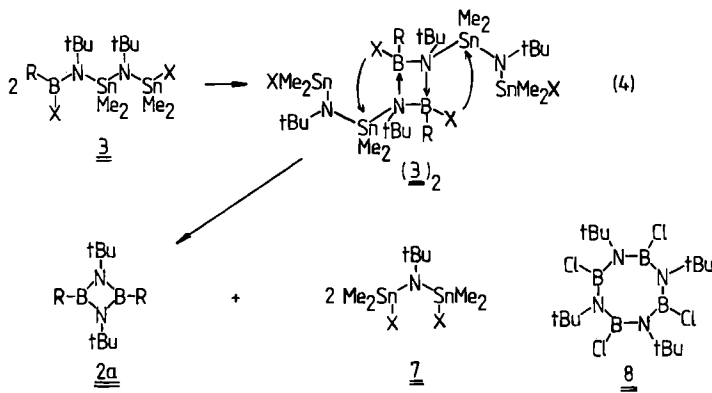
Der Reaktionsablauf stellt sich danach wie folgt dar [Gleichung (2)]: Das Organylbordiobromid greift an einem N-Atom des Diazadistannetidins **1** unter Adduktbildung an. Allerdings entspricht das ^{11}B -NMR-Signal bei 4.5 ppm nicht diesem Primäraddukt (s. weiter unten). Unter Ringöffnung entsteht über ein nicht faßbares Diazadistannazan **3** das *N*-stannylierte Aminoboran **4**, das intermolekular unter Me_2SnX_2 -Abspaltung das Diazadiboretidin-System **2** liefert.

Die Alternative, daß **4** intramolekular Me_2SnX_2 eliminiert und dabei ein Iminoboran **5** freisetzt, das dann zum Diazadiboretidin **2** dimerisiert⁶⁾, kann ausgeschlossen werden. Das ^{11}B -NMR-Signal bei 4.5 ppm schien zunächst auf einen derartigen Reaktionsverlauf hinzuweisen⁴⁾, da entsprechende Iminoborane durch

$\delta^{11}\text{B}$ -Werte im Bereich 2–5 ppm charakterisiert sind^{8–11}). Die Linienbreite des beobachteten Signals ist aber wesentlich kleiner als die von Iminoboranen, so daß das ^{11}B -NMR-Signal bei 4.5 ppm tetrakoordiniertes Bor anzeigt. Ferner beobachtet man bei der Umsetzung von **1** mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBR}_2$ ein Signal mit $\delta^{11}\text{B} = 7.0 \pm 0.2$. Dieses schließt die Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}\equiv\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ aus, dessen ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 3.3$ liegt⁹). Hinzu kommt, daß die bei -50°C untersuchte Reaktionslösung keine BN-Bande um 2010 cm^{-1} , die für Iminoborane charakteristisch ist⁹), zeigte.

$\delta^{11}\text{B}$ für **3** sollte sich von $\delta^{11}\text{B}$ für **4** nur marginal unterscheiden, denn in beiden Fällen liegt eine RB(X)N-Gruppierung vor. Da man aber vom Distannazan **7**¹²) ausgehend gemäß (3) mit CH_3BBR_2 auch zeitlich die gleichen Signalabfolgen beobachtet wie bei der Umsetzung von **1** mit CH_3BBR_2 , rührt das Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 46$ nicht von **3**, sondern von **4** her.

Überraschend ist, daß bei den Reaktionen nach (1) nur Diazadiboretidine und keine Borazine anfallen. Letztere müßte man beobachten, wenn die Reaktion über Iminoborane verlief⁶), ein weiteres Argument gegen **5** als Zwischenstufe. Die spezifische Bildung von Diazadiboretidinen läßt sich aber zwanglos über eine Dimerisierung des (Stannylamino)borans zu (**4**)₂ erklären, wobei die sterisch anspruchsvollen *N*-Substituenten die Vierringbildung begünstigen. In (**4**)₂ liegt vierfach koordiniertes Bor vor, dem wir das Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 4.5$ zuordnen.



Setzt man **1** mit CH_3BBR_2 nicht im Molverhältnis 1:2, sondern im Molverhältnis 1:1 um, dann beobachtet man bei -50°C in den ersten 10 min die in Abb. 2 gezeigte Veränderung der ^{11}B -NMR-Signale. Das fehlende Signal für CH_3BBR_2 zeigt sehr rasche Umsetzung mit **1** an. $\delta^{11}\text{B} = 46$ entspricht wieder einem borylierten Stannylamin, in diesem Falle **3**. Da nun ein „Unterschuß“ an CH_3BBR_2 eingesetzt wurde, das ebenso wie bei der 1:2-Reaktion „augenblicklich“ vollständig reagiert hat, besteht kein Grund anzunehmen, daß die Umsetzung rasch zu **4** weiterläuft. Vielmehr ist nun eine Dimerisierung von **3** zu erwarten, und wir ordnen dem in (**3**)₂ vorliegenden Dimeren das Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 4.1$ zu. Aufgrund der praktisch gleichen chemischen Umgebung des Bors in (**4**)₂ und (**3**)₂ sind auch praktische gleiche chemische Verschiebungen zu erwarten. Halogenid-Übertragung aus dem Dimeren (**3**)₂ an die ringgebundene Stannylgruppe führt unter Abspaltung von Bis(bromdimethylstannyl)-tert-butylamin (**7**)¹²) zum Diazadiboretidin **2a**.

7 entsteht auch aus **1** und $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$, allerdings mit merklicher Geschwindigkeit erst $> 50^\circ\text{C}^{12}$. Aus diesem Grund kann die 1:1-Umsetzung nicht gemäß (1) zu **2a** führen und freigesetztes $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ mit **1** zu **7** reagieren.

