

# Reaktionen der Cyclobutadien-homologen Diazadiboretidine

Peter Schreyer<sup>a</sup>, Peter Paetzold<sup>a\*</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>a</sup>,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule<sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 14. Juli 1987

Es wird über Reaktionen der Diazadiboretidine [(R)BN(*t*Bu)]<sub>2</sub> (**1a–d**, R = Me, Et, Bu, *t*Bu) mit Lewisäuren, protonenaktiven Stoffen und Mehrfachbindungssystemen berichtet. Die Lewisäuren ZnCl<sub>2</sub> und AlCl<sub>3</sub> geben mit **1b** die 1:1-Addukte **2b<sup>1</sup>**, **b<sup>2</sup>**. Die 1:1-Umsetzung von *t*BuOH bzw. *t*BuNH<sub>2</sub> mit **1b** führt zu den offenkettigen Produkten **3b<sup>1</sup>**, **b<sup>2</sup>**. Analog gewinnt man aus den Ketonen Me(R)CO (R = Me, *t*Bu, Ph) und **1c** die Enolysenprodukte **4c<sup>1</sup>–c<sup>3</sup>**. Die 1-Alkine HC≡CR (R = H, *t*Bu, Ph, COOMe) protolysieren **1a**, **b** in Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub> zu **5a**, **b<sup>1</sup>–b<sup>4</sup>**; im Falle von HC≡CH kann noch das zweite H-Atom mit **1b** zu **6b** reagieren. Dieselben Alkine werden an das sterisch überladene **1d** ohne Ringöffnung addiert; bei 220°C werden die Vierring-Produkte **7d<sup>1</sup>–d<sup>3</sup>** in die Bruchstücke **8d<sup>2</sup>**, **d<sup>3</sup>**, **9d** u. a. zerlegt. Das Vierring-Gerüst von **1c** wird durch Einschub der CO-Gruppierung von RCHO [R = Me, *t*Bu, C(Me)=CH<sub>2</sub>, Ph], (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, z. T. auch Me(Ph)CO, zu den Sechsringsprodukten **10c<sup>1</sup>–c<sup>6</sup>** erweitert; die analogen Produkte **10b**, **e<sup>1</sup>**, **e<sup>2</sup>** ergeben sich bei der Reaktion von Ph<sub>2</sub>C=C=O mit **1b** bzw. von PhCHO mit dem Diazadiboretidin {–B(*t*Bu)–N(*t*Bu)–B[N(*t*Bu)SiMe<sub>3</sub>]}–N(*t*Bu)–} (**1e**). Ähnlich erhält man aus **1a**, **b** mit (MeOOC)C≡C(COOMe) die Benzol-ähnlichen Sechsringe **11a**, **b**, während **1d** mit demselben Alkin im Verhältnis 1:2 in das bicyclische **12d** übergeht. Röntgenstrukturanalytisch ergibt sich für **11a** ein nicht-planares Sechsringergerüst in der Twist-Konformation. Schließlich kann man aus **1b**, **d** und (EtOOC)N=N(COOEt) die Bicyclo-[2.2.0]hexen-Homologen **13b**, **d** herstellen bzw. aus **1a**, **b** oberhalb 60°C mit derselben Azoverbindung die Ringerweiterungsprodukte **14a**, **b**.

## Reactions of Cyclobutadiene-Type Diazadiboretidines

Reactions of the diazadiboretidines [(R)BN(*t*Bu)]<sub>2</sub> (**1a–d**, R = Me, Et, Bu, *t*Bu) with Lewis acids, protic reagents, and multiple bond systems are described. The 1:1 adducts **2b<sup>1</sup>**, **b<sup>2</sup>** are formed from **1b** and the Lewis acids ZnCl<sub>2</sub> and AlCl<sub>3</sub>. **1b** is protolyzed by *t*BuOH and *t*BuNH<sub>2</sub> in a 1:1 reaction giving the open-chain products **3b<sup>1</sup>**, **b<sup>2</sup>**. The enolysation products **4c<sup>1</sup>–c<sup>3</sup>** are isolated from the reaction of **1c** with the ketones Me(R)CO (R = Me, *t*Bu, Ph). In the presence of ZnCl<sub>2</sub>, ring opening of **1a**, **b** is observed with 1-alkynes HC≡CR (R = H, *t*Bu, Ph, COOMe), yielding the products **5a**, **b<sup>1</sup>–b<sup>4</sup>**; both protons of HC≡CH can be applied, thus transforming two mol of **1b** into **6b**. The same alkynes are added to the sterically crowded **1d** without opening of the ring; heating of the products **7d<sup>1</sup>–d<sup>3</sup>** leads to ring splitting with formation of the fragments **8d<sup>2</sup>**, **d<sup>3</sup>**, **9d**. A ring expansion of **1c** to give the six-membered rings **10c<sup>1</sup>–c<sup>6</sup>** occurs on reaction with the CO groups of RCHO [R = Me, *t*Bu, C(Me)=CH<sub>2</sub>, Ph], (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, and partly Me(Ph)CO; the analogous products **10b**, **e<sup>1</sup>**, **e<sup>2</sup>** may be synthesized by the addition of Ph<sub>2</sub>C=C=O to **1b** and of PhCHO to the diazadiboretidine {–B(*t*Bu)–N(*t*Bu)–B[N(*t*Bu)SiMe<sub>3</sub>]}–N(*t*Bu)–} (**1e**). In a similar way the six-membered ring products **11a**, **b** are obtained from **1a**, **b** and (MeOOC)C≡C(COOMe), whereas **1d** and the same alkyne give the 1:2 bicyclic adduct **12d**. The central structural unit of **11a** turns out to be a non-planar, twisted six-membered ring from an X-ray structure analysis. The bicyclo[2.2.0]hexene homologues **13b**, **d** are formed from **1b**, **d** and (EtOOC)N=N(COOEt) at ambient temperature; above 60°C, however, the ring expansion products **14a**, **b** are isolated from **1a**, **b** and the same azo compound.

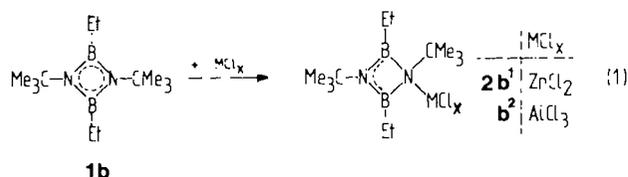
(RBNR')<sub>2</sub>. Wir berichten hier über Reaktionen, die die vier ausgewählten Diazadiboretidine (RBN*t*Bu)<sub>2</sub> (**1a–d**, R = Me, Et, Bu, *t*Bu) mit Lewisäuren, protischen Agentien und Mehrfachbindungssystemen eingehen.

## Addition von Lewisäuren

Die koordinativ ungesättigte Verbindung TiCl<sub>4</sub> bzw. die Verbindungsfragmente Cr(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>3</sub>, CoCp u. ä. sind mit ihrem Übergangsmetallatom an beide N-Atome von Diazadiboretidinen gebunden; Elektronensextetts an den Ring-B-Atomen werden dabei durch die Ausbildung von B–Cl–Ti-Brücken bzw. durch Rückbindungen vom mehr oder weniger d-Elektronen-reichen Übergangsmetall zum Bor vermieden<sup>1)</sup>. Wir haben jetzt festgestellt, daß sich die Metallchloride ZnCl<sub>2</sub> und AlCl<sub>3</sub> nur an jeweils ein N-Atom der Verbindung **1b** addieren [Gl. (1)].

Die <sup>11</sup>B-NMR-Signale von **2b<sup>1</sup>** und **2b<sup>2</sup>** sind mit 45.1 bzw. 46.9 ppm gegenüber **1b** (43.2 ppm) leicht tieffeldverschoben.