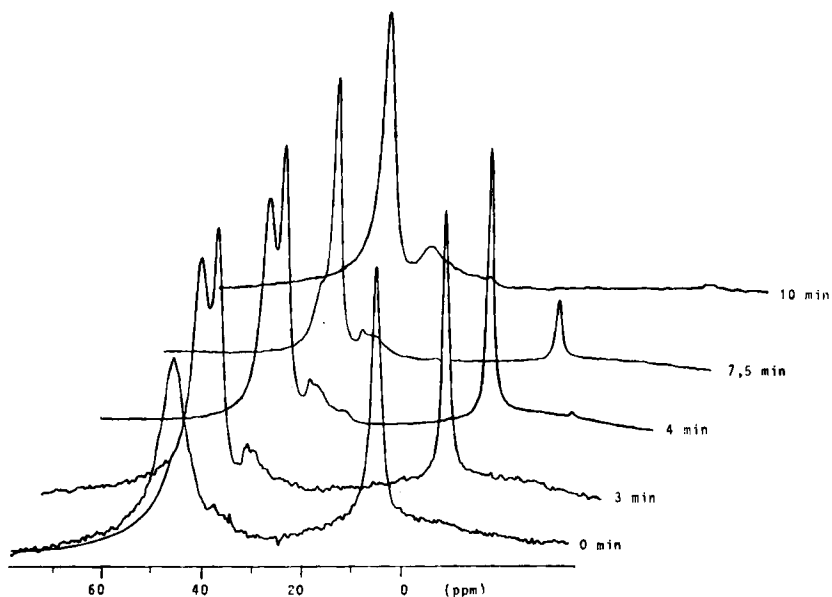


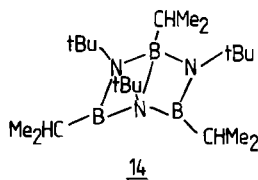
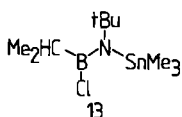
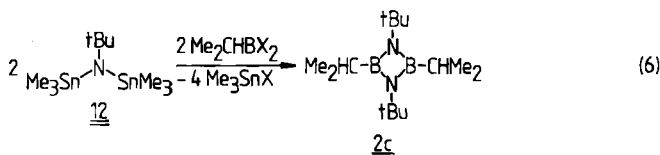
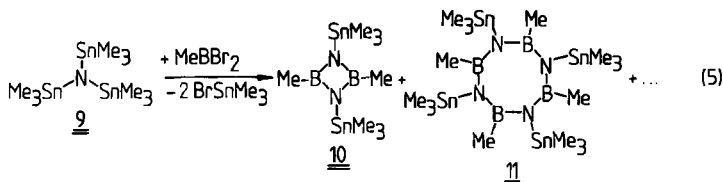
Abb. 2. Zeitliche Änderung der Signalintensitäten im ^{11}B -NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung von **1** mit CH_3BBr_2 bei -50°C in CH_2Cl_2 -Lösung

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen der 1:1- und 1:2-Umsetzung ist, daß bei vergleichbarer Konzentration die erste Reaktion schneller zu **2a** führt und das Signal des tetrakoordinierten Bors daher auch rascher an Intensität verliert als bei der 1:2-Reaktion. Dies werten wir als einen indirekten Beleg für die Bildung von **2a** über eine andere Zwischenstufe als bei der 1:2-Umsetzung.

Bei den Reaktionen von CH_3BBr_2 nach (1) oder (4) erhält man bei längerem Stehenlassen über die Stufe des Diazadiboretidins **2a** das achtgliedrige Tetrazatetraborocin **6**, während bei der Umsetzung von **1** mit BCl_3 bei $> 20^\circ\text{C}$ nur der Tetrachlor-Achtring **8**¹³ entsteht. Die Diazadiboretidin-Vorstufe $(\text{ClB}=\text{NtBu})_2$ (**2e**) läßt sich jedoch in der Kälte (bis -20°C) spektroskopisch nachweisen. Andererseits beobachteten wir keine Dimerisierung der Diazadiboretidine **2b,c,d** zu den entsprechenden BN-Achtringen. Dieser Befund spricht für eine den halogensubstituierten Aminoboranen ähnlich große Dimerisierungstendenz von **2e** im Vergleich zu den alkylierten Verbindungen (s. weiter unten)¹⁴.

Wählt man anstelle von **1** Tris(trimethylstannyl)amin (**9**) zur Stannazan-Spaltung mit Organylborodihalogeniden, dann sollte in Analogie zur Reaktion (1) das stannylierte Diazadiboretidin **10** gemäß Gleichung (5) entstehen. Dieses Diazadiboretidin fällt aber nur in geringer Ausbeute neben dem Tetrazatetraborocin **11** an. Hauptprodukt ist ein nicht näher charakterisiertes, polymeres Material (bis zu

70%). Ein Borazin konnte nicht nachgewiesen werden. Die bevorzugte Bildung von nichtflüchtigem Material führen wir auf erhöhte Reaktivität der Zwischenstufen zurück, die verständlich ist, da die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe die Basizität des Aminstickstoffs erhöht²⁻⁴). Setzt man **9** mit RBX_2 jedoch nicht im Molverhältnis 1:1, sondern im Verhältnis 1:3 um, so erhält man quantitativ Triborylamine vom Typ $\text{N}(\text{BRX})_3$ ¹⁵).

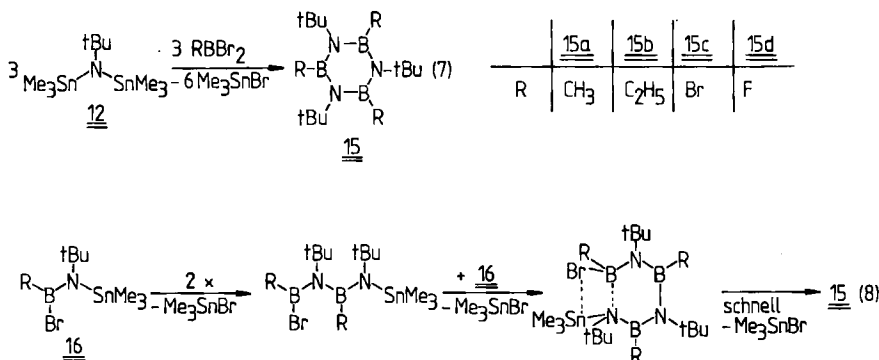


Außer durch Stannazan-Spaltung von **1** oder **2** sollte auch die Umsetzung von *tert*-Butylbis(trimethylstannyl)amin (**12**) mit Organylbordihalogeniden zu Diazadiboretidinen führen. Für Isopropylbordichlorid ist dies auch der Fall: man erhält in langsamer Reaktion **2c**. Bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion (6) ist die (Stannylamino)boran-Zwischenstufe **13** ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch abzusichern. Somit erfolgt die Spaltung einer SnN-Bindung von **12** sehr rasch, die Kondensation von **13** jedoch langsam. Nach 12 h bei 40 °C fällt in 60proz. Ausbeute das Diazadiboretidin **2c** an. NMR-spektroskopisch ist in Lösung ferner das kürzlich entdeckte Dewar-Borazin **14**¹¹) nachweisbar. Der drastische Rückgang der Reaktivität der Zwischenstufe **13** (im Vergleich mit **3**, **4**) geht auf den sterischen Effekt der Isopropylgruppe einerseits und auf die geringere Halogenid-Akzeptorfähigkeit der Trimethylstannyl- relativ zur Dimethylhalogenstannyl-Gruppe zurück. Führt man daher mit *tert*-Butylbordibromid die Stannazan-Spaltung in **1** bzw. **12** durch, dann beobachtet man anstelle der SnN-Spaltung fast ausschließlich SnC-Spaltung⁷).

Synthese von Borazinen

Setzt man das Distannazan **12** nicht mit $(\text{CH}_3)_2\text{HCBCl}_2$, sondern mit CH_3BBR_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBR}_2$ oder BBR_3 um, dann fallen keine Diazadiboretidine **2**, sondern gemäß

Gl. (7) die Borazine **15** an. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **12** mit CH_3BBr_2 zeigt sehr rasche Reaktion des Boranderivats an, wobei sich, ähnlich wie bei der Umsetzung mit **1**, ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 44$ entwickelt. Dieses ordnen wir dem (Stannylamino)boran **16** zu. Die Intensität dieses Signals nimmt mit fortschreitender Reaktion ab, dafür gewinnt ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 38.5$ an Intensität, das dem Borazin $[\text{CH}_3\text{B}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**15a**) zuzuordnen ist⁹⁾.



Wir nehmen an, daß **16** unter intermolekularer Me_3SnX -Abspaltung, wie in (8) gezeigt, letztlich zu den Borazinen führt. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als vom Distannazan **7** ausgehend mit MeBBR_2 ausschließlich das Diazadiboretidin **2a** entsteht. Somit bestimmt das Donor-Akzeptor-Verhalten der (Stannylamino)boran-Zwischenstufe (**4** oder **16**) die Produkte: Ist die Stannylgruppe ein vergleichsweise schlechter Halogenid-Akzeptor (Me_3Sn), dann entstehen Borazine, ist sie ein vergleichsweise guter Akzeptor (Me_2SnCl), dann fallen Diazadiboretidine an.