Dies zeigt, daß keine B–Cl–Zn- bzw. B–Cl–Al-Brücken vorliegen, die zu einer starken Hochfeldverschiebung hätten führen sollen. Für eine Bindung von Zn bzw. Al an beide Ring-N-Atome ist die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Tiefeldverschiebung zu klein, da sie dann den für Sextett-Boratome typischen Wert

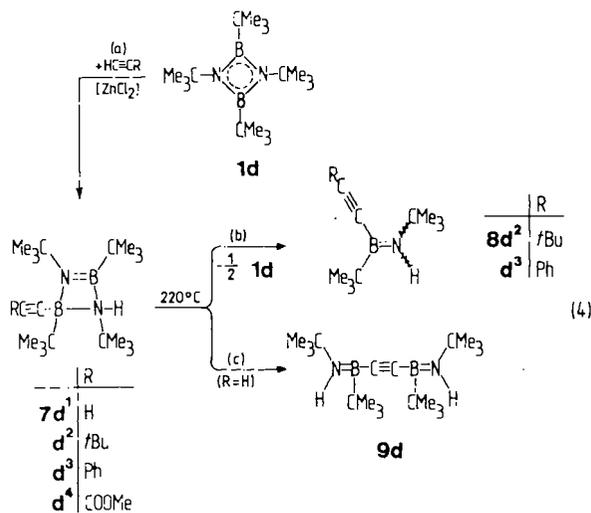
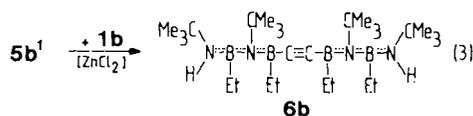
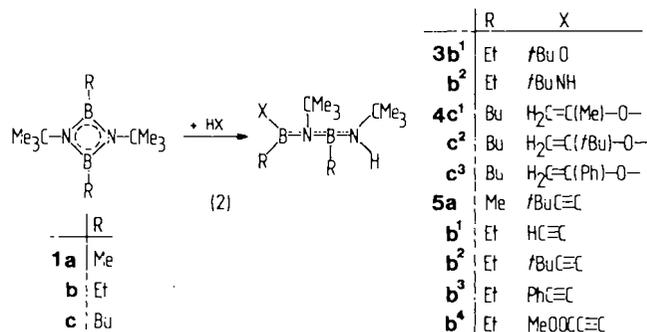


jenseits von 60 ppm hätte verursachen sollen. Vielmehr deuten die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Werte an, daß die beiden B-Atome nur noch mit einem N-Elektronenpaar  $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen können, da das andere N-Atom sein freies Elektronenpaar für die Bindung an Zn bzw. Al verbraucht hat. Die beiden nicht äquivalenten *t*Bu-Gruppen von **2b<sup>1</sup>** geben bei Raumtemperatur nur ein  $^1\text{H}$ - und nur ein  $^{13}\text{C}$ -Singulett im NMR-Spektrum; dies spricht für eine Fluktuation von  $\text{ZnCl}_2$  zwischen den beiden N-Atomen, die schnell in bezug auf die NMR-Zeitskala ist. Beim Abkühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  ist die Fluktuation so langsam, daß die C-1-Atome der beiden *t*Bu-Gruppen nunmehr unterschiedliche  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei 51.4 und 55.1 ppm ergeben. Umgekehrt ist  $\text{AlCl}_3$  an **1b** offenbar fester gebunden, denn bei Raumtemperatur sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Singulets beider *t*Bu-Gruppen getrennt beobachtbar. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Singulets von **2b<sup>2</sup>** in  $[\text{D}_8]$ -Toluol bei 1.08 und 1.26 ppm fallen beim Erhitzen auf  $110^\circ\text{C}$  zu einem Peak bei 1.24 ppm zusammen, weil bei dieser Temperatur auch das  $\text{AlCl}_3$ -Molekül schnell genug von einem zum anderen N-Atom wandert. Der  $\delta(^{27}\text{Al})$ -Wert von 99.8 ppm spricht deutlich für vierfach und nicht etwa fünffach koordiniertes Aluminium. Die Fluktuation der Lewisäuren  $\text{MCl}_x$  am Vierringgerüst von **1b** ist mit ähnlichen Fluktuationen am Sechsringergerüst von Borazinen vergleichbar<sup>4,5</sup>.

### Protolytische Ringöffnung

Protonenaktive Stoffe wie Alkohole, primäre oder sekundäre Amine u. a. spalten die BN-Ringbindung der Diazadiboretidine. Auch die Instabilität der Diazadiboretidine an der Luft geht grobenteils auf den hydrolytischen Abbau durch Wasserdampf, in vielen Fällen allerdings auch auf den Angriff von Sauerstoff, zurück. Zur Charakterisierung der Produkte stöchiometrisch durchgeführter 1:1-Protolysen sind Protolysenmittel mit sperrigen Seitengruppen besonders geeignet. Wir haben **1b** mit *tert*-Butylalkohol und *tert*-Butylamin protolysiert und dabei nach Gl. (2) erwartungsgemäß die offenkettigen Butadien-Homologen **3b<sup>1</sup>**, **3b<sup>2</sup>** als farblose Verbindungen isoliert. — Eine bereits beschriebene protolytische Ringöffnung hatte sich bei der Einwirkung der enolisierbaren Ketone Aceton oder Cyclohexanon auf das Diazadiboretidin  $[(\text{F}_5\text{C}_6)\text{BNtBu}]_2$  ergeben<sup>6</sup>; formal konnte dies als Addition der entsprechenden Enole im Sinne von Gl. (2) aufgefaßt werden, doch sollte mechanistisch auch eine über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand ablaufende, eine vorausgehende Enolisierung nicht erforderlich

machende, konzertierte En-Reaktion ins Auge gefaßt werden. Wir haben jetzt das Diazadiboretidin **1c** mit Aceton und mit 3,3-Dimethylbutanon umgesetzt und die „Enolyse“-Produkte **4c<sup>1</sup>**, **4c<sup>2</sup>** als farblose Flüssigkeiten erhalten. Mit Acetophenon als enolisierbarem Keton erhält man eine 3:1-Mischung aus dem Enolyse-Produkt **4c<sup>3</sup>** und dem Ringerweiterungsprodukt **10c<sup>6</sup>** [Gl. (5)]; Ringerweiterungsreaktionen nach Gl. (5) werden ansonsten nur beim Einsatz nicht oder schlecht enolisierbarer Oxo-Verbindungen beobachtet.



Bei der Reaktion der 1-Alkine  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  mit Diazadiboretidinen lassen sich Protolysen vermöge der relativ polaren HC-Bindung, aber auch [2 + 4]-Ringerweiterungsreaktionen erwarten. Um die Diazadiboretidine **1a**, **1b** überhaupt zu einer Reaktion mit 3,3-Dimethylbutin zu bewegen, war die Zugabe katalytischer Mengen  $\text{ZnCl}_2$  nötig. Beobachtet wurde ausschließlich eine Protolyse nach Gl. (2), die zu den Alkinyboranen **5a**, **5b<sup>2</sup>** führte. Analoge Produkte vom Typ **5** ergeben sich bei der Umsetzung von **1b** mit Ethin, Phenylethin und Methylpropinoat. Im Falle von Ethin allerdings entsteht neben **5b<sup>1</sup>** (9%), das ja noch eine protolyseaktive HC-Bindung enthält, als Hauptprodukt das Diborylethin **6b** nach Gl. (3) (60%). Die Aktivität von  $\text{ZnCl}_2$  als Katalysator läßt vermuten, daß 1:1-Addukte vom Typ

2 als Zwischenprodukte auftreten. Tatsächlich kann man **2b**<sup>1</sup> mit den entsprechenden Alkinen in die Produkte **5b**<sup>2</sup>–**5b**<sup>4</sup> überführen, und zwar deutlich schneller als beim Einsatz von **1b** in Gegenwart nur katalytischer Mengen ZnCl<sub>2</sub>. Die Reaktion von **2b**<sup>1</sup> mit Ethin verläuft ausschließlich zu **6b**, ohne daß **5b**<sup>1</sup> isolierbar wäre.

Anders als die Diazadiboretidine **1a**–**c** reagiert das nicht planar gebaute, sterisch überladene Tetra-*tert*-butyl-Derivat **1d** in Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub> mit 1-Alkinen: Anstelle einer Ringöffnung erhält man eine CH-Addition an eine der BN-Bindungen von **1d**, so daß man die nur noch einfach ungesättigten, Cyclobuten-homologen Verbindungen **7d**<sup>1</sup>–**d**<sup>4</sup> isoliert [Gl. (4a)]. Denselben Additionstyp beobachtet man auch, wenn man (tmeda)LiCH<sub>3</sub> an eine der BN-Bindungen von **1a**–**c** addiert<sup>7</sup>. Der Grund für das Ausbleiben der Ringöffnung in den Produkten **7**, die offenkettige Produkte vom Typ **6** ergeben sollte, glauben wir im Raumanspruch der *t*Bu-Gruppen zu sehen; jedes Aufweiten der Ringwinkel an der BN-Doppelbindung von **7** würde die Wirkungssphären der *t*Bu-Gruppen verkleinern und ihre konformative Situation verschlechtern. – Im hypothetischen Gleichgewicht zwischen Cyclobuten-homologen Vierringen vom Typ **7** mit beliebigen R<sub>2</sub>sten R, R' und ihren offenkettigen Butadien-homologen Isomeren vom Typ **3**–**5** sollten die Vierringe enthalpisch und die Viererketten entropisch günstiger sein. Wir haben solche Gleichgewichte nicht beobachtet, weil die bei der Cyclisierung der o. a. Verbindungen **3**–**5** gebildete koordinative BN-σ-Bindung schwach wäre und einen nur geringen Enthalpiegewinn verheißt, während umgekehrt für die Ringe **7d**<sup>1</sup>–**d**<sup>4</sup> die Entropieverbesserung bei der Ringöffnung nur mäßig wäre. Man kann jedoch Gleichgewichte vom hier diskutierten Typ dann beobachten, wenn an die betroffenen Kettenenden sterisch normale Liganden und speziell an das B-Atom Halogenatome gebunden sind, die die BN-σ-Bindung beim Ringschluß induktiv stärken. Solche Gleichgewichte liegen erwartungsgemäß bei tiefer Temperatur beim Ring und bei höherer Temperatur beim offenkettigen Isomeren<sup>8</sup>.

Um die Verbindungen vom Typ **7** zu einem Ringöffnungsgleichgewicht zu bewegen, haben wir sie auf 220°C erhitzt, dabei aber statt der einfachen Ringöffnung eine Cycloreversion beobachtet. Offenkundig spalten sich die Ringe **7d**<sup>2</sup>, **d**<sup>3</sup> in die Aminoborane **8d**<sup>2</sup>, **d**<sup>3</sup> und das nur als Zwischenstufe auftretende Iminoboran *t*BuB≡N*t*Bu, das sich seinerseits zum isolierten Diazadiboretidin **1d** cyclodimerisiert<sup>11</sup> [Gl. (4b)]. Im Falle von **7d**<sup>1</sup> scheint die nämliche Cycloreversion abzulaufen, nur daß das Iminoboran *t*BuB≡N*t*Bu jetzt die Addition der aktiven CH-Bindung des hypothetischen Ringfragments vom Typ **8d** unter Bildung des isolierten Produktes **9d** erfährt [Gl. (4c)]. Die Thermolyse von **7d**<sup>4</sup> führte zu unübersichtlichen Seitenreaktionen und wurde nicht weiter verfolgt.

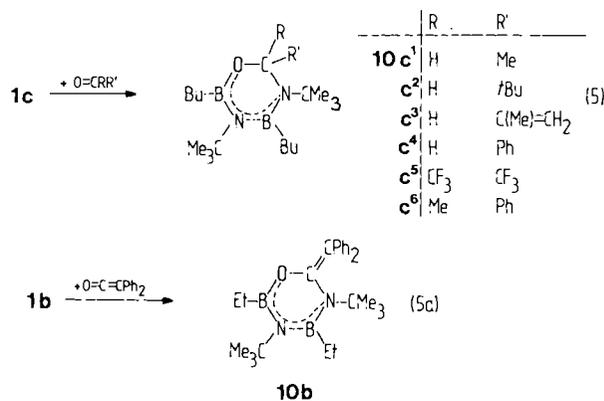
### Diazadiboretidine als Heterodiene

Wir haben das Diazadiboretidin **1c** mit Acetaldehyd und den nicht enolisierbaren Oxoverbindungen 2,2-Dimethylpropanal, Methacrolein, Benzaldehyd und Hexafluoraceton umgesetzt und dabei die Ringerweiterungsreaktion (5) be-

obachtet. Man kann sie als eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit **1c** als der Hetero-Dien-Komponente und der C=O-Bindung als dem aktiven Molekülteil eines Hetero-Dienophils betrachten, die wohl zunächst zu den entsprechenden Hetero-Bicyclo[2.2.0]hexenen und weiter unter Öffnung der zentralen BN-Bindung zu den isolierten Cyclohexadien-Homologen **10c**<sup>1</sup>–**c**<sup>5</sup> führt. Dabei zeigt sich, daß Methacrolein nicht mit der C=C-, sondern mit der C=O-Bindung die Reaktion (5) eingeht, ein Befund, der bei der Umsetzung des Diazadiboretidins [(F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)BN*t*Bu]<sub>2</sub> mit Acrolein und Crotonaldehyd in vergleichbarer Weise schon einmal erhalten worden war<sup>6</sup>. Auch Acetophenon reagiert mit **1c** nach Gl. (5), jedoch entsteht neben **10c**<sup>6</sup> das Enolyselprodukt **4a**<sup>3</sup> als Hauptprodukt (s. o.).

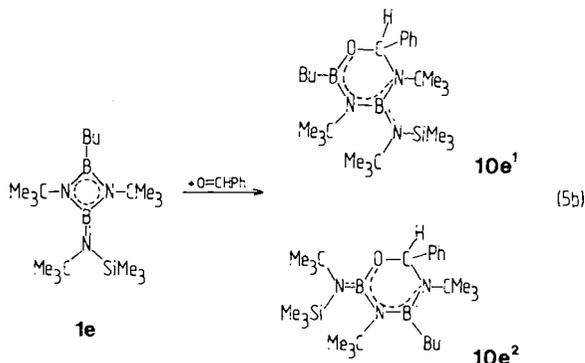
Im Falle der „organischen“ Cyclobutadiene steht die Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst so stark im Vordergrund, daß Reaktionen mit anderen Dienophilen selten sind. Ein Beispiel ist jedoch die Reaktion des push-pull-Cyclobutadiens [(EtOOC)C=C(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit *p*-Nitrobenzaldehyd, bei der in Analogie zu Reaktion (5) zunächst wohl ein Oxacyclohexadien entsteht, das sich aber spontan zum offenkettigen Pentadienal-Derivat isomerisiert<sup>9</sup>.

Nicht nur die β-ungesättigten Oxoverbindungen vom Acrolein-Typ reagieren ausschließlich mit ihrer C=O-Bindung mit Diazadiboretidinen, auch in Diphenylketen mit seinen kumulierten Doppelbindungen erweist sich die CO-Doppelbindung bei der Reaktion mit dem Diazadiboretidin **1b** als die reaktivere [Gl. (5a)].