Dieser Weg zu den Borazinen wird, wie oben gezeigt, nur dann verlassen, wenn das Bor-Atom sperrige Alkylgruppen trägt. Eine Ausnahme bildet die Reaktion von **1** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, die ausschließlich zum Borazin $[\text{FB}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_3$ führt, dem thermodynamischen Reaktionsprodukt.

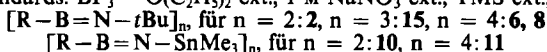
Kernresonanzspektren

Tab. 1 enthält die NMR-spektroskopischen Daten der untersuchten vier-, sechs- und achtegliedrigen BN-Heterocyclen.

Verglichen mit $\text{CH}_3\text{B}[\text{NHC}(\text{CH}_3)_3]_2$ erfahren die Protonen der CH_3B -Gruppe in **2a** eine erhebliche Entschirmung ($\delta^1\text{H}$ 0.40 ppm). Dies gilt generell für Diazaelementboretidine, wie die Daten von $\text{E}[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2\text{BCH}_3$ ($\text{E} = \text{P}(\text{S})\text{CH}_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$) zeigen. Im Falle des Diazastannoboretidins¹⁷⁾ ist der Abschirmungsverlust deutlich kleiner als für das Diaza- λ^5 -phosphoboretidin¹⁶⁾; letzterem gleicht **2a**. In erster Näherung zeigt $\delta^1\text{H}$ damit die Elektronendichte am Bor-Atom an, die im Vergleichsaminoboran relativ groß ist, da das Bor von zwei π -bindungsfähigen Aminogruppen umgeben ist, während in den Vierringen zwei Akzeptor-Atome vorhanden sind. Der $\delta^1\text{H}$ -Wert in $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{tBu})_2\text{BMe}$ der CH_3B -Gruppe spiegelt den elektropositiven Charakter der Me_2Sn -Gruppe wider. In **2a** liegen zwei starke

π -Akzeptor-Atome vor, und Gleiches gilt für das Diazaphosphoboretidin. Trendmäßig schließt sich $\delta^1\text{H}$ der *tert*-Butyl-Gruppe in den drei betrachteten Vierring-Systemen dem Verhalten der CH_3B -Gruppe an; allerdings fällt das nichtcyclische Diaminoboran $\text{MeB}(\text{NH}t\text{Bu})_2$ heraus. Dies ist verständlich, da das Gerüst $\text{CB}(\text{NC})_2$ aus sterischen Gründen nicht koplanar sein kann.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten von Diazadiboretidinen **2**, Borazinen **15** und Tetrazatetaborocinen **6** bzw. **8** und einiger Vergleichsverbindungen (50proz. Lösungen in CH_2Cl_2 ; Standards: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext., 1 M NaNO_3 ext., TMS ext., TMSn ext.)



R	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^1\text{H}$		BR	$\delta^{13}\text{C}$	
			BR	NtBu		NCCH ₃	NCCH ₃
CH_3 (2a)	42.5	-250	0.59	1.17	5.4	50.1	33.0
C_2H_5 (2b)	43.1	-244	1.1—	1.17	6.4	50.5	33.1
				1.24 M			
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (2c)	40.8	-257	0.95—	1.21	14.0 (BC)	48.78	33.2
				1.16 M	18.22 (BCC)		
C_6H_5 (2d)	42.5	-240	7.45 M	0.99	131.21 (i)	50.4	33.22
					128.67 (p)		
					128.0 (m)		
					130.1 (o)		
CH_3 (10)	36.7	-264	0.15	0.34 ^{a)}			
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁰⁾	41.0	-254	1.07	1.17	13.6 (BC)	47.2	33.8
					28.9 (BCC)		
$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2\text{BCH}_3$ ¹⁶⁾	35.8	-267	0.63	1.37	4.6	52.3	37.4
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2\text{BCH}_3$ ¹⁷⁾	35.6	-268	0.35	1.14	3.8	50.4	37.4
$\text{CH}_3\text{B}[\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{H}]_2$ ¹⁸⁾	31.5	-277	0.19	1.10	2.4	52.9	31.3
CH_3 (15a)	34.7	-239	0.60	1.30	8.75	52.18	33.24
C_2H_5 (15b)	36.8	-241	0.98—	1.36	7.6 (BC)	52.16	33.43
				1.32 M	11.33 (BCC)		
F (15d)	25.4			1.32			
Br (15e)	22.6	-236		1.52			
CH_3 6a	37.5	-267	0.63	1.30	1.5	49.4	31.6
Cl 8	31.5	-274		1.50			
CH_3 11	38.7	-270	0.10	0.31 ^{a)}			

^{a)} $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$.

Der *B*-Organyl-Substituent beeinflusst $\delta^1\text{H}$ der *tert*-Butyl-Gruppe in den Diazadiboretidinen nicht. Ausnahme ist das *B*-Phenyl-substituierte Derivat **2d**: der Abschirmungsgewinn geht auf den Ringstrom der Phenylgruppe zurück, denn die Phenylgruppen stehen senkrecht zur B_2N_2 -Ringebene, wie für das analoge Perfluorphenyl-Produkt gezeigt wurde⁸⁾. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der *N-tert*-Butyl-Gruppen sind — erstaunlicherweise — nicht sehr aussagekräftig.

Charakteristisch für Diazadiboretidine sind ihre wenig abgeschirmten Bor-Kerne. Deutlich wird dies durch einen Abschirmungsverlust von 8–12 ppm im Vergleich mit Borazinen, obwohl in beiden Systemen das B:N-Verhältnis 1:1

beträgt. Da sich $\delta^{11}\text{B}$ von **2d** von den übrigen Gliedern der Diazadiboretidin-Reihe nicht wesentlich unterscheidet, kann man BC- π -Bindungsanteile vernachlässigen, ein weiteres Indiz für stark gegen die B_2N_2 -Ebene verdrillte Phenyl-Gruppen. In den Diazaelementboretidinen sind die Bor-Kerne hingegen ähnlich gut abgeschirmt wie in Borazinen. Da bisher außer für Diazadiboretidine keine Strukturdaten vorliegen, ist eine schlüssige Deutung der ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten noch nicht möglich. Die geringe Abschirmung der ^{11}B -Kerne in **2** muß aber mit den um 90° liegenden NBN-Bindungswinkeln und den vergleichsweise langen BN-Bindungen des Vierrings im Zusammenhang stehen. Mit Ausnahme des Diazadiboretidins $[\text{tBuN}=\text{BtBu}]_2$ ¹⁰ ($\angle\text{NBN } 90.6^\circ$, BN 148.6 pm) sind die B_2N_2 -Vierringe aller übrigen röntgenstrukturanalytisch untersuchten Derivate planar. Der im Vergleich mit Borazinen¹⁹ somit deutlich längere BN-Abstand (≈ 5 pm) in Diazadiboretidinen ($[\text{tBuN}=\text{BC}_6\text{F}_5]_2$: BN 143.0 pm⁸); $[\text{tBuN}=\text{B}-\text{tmp}]_2$: BN 146.8 pm²⁰); $[\text{tBuN}=\text{B}-\text{NtBu}]_2$: BN 147.8 pm²¹) legt eine schwächere Ring-BN- π -Bindung nahe und damit eine geringere π -Elektronendichte am Bor-Atom. Hinzu kommen aber auch Veränderungen der Elektronendichte im σ -Bindungsgerüst, insbesondere bei Einbeziehung der Diazaelementboretidine, die derzeit aber noch nicht übersehbar sind.

Wesentlich besser als in den Diazadiboretidinen sind die Bor-Kerne in den Octahydratotetrazatettraborocinen abgeschirmt. In diesen ist die Ringspannung drastisch reduziert, da die NBN-Bindungswinkel für das dreifach koordinierte Bor dem für sp^2 -Hybridisierung erwarteten Wert von 120° schon sehr nahekommen (s. weiter unten). Dementsprechend findet man die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte im Bereich der Borazine und Monoaminoborane.

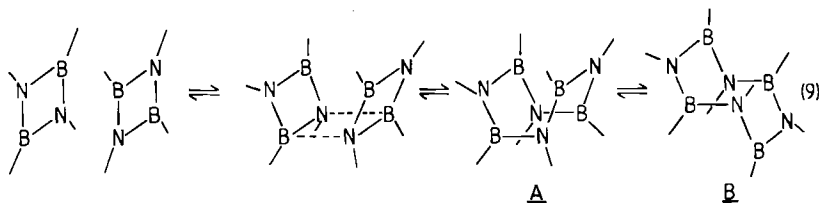
In den BN-Achtring-Verbindungen liegen lokalisierte BN-Doppelbindungen vor, die mit BN-Einfachbindungen alternieren. Man kann sie daher auch mit Monoaminoboranen $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}_2$ vergleichen (zweckmäßigerweise allerdings mit der Aminodiborylamin-Kette $\text{R}_2\text{N}-\text{BR}-\text{NR}-\text{BR}_2$). Bezogen auf $\text{R}_2\text{B}-\text{NHCR}_3$ ²²) sind die Bor- und Stickstoff-Kerne in **6** deutlich besser abgeschirmt ($\Delta^{11}\text{B} + 7.8$, $\Delta^{14}\text{N} + 8$ ppm). Dieser Befund legt nahe, daß außer π -Bindungseffekten auch σ -Bindungseffekte die Abschirmung beeinflussen, da bei Aminoboranen im Normalfall ein Abschirmungsgewinn am Bor-Kern mit einem Abschirmungsverlust am Stickstoff-Kern verbunden ist.

Das Diazadiboretidin-Tetrazatettraborocin-Gleichgewicht

Wie erwähnt, dimerisiert 2,4-Dichlor-1,3,2,4-diazadiboretidin **2e** bei 20°C rasch und bis 150°C irreversibel zu **8**, während die Diazadiboretidine **2b-d** bei Raumtemperatur keine Dimerisierungstendenz aufweisen. **2a** steht jedoch in einem Gleichgewicht mit dem BN-Achtring **6**, wie auch Paetzold et al. zeigten⁶). Dieses Gleichgewicht ist gut zu untersuchen. In CH_2Cl_2 liegen bei 20°C etwa 20 mol-% **2a** neben 80 mol-% **6** vor. Bei 60°C dominiert jedoch **2a** mit 60%. In siedendem Benzol findet man schließlich nurmehr **2a**. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt langsam: bei 20°C sind dazu etwa 12 h erforderlich, bei 50°C etwa 40 min, und zwar unabhängig davon, von welcher Seite man ausgeht. Die Kinetik der Dime-

risierung von **2a** gehorcht mit $RG^{303} = 0.0166 \cdot [2a]^2$ einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung⁷⁾.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante wurden die Intensitäten der ¹H-NMR-Signale der *tert*-Butylgruppe von **2a** und **6** gemessen und die Stoffmengenkonzentrationen bei neun verschiedenen Temperaturen sowie der *K*-Wert mit einer weiteren Probe unterschiedlicher Konzentration bestimmt. Das Massenwirkungsgesetz wird befriedigend erfüllt. Es gilt $d(\ln K)/dT = 73.1(72)/RT^2$ (ΔH in kJ mol⁻¹). Die Dimerisierungsentropie beträgt $\Delta S^{298} = -216 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



Da **6** in der Wannenkongformation **A** vorliegt, erfolgt die Dimerisierung (wahrscheinlich) durch orientiertes Knüpfen zweier BN-Bindungen. Entstände nämlich zunächst nur eine koordinative BN-Bindung, so hätte auch die Sesselform **B** von **6** eine endliche Bildungschance. Ob das Dimer-Addukt wirklich eine Zwischenstufe ist oder ob BN-Bindungsbildung mit BN-Bindungsbruch einhergeht, ist eine Frage, die einer theoretischen Untersuchung bedarf. Erfahrungsgemäß sollte das Dimer-Addukt labil sein, worauf *Paetzold et al.*⁶⁾ bereits hingewiesen haben.

Röntgenstrukturanalyse von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraborocin (**6**)

Zur Ermittlung der Konfiguration von **6** diente eine Röntgenstrukturanalyse. Das Tetrazatetraborocin kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Abb. 3 zeigt die Verbindung in ORTEP-Darstellung.

Charakteristisch für den B_4N_4 -Achtring in **6** ist die Wannenkongformation. Die „besten“ Ebenen durch $N1B1N3B3$ und $N2B2N4B4$ schließen einen Winkel von 1° ein, d. h. die beiden Ebenen stehen praktisch parallel zueinander. Zur Basisebene $N2B2N4B4$ sind die beiden Flächen $N2B3N3B4$ und $N4B1N1B2$ um 120.1 ($= 59.9^\circ$) bzw. 60.4° geneigt, während die besten Ebenen durch die „Seitenflächen“ $B3N2B2N1$ bzw. $N3B4N4B1$ mit der Basisfläche einen Winkel von 120.0 ($= 60.0$) und 60.1° einschließen. Der Achtring ist somit sehr symmetrisch aufgebaut; seine Symmetrie entspricht praktisch der Punktgruppe S_4 .

Die in Tab. 2 aufgelisteten Strukturparameter zeigen, daß die BN-Bindungs-längen alternieren. Die kurzen Abstände (\overline{BN} 1.404 Å) sind um 0.112 Å kürzer als die langen Abstände (\overline{BN} 1.516 Å). Erstere entsprechen BN-Abständen von Monoaminoboranen $((CH_3)_2B-N(CH_3)_2)$: \overline{BN} 1.430 und 1.399 Å²³⁾; 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-bis(dimethylamino)-1,3-diboret: \overline{BN} 1.415, 1.404 Å²⁴⁾; Tris[bis(methylthio)boryl]amin: \overline{BN} 1.483 Å²⁵⁾. Letztere zählen zusammen mit den langen BN-Bin-