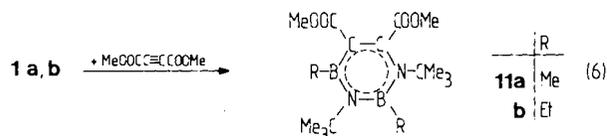


Das Diazadiboretidin  $\{[Me_3Si(tBu)N]BN(tBu)\}_2$  reagiert nicht mit Oxoverbindungen, wie wir fanden, sei es wegen sterischer Überladenheit, sei es, weil die beiden exocyclischen Aminogruppen die Boratome elektronisch desaktivieren. Wir haben daher durch Vereinigung der Iminoborane  $BuB \equiv NtBu$  und  $Me_3Si(tBu)N \equiv B \equiv NtBu$  das Diazadiboretidin **1e** dargestellt, das an den Boratomen verschiedene Liganden trägt, eine Butyl- und eine Aminogruppe, und haben **1e** mit Benzaldehyd umgesetzt. Dabei entstehen nach Gl. (5b) die isomeren Produkte **10e**<sup>1</sup>, **e**<sup>2</sup> im Verhältnis 7:1. Eine Trennung der Isomeren war nicht möglich, vielmehr mußte ihre Konstitution den NMR-Spektren der Mischung entnommen werden, die keine zuverlässige Aussage darüber gestatten, welches der beiden als Hauptprodukt entstanden war; da aber der Angriff des Carbonyl-O-Atoms an jenem

Boratom, an das die Butylgruppe gebunden ist, sterisch und elektronisch günstiger zu sein scheint, vermuten wir **10e<sup>1</sup>** als Hauptprodukt.



Geht man von den Oxoverbindungen als Dienophilen zu den Alkinen mit innenständiger Dreifachbindung über, so stellt man fest, daß weder 2-Butin noch 3-Hexin noch Diphenylethin mit dem Diazadiboretidin **1b** reagieren auch nicht in einer geschlossenen Apparatur in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  bei  $100^\circ\text{C}$ . Zum Erfolg führt aber das als Dienophil allgemein bewährte Bis(methoxycarbonyl)ethin, das mit **1b** bei Raumtemperatur nach Gl. (6) das kristalline Produkt **11b** ergibt. Das Diazadiboretidin **1a** reagiert ebenso wie **1b**, nur muß man **1a** bei  $65^\circ\text{C}$  aus seinem Dimeren, dem-Cyclooctatetraen-Homologen  $(\text{MeBNtBu})_4$ , gewinnen; bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht zwischen **1a** und seinem Dimeren ganz auf der Seite des Dimeren<sup>10</sup>. – Das oben erwähnte Cyclobutadien  $[(\text{EtOOC})\text{C}=\text{C}(\text{NEt}_2)]_2$  geht ebenfalls eine  $[4 + 2]$ -Cycloaddition mit  $(\text{MeOOC})\text{C}\equiv\text{C}(\text{COOMe})$  ein, die ganz im Sinne von Gl. (6) zum entsprechenden Benzolderivat führt<sup>11</sup>.



Die Frage, ob es sich bei **11a** tatsächlich um einen mit Benzol vergleichbaren „aromatischen“ Sechsring handelt, versuchten wir röntgenstrukturanalytisch zu klären. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und Tab. 1 und 2 festgehalten. Tatsächlich liegt ein nicht planarer Sechsring in einer Twist-Anordnung vor. Die Abweichungen von der Planarität spiegeln sich in den sechs von null verschiedenen Interplanarwinkeln des Rings wider, die zwischen  $7$  und  $29^\circ$  liegen. Dennoch sprechen die sechs Bindungsabstände im Ring für eine gewisse cyclische Delokalisierung. Der CC-Abstand von  $137$  pm liegt in der Mitte zwischen den CC-Abständen eines isolierten Olefins und des Benzols. Der BC- und der NC-Abstand sind mit  $154$  bzw.  $138$  pm kürzer als Einfachbindungs-, aber länger als Doppelbindungsabstände, und die drei BN-Abstände zwischen  $145$  und  $146$  pm erweisen sich als nur wenig länger als durchschnittliche BN-Abstände in planar gebauten Borazinen.

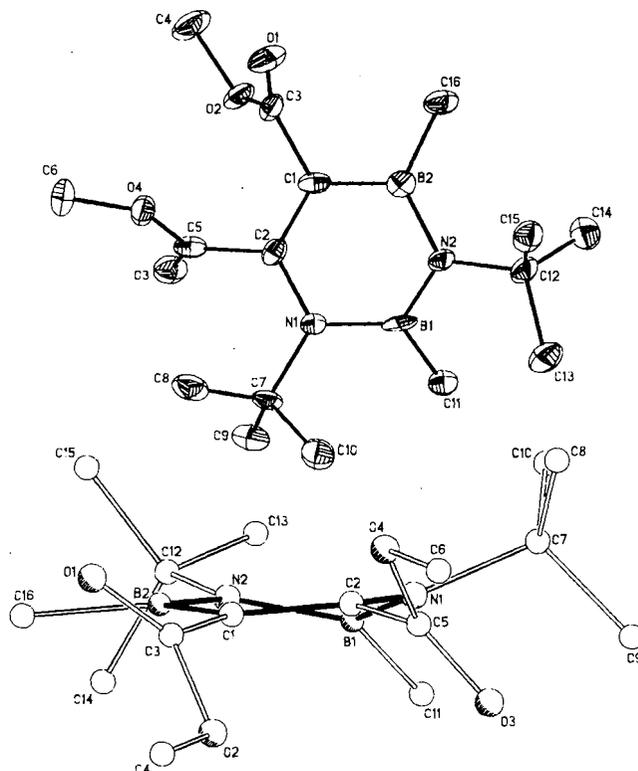


Abb. 1. Molekülstruktur von **11a** mit gemessenen thermischen Parametern (50%, oben) bzw. beliebig gewählten Kugelradien (unten), ohne Wasserstoffatome

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm} \cdot 10^{-1}$ ) für **11a**

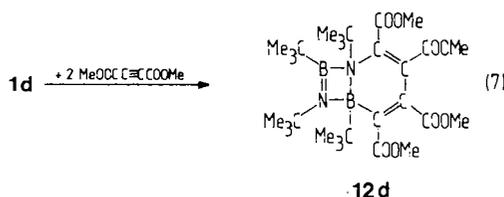
| Atom  | x       | y        | z       | $U^*$ |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| N(1)  | 3022(3) | 7607(4)  | 723(4)  | 19(2) |
| B(1)  | 3367(4) | 6315(6)  | 916(5)  | 22(2) |
| N(2)  | 2767(3) | 5264(4)  | 807(4)  | 21(2) |
| B(2)  | 1944(4) | 5514(6)  | 1054(5) | 20(2) |
| C(1)  | 1744(3) | 6911(5)  | 1210(4) | 21(2) |
| C(2)  | 2252(3) | 7867(5)  | 983(4)  | 19(2) |
| C(3)  | 981(4)  | 7253(5)  | 1601(5) | 21(2) |
| C(4)  | 483(4)  | 8420(7)  | 2995(5) | 42(3) |
| C(5)  | 2063(4) | 9225(5)  | 1250(5) | 22(2) |
| C(6)  | 999(4)  | 10824(5) | 907(5)  | 36(2) |
| C(7)  | 3407(3) | 8587(5)  | 56(4)   | 23(2) |
| C(8)  | 2712(4) | 9503(5)  | -669(5) | 34(2) |
| C(9)  | 4153(4) | 9316(6)  | 920(5)  | 33(2) |
| C(10) | 3732(4) | 7854(6)  | -865(5) | 33(2) |
| C(11) | 4399(3) | 6159(5)  | 1480(5) | 26(2) |
| C(12) | 2980(3) | 3941(5)  | 473(5)  | 27(2) |
| C(13) | 3728(4) | 3954(6)  | -102(5) | 38(3) |
| C(14) | 3273(4) | 3100(5)  | 1590(5) | 35(2) |
| C(15) | 2202(4) | 3410(5)  | -491(5) | 28(2) |
| C(16) | 1312(4) | 4494(5)  | 1315(5) | 28(2) |
| O(1)  | 247(3)  | 6908(4)  | 1150(4) | 34(2) |
| O(2)  | 1215(2) | 7984(3)  | 2608(3) | 26(1) |
| O(3)  | 2573(3) | 9879(4)  | 1980(3) | 29(2) |
| O(4)  | 1251(2) | 9570(3)  | 619(3)  | 24(1) |