dungen in **6** zu den längsten BN-Abständen zwischen dreifach koordiniertem Bor und dreifach koordiniertem Stickstoff. Sie sind deshalb als BN-Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten B- und N-Atomen anzusehen. Die Winkelsumme an den Ring-Atomen weicht stets weniger als 1° von den zu erwartenden 360° ab. Charakteristisch ist, daß die CBN- bzw. CNB-Winkel sich gegenüberstehender Organylgruppen als Folge des Raumanpruchs der *tert*-Butylgruppen auf $125-126^\circ$ aufweiten.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad). Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen (Å)			
B1-N1	1.406(4)	B2-N1	1.516(3)
B2-N2	1.412(3)	B3-N2	1.513(3)
B3-N3	1.404(4)	B1-N4	1.516(3)
B4-N4	1.394(3)	B4-N3	1.518(4)
B1-C5	1.584(5)	N2-C2	1.502(3)
B3-C7	1.597(4)	N1-C1	1.517(3)
B2-C6	1.592(3)	N4-C4	1.516(4)
B4-C8	1.597(4)	N3-C3	1.510(3)
Bindungswinkel			
B1-N1-B2	116.7(2)	B2-N2-B3	116.6(2)
B2-N1-C1	117.1(2)	B3-N2-C2	117.6(2)
B1-N1-C1	125.9(2)	B2-N2-C2	125.5(2)
B3-N3-B4	116.6(2)	B1-N4-B4	116.6(2)
B4-N3-C3	117.7(2)	B1-N4-C4	117.1(2)
B3-N3-C3	125.3(3)	B4-N4-C4	126.0(2)
N1-B1-N4	116.3(2)	N1-B2-N2	116.0(2)
N4-B1-C5	116.8(3)	N1-B2-C6	117.2(2)
N1-B1-C5	126.9(3)	N2-B2-C6	126.8(2)
N2-B3-N3	116.6(2)	N3-B4-N4	116.5(2)
N2-B3-C7	116.3(2)	N3-B4-C4	116.8(2)
N3-B3-C7	127.1(2)	N4-B4-C8	126.6(3)
Nichtbindende intramolekulare Abstände			
B1-B2	2.486	N1-N4	2.482
B2-B3	2.489	N2-N3	2.482
B3-B4	2.487	N3-N4	2.487
B4-B1	2.476	N2-N1	2.483
B3-N1	2.755	B4-N1	3.120
B2-N4	2.757	B2-N3	3.181
B4-N2	2.760		
B1-N3	2.758		

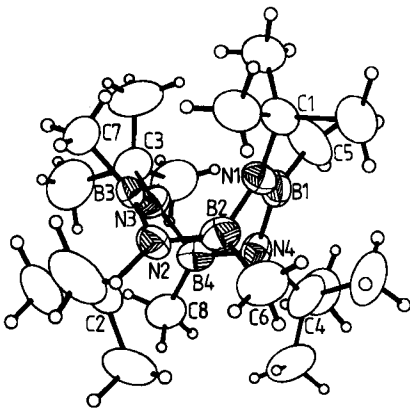


Abb. 3. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **6**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Die Molekülstruktur von **6** entspricht weitgehend der des Octahydrotetraza-tetraborocins $[\text{SCN}-\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}]_4$ ^{13,26}. Dieses besitzt, kristallographisch bedingt, die Symmetrie $\bar{4}$. Die alternierenden BN-Bindungslängen wurden zu 1.402(10) bzw. 1.456(11) Å bestimmt; auch bei diesem Molekül findet man aufgeweitete CNB- bzw. CBN-Winkel. Somit zeichnet sich **6** vor allem durch eine deutlich längere BN-Einfachbindung aus.

6 ist unseres Wissens das erste peralkylierte Octahydrotetraza-tetraborocin, das sich im Gegensatz zu $[\text{FBNCH}_3]_4$ ²⁷⁾ beim Erhitzen nicht in ein Borazin umwandelt, sondern unter Retrosplaltung zum Diazadiboretidin zerfällt. Somit kann die Bil-

dung von **6** aus **2a** auch als Diels-Alder-analoge Cycloaddition⁶⁾ verstanden werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt besonderer Dank für Stipendien an Th. Franz und W. Stöcker, Frau E. Schneider gilt unsere Anerkennung für ihre sorgfältige Mitarbeit bei den experimentellen Untersuchungen. Frau D. Ewald, Frau G. Hanatschek, Frau Dr. H. Prigge und Frau U. Stara sowie Dipl.-Chem. D. Schlosser danken wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter N₂-Schutzgas oder in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Wasserfreie Lösungsmittel standen unter N₂ oder wurden i. Vak. gehandhabt.

NMR-Spektren: $\delta^1\text{H}$ (Varian EM 360, Jeol FX 90, Bruker WP 200); $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{119}\text{Sn}$ (Bruker WP 200). — Röntgenstrukturbestimmung: Syntex P 3-Vierkreisdiffraktometer, SHELXTL-Programme zur Strukturlösung. — Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Instituts. — Ausgangsverbindungen (soweit nicht kommerziell erhältlich): CH₃-BBR₂²⁸⁾, C₂H₅BCl₂²⁹⁾, C₂H₅BBR₂³⁰⁾, (CH₃)₂HC-BCl₂³¹⁾, C₆H₅BBR₂³²⁾, C₆H₅BCl₂³³⁾, N[Sn(CH₃)₃]₃ (**9**)³⁴⁾, (CH₃)₃CN[Sn(CH₃)₃]₂³⁵⁾, (CH₃)₂Sn[NC(CH₃)₃]₂Sn(CH₃)₂ (**1**)³⁵⁾.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2a) und 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-oc-tahydro-2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraborocin (6): 11.9 g (27 mmol) Diazadistannetidin **1**, gelöst in 40 ml CH₂Cl₂, versetzte man bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 5.15 ml CH₃BBR₂ (10 g; 54 mmol) in 25 ml CH₂Cl₂. Die ¹¹B-NMR-Spektren der Umsetzung zeigt Abb. 1. Nach Auftauen und 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde bei 10⁻² Torr alles Flüchtige abkondensiert. Bei 5 · 10⁻⁶ Torr sublimierte man anschließend 16.4 g (CH₃)₂SnBr₂ (97.8%) in eine auf -78°C gekühlte Falle ($\delta^1\text{H}$ = 1.41; 1.45³⁶⁾). Der Rückstand wurde in 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung zeigte nach dem ¹H-NMR-Spektrum nurmehr **2a**. Beim Abkühlen auf -18°C fielen in 8 h 4.5 g **6** (86%) als farblose, stäbchenförmige Kristalle aus, die durch Abpipettieren der überstehenden Lösung, zweimaliges Waschen mit -20°C kaltem CH₂Cl₂ gereinigt und bei Raumtemp./10⁻⁵ Torr getrocknet wurden, Schmp. 83.5°C, *d* 0.965 g/cm³.

C₂₀H₄₈B₄N₄ (387.9) Ber. C 61.93 H 12.47 N 14.44 Gef. C 61.48 H 12.46 N 14.53
Molmasse 194 (MS, ¹¹B); 311 (kryoskop. in Benzol)

Reaktion von 1 mit CH₃BBR₂ im Molverhältnis 1:1: Die Lösung von 9.0 g **1** (20.5 mmol) in 50 ml CH₂Cl₂ wurde bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 1.95 ml (3.8 g, 20.5 mmol) CH₃BBR₂ in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Danach wurde eine Probe entnommen und bei -50°C ¹¹B-NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Abb. 2). Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde alles Flüchtige bei ≈10⁻³ Torr verjagt und der Rückstand sublimiert. Bei 60–70°C/10⁻⁵ Torr sublimierten 7.8 g eines Produktgemisches, das aus **2a**, Bis(bromdimethylstannyl)-tert-butylamin (**7**) und **1** bestand (Molverhältnis laut ¹H-NMR der tert-Butylgruppen = 0.5:0.95:0.05). Die Trennung des Gemisches gelang nicht. — [(Br(CH₃)₂Sn)]₂NC(CH₃)₃ (**7**) wurde zur Charakterisierung unabhängig aus (CH₃)₂SnBr₂ und **1** dargestellt¹²⁾.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2b)

a) Zu 4.5 **1** (10.4 mmol), gelöst in 25 ml CH₂Cl₂, tropfte man bei -78°C unter Rühren langsam 2.3 g C₂H₅BCl₂ (2.1 ml, 20.7 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂. Nach Auftauen und 6 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel bei 10 Torr verjagt. Die fraktionierende