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in **11a**

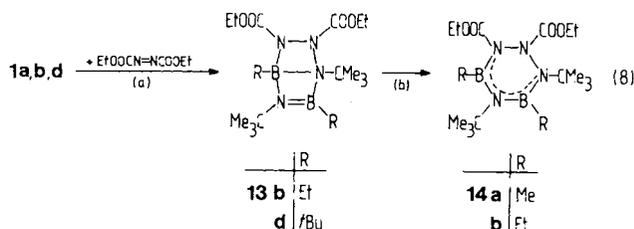
|              |          |                     |       |
|--------------|----------|---------------------|-------|
| B1 - N1      | 146.0(8) |                     |       |
| B1 - N2      | 144.7(8) | C7 - N1 - B1 - C11  | 50.6  |
| B2 - N2      | 145.7(8) | C11 - B1 - N2 - C12 | -38.2 |
| B2 - C1      | 152.7(8) | C12 - N2 - B2 - C16 | 15.5  |
| C1 - C2      | 137.0(8) | C16 - B2 - C1 - C3  | 0.3   |
| C2 - N1      | 138.4(7) | C3 - C1 - C2 - C5   | 5.6   |
| B1 - C11     | 159.0(7) | C5 - C2 - N1 - C7   | -33.0 |
| N1 - C7      | 153.1(7) |                     |       |
| B2 - C16     | 156.8(9) | C1 - C2 - N1 - B1   | -11.3 |
| N2 - C12     | 151.3(7) | C2 - N1 - B1 - N2   | 28.9  |
| C1 - C3      | 147.4(9) | N1 - B1 - N2 - B2   | -27.3 |
| C2 - C5      | 151.3(8) | B1 - N2 - B2 - C1   | 9.2   |
|              |          | N2 - B2 - C1 - C2   | 7.8   |
|              |          | B2 - C1 - C2 - N1   | -6.8  |
| N1 - B1 - N2 | 119.2(5) |                     |       |
| B1 - N2 - B2 | 117.5(5) | C1 - C2 - C5 - O3   | 117.1 |
| N2 - B2 - C1 | 115.6(5) | C2 - C1 - C3 - O1   | 126.6 |
| B2 - C1 - C2 | 121.9(5) |                     |       |
| C1 - C2 - N1 | 121.1(5) |                     |       |
| C2 - N1 - B1 | 118.2(5) |                     |       |

Selbst das sterisch überladene Diazadiboretidin **1d** setzt sich schon in siedendem Hexan mit Bis(methoxycarbonyl)ethin um, aber nicht nach Gl. (6), sondern nach Gl. (7) im Verhältnis 1:2.



Dieses Verhältnis ergibt sich aus den elementaranalytischen und NMR-spektroskopischen Befunden für das Produkt **12d**. Was die für **12d** vermutete Konstitution eines 1,7-Diazonia-6,8-diboratabicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens anbelangt, so stützen wir sie auf folgende NMR-Befunde: zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale, die ein drei- und ein vierfach koordiniertes B-Atom ausweisen; vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Singulets im Bereich olefinischer C-Atome, von denen eines durch starke Verbreiterung auf die Nachbarschaft von Bor hinweist;  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für vier verschiedene *t*Bu- und vier verschiedene OMe-Gruppen. Ein Großteil der genannten Signale liegt bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1 verdoppelt vor, doch kann man diese Verdopplungen durch Erhitzen von **12d** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  auf  $110^\circ\text{C}$  aufheben. Wir führen dieses Phänomen unter Bezug auf die stereochemische Situation an den Brückenkopf-Atomen von **12d** auf das Vorliegen gleicher Mengen an *RR/SS*- und *RS/SR*-Racemat zurück, wobei die Diastereomeren angesichts der vom Tetraeder stark abweichenden Brückenkopfkoordination schon bei  $110^\circ\text{C}$  so schnell ineinander übergehen, wie es der NMR-Beobachtung entspricht. Bisher war es nicht möglich, aus der Isomerenmischung Einkristalle zu gewinnen, die eine röntgenstrukturanalytische Klärung der Konstitution erlauben. Fest steht aber, daß **1d** anders mit Bis(methoxycarbo-

nyl)ethin reagiert als der organische Grundkörper, Tetra-*tert*-butylcyclobutadien, das sich regelrecht nach Diels-Alder zum entsprechenden Dewarbenzol-Derivat umsetzt<sup>12)</sup>. Das Azabora-Homologe dieses Derivats mag als Zwischenprodukt der Reaktion nach Gl. (7) auftreten.



Schließlich haben wir noch Azodicarbonsäure-diethylester als Dienophil mit den Diazadiboretidinen **1a, b, d** umgesetzt und dabei die Reaktionsfolge (8) beobachtet. Die Vierringverbindung **1b** ergibt bei Raumtemperatur das kristalline Heterobicyclo[2.2.0]hexen **13b**, das sich bei  $60^\circ\text{C}$  irreversibel in die monocyclische Sechsringverbindung **14b** umlagert. Im Falle von **1a** muß man dieses, wie erwähnt, bei ca.  $65^\circ\text{C}$  thermisch aus dem entsprechenden Heterocyclooctatetraen, das mit der Azo-Verbindung bei Raumtemperatur nicht reagiert, freisetzen. Bei  $65^\circ\text{C}$  bildet sich der hypothetische Bicyclus **13a** möglicherweise als Zwischenstufe, als Endprodukt isoliert wird aber nur die Sechsringverbindung **14a**. Umgekehrt ist es mit dem sterisch überladenen Diazadiboretidin **1d**: Bei Raumtemperatur entsteht der Bicyclus **13d**, der sich aber bei  $65^\circ\text{C}$  nicht in eine hypothetische, sterisch noch ungünstigere Sechsringverbindung **14d** umlagert; bei  $80^\circ\text{C}$  zersetzt sich **13d** langsam in unübersichtlicher, nicht weiter verfolgter Weise.

Die Konstitution der Verbindungen vom Typ **13** und **14** folgt aus den NMR-Spektren. Ein wichtiges Argument für die bicyclische Struktur von **13b, d** stellen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale dar, von denen je eines ein dreifach und eines ein vierfach koordiniertes Boratom belegt, während die entsprechenden Signale bei **14a, b** auf einen Wert, der für dreifach koordiniertes Bor typisch ist, zusammenfallen. — Die sterische Situation von **13b** ist insofern verwickelt, als sich am chiralen, sechsatomigen, bicyclischen Gerüst die Ethoxycarbonyl-Gruppen jede für sich in der *exo*- oder *endo*-Position befinden können; dabei mögen diese Positionen noch mit einer für die NMR-Zeitskala relevanten Geschwindigkeit im Rahmen einer Inversion an den Atomen N-2 und N-3 ausgetauscht werden. Tatsächlich beobachtet man bei  $30^\circ\text{C}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **13b** die Aufspaltung beider Signale einer *t*Bu-Gruppe (wahrscheinlich der an das Brückenkopf-Atom N-1 gebundenen) und des CO-Signals einer EtOOC-Gruppe (wahrscheinlich der an das Atom N-2 gebundenen); zugrunde liegen vermutlich die Isomeren bezüglich der Inversion am Atom N-2. Bei  $-70^\circ\text{C}$  spaltet weiterhin das CO-Signal der zweiten EtOOC-Gruppe und das  $\text{CH}_2$ -Signal einer Et-Gruppe auf (wahrscheinlich der an das Brückenkopf-B-Atom gebundenen); vermutlich wird jetzt auch die Inversion am sterisch weniger beanspruchten

Atom N-3 genügend langsam. — Die Verbindung **13d** zeigt dagegen nur einen einfachen Satz für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale, der für das Vorliegen nur eines Isomeren in dieser sterisch besonders überladenen Verbindung spricht. Die Verbindung **13d** hat nahezu dasselbe Liganden-Arrangement wie das oben erwähnte Dewarbenzol, das aus dem Cyclobutadien (*t*BuCC*t*Bu)<sub>2</sub> und MeOOC≡CCOOMe nach Diels-Alder entsteht<sup>12</sup>; dieses Dewarbenzol mit sperrigen *t*Bu-Gruppen in der sterisch besonders ungünstigen Brückenkopf-Stellung lagert sich beim Erhitzen in ein isomeres Dewarbenzol um, das an einem der Brückenköpfe eine MeOOC-Gruppe trägt; diese Isomerisierung von **13d** können wir nicht erzwingen, da sich **13d** ja beim Erhitzen unkontrolliert zersetzt. Auch können wir **13d** nicht photolytisch in das hypothetische, sterisch noch überladene **14d** überführen, obwohl das zuletzt erwähnte Dewarbenzol photolytisch das entsprechende, thermodynamisch ungünstigere Benzol ergibt<sup>12</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>): Bruker WP 80 SY ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ), Jeol JNM-PS-100 ( $^{11}\text{B}$ ), Bruker WH 270 ( $^{13}\text{C}$ ); Standards: TMS (int.), Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub> (ext.), CFCl<sub>3</sub> (ext.), [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (ext.). — Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). — CHN-Analysen: Elementaranalysator Erba Science Modell 1106.

Die nach mehreren Methoden herstellbaren *Diazadiboretidine* **1a**, **b**<sup>10,13</sup> wurden hier — einer für andere Derivate bekannten Methode folgend<sup>14</sup> — aus dem Iminoboran [Me<sub>3</sub>Si(*t*Bu)N]BN(*t*Bu)] und R<sub>2</sub>BCl im Verhältnis 1:1 hergestellt. Dabei gewinnt man im Falle R = Me zunächst das Octahydrotetraazatetraborocin [(Me)-BN(*t*Bu)]<sub>4</sub> [78% Ausb., Schmp. 83°C (CCl<sub>4</sub>)] und aus diesem in Hexan oder CHCl<sub>3</sub> bei 60°C durch Cycloreversion quantitativ **1a**. Das Produkt **1b** erhält man bei Sdp. 35°C/0.002 Torr als farblose Flüssigkeit (78%). Die Edukte **1c** und **1d** wurden nach bekannten Methoden dargestellt<sup>14,15</sup>.

*2-Butyl-1,3-di-tert-butyl-4-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,2,4-diazadiboretidin (1e)*: Die für ein anderes Beispiel schon bekannte [2 + 2]-Cycloaddition zweier verschiedener Iminoborane<sup>14</sup> wurde hier bei 0°C durch Zugabe einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2.25 g (16.2 mmol) Butyl(*tert*-butylimino)boran<sup>16</sup> in 5 ml Pentan zu 3.8 g (16.8 mmol) *tert*-Butylimino[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran<sup>14</sup> durchgeführt. Die Destillation bei 88°C/0.002 Torr ergibt 4.9 g (83%) **1e**. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.23 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.90–1.90 (Bu) mit 1.23 und 1.43 (2 s im Verh. 2:1, 3 *t*Bu) (zusammen 36H). —  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta$  = 35.4, 45.2. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 4.2 (q, SiMe<sub>3</sub>), 14.0 (q, C-4 von Bu), 16.5, 26.5, 26.6 (3 t, C-1 bis C-3 von Bu), 33.0 und 33.6 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.1 und 53.1 (2 s, CMe<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 365 (25, M<sup>+</sup>), 350 (100, M – Me), 294 (65, M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 252 (76, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 238 (15, M – Me – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) u. a.

C<sub>19</sub>H<sub>45</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si (365.3) Ber. C 62.47 H 12.42 N 11.50  
Gef. C 62.71 H 12.68 N 11.65

*(1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)-Zinkdichlorid (2b<sup>1</sup>)*: Zu einer Suspension von 4.1 g (30.1 mmol) ZnCl<sub>2</sub> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. eine Lösung von 6.7 g (30.2 mmol) **1b** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 30 min ist die Reaktion laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vollständig, wobei der größte Teil an

ZnCl<sub>2</sub> in Lösung gegangen ist. Man filtriert von ungelöstem ZnCl<sub>2</sub> und erhält bei -20°C 8.1 g (75%) farbloses kristallines **2b<sup>1</sup>**, Schmp. 131°C. —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95–1.45 (Et), 1.34 (s, *t*Bu). —  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 0.88–1.49 (Et), 1.16 (s, *t*Bu). —  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta$  = 45.1. —  $^{13}\text{C}$ -NMR (30°C):  $\delta$  = 8.1 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.6 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.5 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 53.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR (-70°C):  $\delta$  = 8.1 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.6 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.7 und 31.0 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.4 und 55.1 (2 s, CMe<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn (358.3)

Ber. C 40.23 H 7.88 Cl 19.79 N 7.82

Gef. C 39.01 H 7.59 Cl 19.96 N 7.50

*(1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)-Aluminiumtrichlorid (2b<sup>2</sup>)*: Zu einer Suspension von 1.3 g (9.7 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. eine Lösung von 2.2 g (9.9 mmol) **1b** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Nach Entfernen aller flüchtiger Komponenten i. Vak. kristallisiert man bei -20°C aus 15 ml Hexan und erhält 2.7 g (78%) **2b<sup>2</sup>**, Schmp. 69°C. —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 30°C):  $\delta$  = 1.04–1.64 (Et), 1.37 und 1.52 (2 s, *t*Bu). —  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 30°C):  $\delta$  = 0.82–1.43 (Et), 1.08 und 1.26 (2 s, *t*Bu). —  $^{11}\text{B}$ -NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 110°C):  $\delta$  = 0.81–1.43 (Et), 1.24 (s, *t*Bu). —  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta$  = 46.9. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 8.7 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.3 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.7 und 31.5 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.9 und 58.8 (2 s, CMe<sub>3</sub>). —  $^{27}\text{Al}$ -NMR:  $\delta$  = 99.8 (CDCl<sub>3</sub>) bzw. 100.2 (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>AlB<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (355.3)

Ber. C 40.56 H 7.94 Cl 29.93 N 7.88

Gef. C 40.30 H 8.17 Cl 30.37 N 7.89

*1,3-Di-tert-butyl-4-tert-butyl-2,4-diethyl-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (3b<sup>1</sup>)*: Zu 2.0 g (9.0 mmol) **1b** in 5 ml Hexan wird bei -78°C langsam eine Lösung von 0.65 g (8.7 mmol) *tert*-Butylalkohol in 5 ml Hexan getropft. Man rührt noch 10 min bei Raumtemp. und erhält nach Entfernen alles Leichtflüchtigen i. Vak. bei 71°C/0.002 Torr 2.0 g (78%) **3b<sup>1</sup>** als farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.48–1.10 (10H, Et), 1.23 und 1.25 (2 s, 18H, *t*Bu), 1.33 (s, 9H, *ot*Bu), 3.79 (breit, 1H, NH). —  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta$  = 31.8 und 41.2. — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (vNH). — MS: *m/z* (%) = 296 (21, M<sup>+</sup>), 281 (94, M – Me), 267 (24, M – Et), 225 (33, M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 211 (88, M – Et – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 169 (89, M – Me – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (296.1) Ber. C 64.90 H 12.94 N 9.46