Sublimation lieferte bei Raumtemp./ 10^{-3} Torr (Lit.⁹⁾ Sdp. $34-36^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) 1.85 g **2b** (83%), Schmp. 43°C , sowie bei $40-50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 4.7 g $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (96%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$ (221.8) Ber. C 64.93 H 12.71 N 12.62 Gef. C 64.53 H 12.46 N 12.36
Molmasse 222 (MS, ^{11}B), 209 (kryoskop. in Benzol)

b) Wie unter a) wurden 9.0 g (18 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 mit 4.2 ml (36 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBR}_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nur **2b** nachgewiesen ($\delta^{11}\text{B} = 42.8$). Nach Verjagen alles Flüchtigen bei 10 Torr destillierten bei $32-42^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 10.8 g eines Gemisches aus $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ ($\delta^1\text{H} = 1.40$) und **2b** ($\delta^1\text{H} = 1.17$, $\text{C}(\text{CH}_3)$, 1.1–1.29 M, $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}$) (laut ^1H -NMR-Signallintensitäten im Molverhältnis 2:1.1). Die fraktionierende Destillation sowie der Versuch zur Reinigung durch Ausfrieren von $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ aus Pentanlösung bei -60°C erbrachten keine wesentliche Änderung der Produktzusammensetzung.

c) Eine Lösung von 2.0 g (3.8 mmol) Bis(bromdimethylstannyl)-*tert*-butylamin (**7**)¹²⁾ in 15 ml CH_2Cl_2 wurde tropfenweise unter Rühren bei -78°C mit 0.45 ml (3.8 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBR}_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Eine sofort nach Zugabe entnommene Probe wurde bei -50°C ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht (s. weiter unten). Danach wurde aufgetaut und alles Flüchtige bei 10^{-2} Torr verjagt. Aus dem Rückstand destillierte bei $38-42^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr ein Gemisch, dessen NMR-spektroskopische Daten weitgehend mit dem nach b) erhaltenen Produkt übereinstimmten.

t (min)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	rel. Intensitäten
5	46.7; 42.8; 6.8	2:4:1
8	46.3; 42.8; 7.4	1:4:0.5
11	47.1; 43.0; 7.0	0.5:4:0.1
13	47.5; 42.8	0.1:4
15	47.5; 42.8	0.1:4
120	42.6	
nach Destillation	42.8	

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-diphenyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**2d**)

a) Zu 3.5 g **1** (8.0 mmol), gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wurden bei -78°C unter Rühren 2.2 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBR}_2$ (15.9 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bei -50°C zeigte nur ein Signal ($\delta^{11}\text{B} = 42.5$), das auch bei Raumtemp. unverändert blieb. Nach Verjagen alles bei Raumtemp./ 10^{-2} Torr Flüchtigen und Sublimation von 4.8 g (97%) $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ bei $25^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-6}$ Torr in eine -78°C kalte Falle wurde der Rückstand aus 20 ml CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausb. 2.2 g **2d** (86%), feine Nadeln vom Schmp. 95°C , die auf dem Lösungsmittel schwammen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$ (318.1) Ber. C 75.52 H 8.87 N 8.81 Gef. C 74.92 H 8.88 N 8.42
Molmasse 318 (MS, ^{11}B), 324 (kryoskop. in Benzol)

b) Wie vorstehend wurden 3.8 g (8.7 mmol) **1** mit 2.3 ml (17.4 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ zur Reaktion gebracht. Die zu b) analoge Aufarbeitung erbrachte 2.5 g (90%) **2d** vom Schmp. 96°C . $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ wurde bei $0^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr quantitativ abkondensiert. Das aus CH_2Cl_2 erhaltene Produkt war mit dem nach a) erhaltenen identisch.

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiboretidin (**2e**) und 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-2,4,6,8-tetrachloroctahydro-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraborocin (**8**): Zu 2.4 g **1** (5.4 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wurden, wie für **2a/b** beschrieben, 23.8 ml einer 0.46 M Lösung von BCl_3 in CH_2Cl_2 getropft. Nach Zugabe der Hälfte der BCl_3 -Lösung wurde bei -70°C eine Probe

zur NMR-spektroskopischen Überprüfung entnommen ($\delta^{11}\text{B} = 25.3$ und 31.6 ; $\delta^1\text{H} = 0.87$, SnCH_3 ; 1.39 C(CH₃)₃, **2e**, 1.50 C(CH₃)₃ von **8**, Molverhältnis 1:4.4). Nach Auftauen der Probe blieben die NMR-Spektren unverändert. Nun wurde tropfenweise die restliche BCl₃-Lösung bei -70°C zugefügt ($\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei 26.1 und 31.6 ppm, Intensitätsverhältnis 1:1.6). Nach 2 h Stehenlassen bei Raumtemp. lag nurmehr ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 31.5$ vor. Bei 10^{-2} Torr kondensierte man zunächst CH₂Cl₂, danach bei $5 \cdot 10^{-6}$ Torr 2.2 g (CH₃)₂SnCl₂ (93%) ab. Der Rückstand, aus CH₂Cl₂ umgelöst, lieferte 2.3 g **8** (90%), Schmp. 136°C (Lit.²⁷) 236°C). — $\delta^{11}\text{B} = 31.6$ (Lit.²⁷) 29.1).

C₁₆H₃₆B₄Cl₄N₄ (469.6) Ber. C 40.93 H 7.73 N 11.93 Gef. C 40.07 H 7.66 N 11.12
Molmasse 468 (MS, ¹¹B, ³⁵Cl), 448 (kryoskop. in Benzol)

1,3-Di-tert-butyl-2,4-diisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2c): 12.2 ml (41.1 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylstannyl)amin (**12**) in 150 ml CH₂Cl₂ wurden bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 5 ml (41.1 mmol) Dichlorisopropylboran in 60 ml CH₂Cl₂ versetzt. Eine Probe der -78°C -kalten Reaktionslösung zeigte im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale bei 43.8 , 32.6 ppm (Intensitäten 20:1). Nach 12 h Rühren bei 40°C ergab sich keine Veränderung [weitere Daten: $\delta^1\text{H} = 0.51$, SnCH₃ von **13**, 0.66 (CH₃)₃SnCl; 0.82 – 1.20 M Isopropyl von **13**, 1.39 C(CH₃)₃ von **13**; $\delta^{119}\text{Sn} = 38.9$ von **13**, 169.5 (CH₃)₃SnCl]. Danach wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt ($\delta^{11}\text{B} = 41.7$, 29.6 ; Intensitäten 6:1), alles bei 10 Torr Flüchtige verjagt und der Rückstand im Hochvak. sublimiert. Bei $40^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr erhielt man 6.2 g **2c** (60%) in wachsartigen Kristallen vom Schmp. 54 – 56°C . 3.8 g Rückstand wurden als Dewarborazin **14**¹¹ identifiziert: $\delta^{11}\text{B} = 29.5$, $\delta^1\text{H} = 0.76$ – 1.18 M CH(CH₃)₂, 1.18 CH(CH₃)₂, 1.30 C(CH₃)₃.

C₁₄H₃₂B₂N₂ (250.1) Ber. C 67.25 H 12.90 N 11.20 Gef. C 66.74 H 12.67 N 11.05
Molmasse 250 (MS, ¹¹B), 242 (kryoskop. in Benzol), 236 (osmometr. in CHCl₃)

1,3,5-Tri-tert-butyl-2,4,6-triethylborazin (15b): 7.4 ml (25.1 mmol) **12** in 150 ml CH₂Cl₂ wurden unter Rühren bei -78°C tropfenweise mit 3.0 ml (25.1 mmol) C₂H₅BBr₂ in 60 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Auftauen über Nacht, Verjagen von CH₂Cl₂ bei 10 Torr, Abkondensieren von (CH₃)₃SnBr bei 10^{-5} Torr und Verwerfen eines geringen Vorlaufs (Sdp. $28^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr, $\delta^{11}\text{B} = 51.0$, 47.2 , 35.0) wurden 5.4 g **15b** (65%) als viskose Flüssigkeit bei 48 – $52^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr erhalten.

C₁₈H₄₂B₃N₃ (332.7) Ber. C 64.93 H 12.71 N 12.62 Gef. C 64.44 H 12.57 N 12.55
Molmasse 333 (MS, ¹¹B), 324 (kryoskop. in Benzol)

1,3,5-Tri-tert-butyl-2,4,6-trimethylborazin (15a): Wie vorstehend wurden 5 ml **12** (16.9 mmol) in 100 ml CH₂Cl₂ mit 1.6 ml CH₃BBr₂ in 50 ml CH₂Cl₂ zur Reaktion gebracht. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der noch gekühlten Reaktionslösung traten zunächst Signale bei 42.8 , 40.2 und 4.0 ppm (Intensitätsverhältnis 1:10:0.5) auf. Nach dem Auftauen beobachtete man Signale bei 42.6 und 34.4 ppm (Verhältnis 1:10). Beim Sdp. 34 – $36^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr (Lit.⁶) Sdp. $69^\circ\text{C}/0.002$ Torr) gingen 3.8 g **15a** (78%) als wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeit über.

C₁₅H₃₆B₃N₃ (290.9) Ber. C 61.93 H 12.47 N 14.44 Gef. C 61.67 H 12.27 N 14.29
Molmasse 291 (MS, ¹¹B)

2,4,6-Tribrom-1,3,5-tri-tert-butylborazin (15c): Zu 5.53 g (13.8 mmol) **12** in 10 ml CH₂Cl₂ wurden unter Rühren bei -78°C 1.32 ml (13.8 mmol) BBr₃ in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Die ¹H-NMR-spektroskopische Überprüfung der Reaktionslösung während des Auftauens auf Raumtemp. zeigte die Zersetzung der Zwischenstufe (CH₃)₃Sn–N[C(CH₃)₃]₃BBr₂¹⁵ ab ca. -10°C in (CH₃)₃SnBr und **15c** an (s. weiter unten). CH₂Cl₂ wurde danach bei Raumtemp./ 100 Torr abgezogen und 6.4 g (CH₃)₃SnBr (96%) bei $26^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr abdestilliert. Aus dem

Rückstand erhielt man durch Destillation mit einer Kurzwegkolonne bei $146^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 2.0 g (90%) **15c** als viskose, beim Abkühlen erstarrende Flüssigkeit.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{Br}_3\text{N}_3$ (485.4) Ber. C 29.69 H 5.61 B 6.68 Br 49.37 N 8.65

Gef. C 29.75 H 5.66 B 6.54 Br 49.34 N 8.44

Molmasse 483 (MS, ^{11}B , ^{79}Br), 464 (kryoskop. in Benzol)

1,3,5-Tri-tert-butyl-2,4,6-trifluorborazin (15d): 4.9 g (11.2 mmol) **1**, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , wurden bei -70°C unter Rühren langsam mit 2.9 ml (22.4 mmol, 3.2 g) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Nach Auftauen und 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige i. Vak. verjagt. Aus dem Rückstand sublimierten bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.3 g **15d** (56%), äußerst hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmp. 78°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3$ (302.8) Ber. C 47.86 H 8.99 N 13.88 Gef. C 47.32 H 8.74 N 13.62

Molmasse 303 (MS, ^{11}B)

2,4-Dimethyl-1,3-bis(trimethylstannyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin (10) und Octahydro-2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7-tetakis(trimethylstannyl)-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetaborocin (11): 40.9 g (81.0 mmol) $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$ (**9**), gelöst in 250 ml CH_2Cl_2 , wurden bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 15.08 g (81.0 mmol) CH_3BBR_2 in 150 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Auftauen und 40 h Kochen unter Rückfluß wurde CH_2Cl_2 abdestilliert, und bei $20^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr wurden 21.7 g (58%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ in eine -78°C kalte Vorlage kondensiert. Die fraktionierende Destillation des zähflüssigen Rückstands lieferte bei ca. $80^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr 1.2 g **10** (7.3%) und bei $115-130^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr 3.1 g **11** (18%) als viskoses Öl, das langsam kristallisierte. Der äußerst zähe, schwerlösliche Rückstand ($\delta^{11}\text{B} = 30-34$; CH_2Cl_2) wurde nicht weiter aufgearbeitet.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{Sn}_2$ (407.3) Ber. C 23.59 H 5.94 N 6.88 Gef. C 23.52 H 5.90 N 6.85

Molmasse 410 (MS, ^{11}B , ^{120}Sn)

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{N}_4\text{Sn}_4$ (814.6) Ber. C 23.59 H 5.94 N 6.88 Gef. C 23.37 H 6.06 N 6.66

Molmasse 820 (MS, ^{11}B , ^{120}Sn)

Dimerisierungsgleichgewicht von 2a: 45 mg **6** und 0.5 ml CH_2Cl_2 wurden in einem NMR-Röhrchen nach Entgasung eingeschmolzen und in einem Thermostaten bei vorgegebener Temperatur ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) bis zur Gleichgewichtseinstellung gehalten. Die Stoffmengenkonzentrationen wurden durch Integration der ^1H -NMR-Signale der *tert*-Butyl-Gruppen bei $\delta^1\text{H} = 1.17$ (**2a**) und 1.30 (**6**) ermittelt. Vergleichend erfolgten ^{11}B -NMR-Messungen. Die Ausgangskonzentration an **6** betrug 0.23 mol/l; die aktuellen molaren Konzentrationen wurden aus den Verhältniszahlen (Zeile 2) berechnet.

$T (^{\circ}\text{C})$	20	25	30	35	40	45	50
6/2a (mol-%)	75:25	69:31	62:38	56:44	52:48	41:59	33:67
K_n	52	31.2	18.7	12.6	9.8	5.0	3.2
$\ln K_n$	3.96	3.44	2.93	2.53	2.28	1.61	1.16
$-\Delta H$ (kJ/mol)	73.4	73.2	71.1	70.3	69.8	73.3	71.2

Die Werte für 40°C wurden zur Berechnung von ΔH nicht verwendet, da sich das Gleichgewicht offenbar noch nicht eingestellt hatte. In der Tabelle sind die Durchschnittswerte aus jeweils fünf Berechnungen angegeben. Aus den $\ln K/T$ -Diagrammen erhält man $\Delta H = -73.1 \pm 4.7$ kJ mol $^{-1}$.

Eine weitere Probe (17.0 mg **6** in 0.466 ml CH_2Cl_2 , $c_0 = 0.094$ mol/l) wurde bei 28 und 38°C gemessen. Die **6/2a**-Verhältnisse betragen 55.2:44.8 sowie 37.1:62.9, die zugehörigen K 29.3 und 10.0 und damit $\Delta H = -70.7$ kJ mol $^{-1}$.