Gef. C 65.17 H 12.99 N 9.44

*1,3-Di-tert-butyl-4-(tert-butylamino)-2,4-diethyl-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (3b<sup>2</sup>)*: Ebenso erhält man aus 2.5 g (11.3 mmol) **1b** in 5 ml Hexan und 0.80 g (10.9 mmol) *tert*-Butylamin in 4 ml Hexan bei 83°C/0.002 Torr 2.7 g (84%) **3b<sup>2</sup>** als farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.78–1.06 (10H, Et), 1.23 (s, 18H, *t*Bu), 1.26 (s, 9H, *t*Bu), 3.28 (breit, 2H, NH). —  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta$  = 36.3. — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (vNH). — MS: *m/z* (%) = 295 (21, M<sup>+</sup>), 280 (97, M – Me), 266 (72, M – Et), 223 (35, M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 210 (60, M – Et – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>16</sub>H<sub>39</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (295.1) Ber. C 65.12 H 13.32 N 14.24

Gef. C 64.97 H 13.27 N 14.15

*2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-4-(isopropenyloxy)-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (4c<sup>1</sup>)*: Bei 50°C werden zu 2.0 g (7.2 mmol) **1c**, gelöst in 5 ml CCl<sub>4</sub>, 0.42 g (7.2 mmol) Aceton getropft. Nach 6 h werden neben 0.8 g einer nicht identifizierten Fraktion (Sdp. 25°C/0.002 Torr) bei 73°C/0.002 Torr 1.4 g (58%) **4c<sup>1</sup>** erhalten. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0.57–1.52 (Bu) mit 1.25 und 1.27 (2 s, *t*Bu) (zusammen 36H), 1.83 (mc, 3H, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>), 3.81 (breit, 1H, NH), 3.99 und 4.07 (2 mc, 2H, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>). —  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta$  = 34.6 und 40.2. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 14.1 (q, C-4 von Bu), 16.5 und 21.5 (2 t, C-1 von Bu), 22.3 (q, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>), 26.2, 27.9 und 28.6 (3 t, C-2,3 von Bu),

31.9 und 32.3 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.0 und 51.5 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 91.8 (t, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>), 156.3 (s, OC). — IR: 3415 cm<sup>-1</sup> (νNH), 1690 (νC=C). — MS: *m/z* (%) = 336 (1, M<sup>+</sup>), 321 (78, M - Me), 279 (96, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 223 (69, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 167 (66, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (336.2) Ber. C 67.88 H 12.59 N 8.33  
Gef. C 67.41 H 12.59 N 8.45

*2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-4-(1-tert-butylethyloxy)-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (4c<sup>2</sup>)*: Bei Raumtemp. werden zu 2.0 g (7.2 mmol) **1c**, gelöst in 5 ml CCl<sub>4</sub>, 0.72 g (7.2 mmol) *tert*-Butyl-methyl-keton getropft. Nach 12 h erhält man bei 77°C/0.002 Torr 1.7 g (62%) **4c<sup>2</sup>** als wasserklare Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.84–1.48 (Bu) mit 1.13 (s, *Cr*Bu) und 1.26 (s, 2*Nt*Bu) (zusammen 45H), 3.86 (breit, 1H, NH), 3.79 und 4.09 (2 d, *J* = 0.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>*Cr*Bu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 33.7 und 40.2. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.0 (q, C-4 von Bu), 16.5 und 21.2 (2 t, C-1 von Bu), 26.2, 26.3 und 28.0 (3 t, C-2,3 von Bu), 28.6, 32.0 und 32.3 [3 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.1, 49.1 und 51.5 (3 s, CMe<sub>3</sub>), 86.7 (t, CH<sub>2</sub>*Cr*Bu), 167.0 (s, OC). — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH), 1670 (νC=C). — MS: *m/z* (%) = 378 (2, M<sup>+</sup>), 363 (88, M - Me), 321 (73, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 306 (14, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 279 (20, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - CH<sub>2</sub>CO), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (378.3) Ber. C 69.86 H 12.79 N 7.41  
Gef. C 69.70 H 12.93 N 7.81

*2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-4-(1-phenylethyloxy)-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (4c<sup>3</sup>)* und *2,4-Dibutyl-3,5-di-tert-butyl-6-methyl-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (10c<sup>6</sup>)*: Bei 50°C werden zu 2.0 g (7.2 mmol) **1c**, gelöst in 5 ml CCl<sub>4</sub>, 0.86 g (7.2 mmol) Acetophenon getropft. Nach 96 h werden im Siedebereich 108–112°C/0.002 Torr 1.4 g (49%) eines Gemisches aus **4c<sup>3</sup>** und **10c<sup>6</sup>** im Verhältnis 3:1 als wasserklare, zähe Flüssigkeit erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.60–1.56 (Bu) mit 1.26 und 1.35 (2 s, *t*Bu) (zusammen 36H), 1.74 (s, 0.72H, 6-CH<sub>3</sub> von **10c<sup>6</sup>**), 3.90 (breit, 0.76H, NH von **4c<sup>3</sup>**), 4.38 und 4.95 (2 s, 1.52H, H<sub>2</sub>CCPh von **4c<sup>3</sup>**), 7.21–7.72 (5H, Ph); aus den Signalen bei 1.74, 3.90, 4.38 und 4.95 (zusammen 3H) erhält man das Verhältnis 3:1 für die beiden Produkte. — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 32.3 und 39.8. — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH). — MS: *m/z* (%) = 398 (1, M<sup>+</sup>), 383 (16, M - Me), 341 (24, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 263 (51, M - PhCO - 2Me), 243 (88, M - Me - BuBNBu), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (398.2) Ber. C 72.38 H 11.14 N 7.03  
Gef. C 72.70 H 11.17 N 6.99

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-4-(3,3-dimethylbutinyl)-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (5a)*: Eine Lösung von 2.2 g (11.3 mmol) **1a** in 5 ml CCl<sub>4</sub> wird mit 0.95 g (11.6 mmol) 3,3-Dimethylbutin versetzt. Man gibt eine Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> zu, rührt 1 d bei 50°C, filtriert vom ZnCl<sub>2</sub> und erhält bei 65°C/0.002 Torr 2.1 g (67%) **5a**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.29 und 0.43 (2 s, 6H, Me), 1.08, 1.19 und 1.33 (3 s, 27H, *t*Bu), 3.61 (breit, 1H, NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 35.7 und 41.2. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 7.0 und 8.6 (2 q, BMe), 28.3 (s, CMe<sub>3</sub>), 30.9, 32.2 und 32.3 [3 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.1 und 53.0 (2 s, NCMe<sub>3</sub>), 88.4 (breit, BC≡C), 118.1 (s, BC≡C). — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH), 2180 und 2160 (νC≡C). — MS: *m/z* (%) = 276 (1, M<sup>+</sup>), 261 (100, M - Me), 205 (95, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 164 (32, M - 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u. a.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (276.1) Ber. C 69.61 H 12.41 N 10.15  
Gef. C 69.67 H 12.44 N 10.03