Dimerisierungsgeschwindigkeit von 2a: Die Lösung von **6** in CH_2Cl_2 ($c_6 = 0.23 \text{ mol/l}$) wurde 4 h bei 50°C gehalten. Danach waren 77% zu **2a** monomerisiert, d.h. $c_{02a} = 0.3572 \text{ mol/l}$. Nach raschem Abkühlen auf 26°C wurde die zeitabhängige Änderung der ^1H -NMR-Signalintensitäten für die *tert*-Butylgruppen von **2a** und **6** gemessen. Die Daten erfüllen eine Reaktion 2. Ordnung mit $k \cdot t = 1/(c_{02a} - 2c_{06}) - 1/c_{02a}$, mit $k = 0.0166 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

t (min)	$I(\mathbf{2a})$ %	$I(\mathbf{6})$ %	c_{2a} (mol/l)
0	77.6	22.4	0.357
11	75.3	24.7	0.346
16	72.5	27.5	0.333
26	69.1	30.9	0.320
36	64.7	35.3	0.298
46	62.1	37.9	0.286
56	55.6	44.4	0.256
76	56.5	43.5	0.260
80 (oder 86)	52.0	48.0	0.239

Röntgenstrukturanalyse von 6: Einkristall $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$; $a = 9.456(4)$, $b = 29.822(10)$, $c = 10.534(6) \text{ \AA}$, $\beta = 116.84(4)^\circ$, $V = 2650(2) \text{ \AA}^3$, $d_r = 0.972 \text{ g/cm}^3$; Raumgruppe $P2_1/c$; Datensammlung: $3 < 2\Theta < 40^\circ$; $h, \pm k, \pm l$; Scan-Breite 1.2° ;

Tab. 3. Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **6** ($\times 10^5$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
N1	37092(22)	34242(6)	40414(18)	48(9)
N2	31500(22)	40292(6)	22581(18)	48(9)
N3	4919(21)	37030(6)	15860(18)	50(9)
N4	15315(22)	38569(6)	41631(19)	49(2)
B1	23871(37)	34151(10)	43162(29)	54(14)
B2	41413(32)	38746(30)	36469(30)	49(13)
B3	18162(34)	37215(8)	13163(26)	48(12)
B4	5421(32)	39976(9)	27806(30)	51(13)
C1	48304(32)	30365(8)	42445(25)	58(12)
C2	34001(33)	44497(8)	16004(29)	65(14)
C3	-10333(32)	34574(10)	6862(29)	73(14)
C4	16945(31)	40781(10)	55179(26)	69(13)
C5	16811(41)	29900(10)	47365(34)	92(18)
C6	56427(33)	41257(10)	48335(31)	74(14)
C7	20750(34)	34501(9)	1346(26)	72(14)
C8	- 5223(35)	44404(10)	23276(31)	77(15)
C11	59107(36)	31438(9)	35677(33)	79(16)
C12	58555(42)	29519(11)	58303(32)	93(17)
C13	39371(45)	26152(10)	35192(40)	84(19)
C21	48778(42)	43993(10)	13719(39)	100(20)
C22	19922(42)	45291(11)	1444(35)	94(19)
C23	35285(41)	48615(9)	25048(39)	95(19)
C31	- 7443(39)	29748(11)	4142(39)	104(20)
C32	-20488(38)	34384(11)	14810(40)	96(18)
C33	-19499(41)	37078(13)	- 7255(34)	117(20)
C41	20762(40)	45704(11)	55664(38)	94(18)
C42	1595(42)	40065(14)	56688(37)	102(21)
C43	30451(40)	38553(13)	68104(29)	102(18)

Reflex: Untergrund 1:1; Meßgeschwindigkeit 2,4–29,3°/min. 2 Kontrollmessungen nach je 48 Intensitätsmessungen. Gesamtzahl aller gemessenen Reflexe 7918; nach Intensitätsmitelung 3755, davon 3024 symmetrieunabhängige beobachtet ($I > 3\sigma(I)$). I. Strukturlösung: Direkte Methoden, Fourier-Synthesen. Nichtwasserstoffe wurden mit anisotropen, H-Atome mit fixiertem U , verfeinert. Abschließende R -Werte bei 397 Parametern: $R = 0.0726$, $R_w = 0.0655$. Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten.

- ¹⁾ 166. Mitteil.: H. Nöth und H. Prigge, Chem. Ber. **119**, 338 (1986).
- ²⁾ W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- ³⁾ R. Lang, H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 86 (1985).
- ⁴⁾ H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 3020 (1985).
- ⁵⁾ W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth und G. Winter, Angew. Chem. **86**, 494 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 478 (1977).
- ⁶⁾ K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold und Ch. von Plotho, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1696 (1984).
- ⁷⁾ Th. Franz, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1984.
- ⁸⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- ⁹⁾ P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).
- ¹⁰⁾ P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).
- ¹¹⁾ P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1069 (1984).
- ¹²⁾ W. Storch, Univ. München, unveröffentlicht, 1984.
- ¹³⁾ H. S. Turner und R. J. Warne, J. Chem. Soc. **1965**, 6421; Proc. Chem. Soc. **1962**, 69.
- ¹⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **100**, 3353 (1967).
- ¹⁵⁾ H. Nöth, P. Otto und W. Storch, unveröffentlicht, 1984.
- ¹⁶⁾ W. Jackstiess, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 2030 (1985).
- ¹⁷⁾ Th. Franz, E. Focht, H. Nöth und W. Storch, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁸⁾ B. Wrackmeyer, Dissertation, Univ. München 1973.
- ¹⁹⁾ K. Anzenhofer, Mol. Phys. **11**, 495 (1966).
- ²⁰⁾ H. Nöth, M. Schwartz und S. Weber, Chem. Ber. **118**, 4716 (1985).
- ²¹⁾ H. Nöth und P. Koelle, unveröffentlicht, 1985.
- ²²⁾ W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).
- ²³⁾ J. G. Bullen und N. H. Clark, J. Chem. Soc. A **1970**, 992.
- ²⁴⁾ M. Hildenbrand, H. Pritzkow, V. Jenneck und W. Siebert, Angew. Chem. **96**, 371 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 371 (1984).
- ²⁵⁾ H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, Chem. Ber. **114**, 3024 (1981).
- ²⁶⁾ P. T. Clarke und H. M. Powell, J. Chem. Soc. B **1966**, 1172.
- ²⁷⁾ V. J. Spitsyn, J. D. Kolli und T. G. Sevastyanova, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1973**, 1203; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **1973**, 1165.
- ²⁸⁾ P. Paetzold und W. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- ²⁹⁾ H. Nöth und W. Storch, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem. **1**, 197 (1971).
- ³⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- ³¹⁾ Nach R. Köster und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968), aus $[(\text{CH}_3)_2\text{HC}]_3\text{B}$ und BCl_3 mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ als Katalysator.
- ³²⁾ A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn und G. B. Watts, Trans. Faraday Soc. **63**, 1880 (1967).
- ³³⁾ J. E. Burch, W. Gerrard, M. Howarth und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. (London) **1960**, 4916.
- ³⁴⁾ K. Sisido und S. Kozima, J. Org. Chem. **29**, 907 (1964).
- ³⁵⁾ Dargestellt aus *N*-Lithio-*tert*-butylamin und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ im Molverhältnis 1:2 bzw. 1:1. W. Storch, Univ. München, unveröffentlicht, 1976.
- ³⁶⁾ V. S. Petrosyan, Progress in NMR Spectroscopy, Vol. 11, 115, 1977.

[161/85]