*1,3-Di-tert-butyl-4-ethinyl-2,4-diethyl-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (5b<sup>1</sup>)*: Eine Lösung von 3.0 g (13.5 mmol) **1b** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit einer Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> versetzt. Unter Rühren wird bei Raumtemp. 18 h Ethin durch die Lösung geleitet. Am NMR-spektrometrisch ermittelten Ende der Reaktion wird filtriert

und das Filtrat i. Vak. destilliert. Dabei erhält man im Siedebereich 40–48°C/0.002 Torr 0.30 g (9%) **5b<sup>1</sup>** als nicht analysenreine Flüssigkeit und bei Sdp. 134°C/0.002 Torr 1.9 g (60%) **6b** (s. u.) als farblose, hochviskose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.77–1.42 (Et) mit 1.27 und 1.39 (2 s, *t*Bu) (zusammen 28H), 2.92 (s, 1H, C<sub>2</sub>H), 3.70 (breit, 1H, NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 38.7. — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH), 3300 (νCH von Ethinyl), 2050 (νC≡C). — MS: *m/z* (%) = 248 (2, M<sup>+</sup>), 233 (5, M - Me), 219 (43, M - Et), 177 (29, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 163 (30, M - Et - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-4-(3,3-dimethylbutinyl)-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (5b<sup>2</sup>)*: 2.1 g (9.5 mmol) **1b** in 5 ml CCl<sub>4</sub> werden mit 0.80 g (9.7 mmol) 3,3-Dimethylbutin und einer Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> versetzt. Nach 2 d bei 50°C wird das ZnCl<sub>2</sub> abfiltriert, und man erhält bei 74°C/0.002 Torr 1.8 g (62%) **5b<sup>2</sup>**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.41–1.04 (10H, Et), 1.15, 1.18 und 1.32 (3 s, 27H, *t*Bu), 3.65 (breit, 1H, NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 38.4. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 9.9 und 10.3 (2 q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.4 und 15.5 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.4 (s, CMe<sub>3</sub>), 30.9 [q, CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.0 und 32.2 [2 q, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.2 und 52.8 (2 s, NCMe<sub>3</sub>), 86.3 (breit, BC≡C), 119.4 (s, BC≡C). — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH), 2180 (νC≡C). — MS: *m/z* (%) = 304 (1, M<sup>+</sup>), 289 (15, M - Me), 275 (100, M - Et), 233 (36, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 219 (36, M - Et - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) u. a.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 71.09 H 12.59 N 9.21  
Gef. C 71.26 H 12.58 N 9.41

Man erhält **5b<sup>2</sup>** auch, wenn man zu einer Lösung von 1.1 g (3.1 mmol) **2b<sup>1</sup>** in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. 0.26 g (3.2 mmol) 3,3-Dimethylbutin tropft, wobei sofort ZnCl<sub>2</sub> ausfällt. Man filtriert 0.40 g (95%) ZnCl<sub>2</sub> und gewinnt durch Destillation 0.60 g (64%) **5b<sup>2</sup>**.

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-4-(phenylethinyl)-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (5b<sup>3</sup>)*: Ebenso erhält man aus 2.0 g (9.0 mmol) **1b** und 0.92 g (9.0 mmol) Phenylethin mit ZnCl<sub>2</sub> bei 121°C/0.002 Torr 2.4 g (82%) **5b<sup>3</sup>** als farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.71–1.55 (Et) mit 1.24 und 1.47 (2 s, *t*Bu) (zusammen 28H), 3.77 (breit, 1H, NH), 7.16–7.55 (5H, Ph). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 35.9. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 9.9 und 10.3 (2 q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.4 und 15.7 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.1 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.3 und 53.0 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 98.3 (breit, BC≡C), 108.8 (s, BC≡C), 124.7 (s, C-1 von Ph), 127.9 (d, *p*-C von Ph), 128.2 und 131.4 (2 d, *o*- und *m*-C von Ph). — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH), 2165 (νC≡C). — MS: *m/z* (%) = 324 (4, M<sup>+</sup>), 309 (4, M - Me), 295 (44, M - Et), 268 (18, M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 253 (21, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 183 (46, M - Et - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (324.1) Ber. C 74.11 H 10.57 N 8.64  
Gef. C 74.01 H 11.16 N 8.60

Gibt man zu 1.8 g (5.0 mmol) **2b<sup>1</sup>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. 0.51 g (5.0 mmol) Phenylethin, so kann man 0.63 g (92%) ZnCl<sub>2</sub> abfiltrieren und erhält bei Sdp. 121°C/0.002 Torr 1.3 g (80%) **5b<sup>3</sup>**.

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-4-[(methoxycarbonyl)ethinyl]-1,3-diazonia-2,4-diborata-1,3-butadien (5b<sup>4</sup>)*: Die Lösung von 3.0 g (13.5 mmol) **1b** und 1.14 g (13.5 mmol) Acetylen-carbonsäure-methylester in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit einer Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> versetzt. Nach 10 h Rühren bei 40°C wird das ZnCl<sub>2</sub> abfiltriert, und man erhält bei 103°C/0.002 Torr 2.9 g (70%) **5b<sup>4</sup>** als farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.59–1.39 (Et) mit 1.16 und 1.30 (2 s, *t*Bu) (zusammen 28H), ca. 3.7 (breit, NH) mit 3.67 (s, OCH<sub>3</sub>) (zusammen 4H). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 37.6. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 9.9 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.6 und 14.8 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.6 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 48.9 und 52.8 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 52.3 (q, OMe), 96.1 (breit, BC≡C), 98.7 (s, BC≡C), 154.1 (s, COOMe). — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH), 2180 (νC≡C), 1710 (νC=O). — MS: *m/z* (%) = 306 (1, M<sup>+</sup>), 291 (13, M - Me), 277

(77, M – Et), 222 (87, M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 220 (75, M – Et – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 58 (100, C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (306.1) Ber. C 62.79 H 10.54 N 9.15  
Gef. C 62.83 H 10.77 N 8.85

1.2 g (78%) desselben Produkts erhält man aus 1.8 g (5.0 mmol) **2b**<sup>1</sup> und 0.34 g (5.1 mmol) Acetylen-carbonsäure-methylester in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nachdem man 0.60 g (88%) ZnCl<sub>2</sub> abfiltriert hat.

*1,3,8,10-Tetra-tert-butyl-2,4,7,9-tetraethyl-1,3,8,10-tetraazonia-2,4,7,9-tetraborata-1,3,7,9-decatetraen-5-in (6b)*: Durch eine Lösung von 1.3 g (3.6 mmol) **2b**<sup>1</sup> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemp. 2 h Ethin geleitet. 0.40 g ZnCl<sub>2</sub> (82%) werden abfiltriert. Bei 140°C/0.002 Torr gehen 0.60 g (71%) **6b** als hochviskose Flüssigkeit über. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.55–1.03 (20H, Et), 1.13 und 1.30 (2 s, 36H, tBu), 3.65 (breit, 2H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.8. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 9.9 und 10.3 (2 q, CII<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.4 und 15.8 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.2 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.2 und 52.8 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 121.1 (breit, C≡C). – IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (vNH). – MS: m/z (%) = 470 (1, M<sup>+</sup>), 455 (1, M – Me), 441 (14, M – Et), 330 (23, M – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>B<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (470.0) Ber. C 66.44 H 12.44 N 11.92  
Gef. C 66.70 H 12.57 N 11.99

*1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-4-ethinyl-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (7d*<sup>1</sup>): Zu einer Lösung von 2.1 g (7.6 mmol) **1d** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> gegeben und anschließend bei Raumtemp. langsam Ethin eingeleitet. Nach 8 h ist die Reaktion laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beendet. Man filtriert von ZnCl<sub>2</sub> und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der verbliebene zähe Rückstand wird in 6 ml Hexan gelöst. Bei –80°C kristallisieren 1.8 g (78%) **7d**<sup>1</sup>, Schmp. 114°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.83–1.10 (2 s, 18H, BrBu), 1.37 und 1.53 (2 s, 18H, NrBu), 1.97 (breit, 1H, NH), 2.29 (s, 1H, H von Ethinyl). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = –0.4 und 38.1. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.5 und 21.7 (2 s, BCMe<sub>3</sub>), 29.0, 29.7 und 32.7 [3 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.8 und 55.3 (2 s, NCMe<sub>3</sub>), 88.1 (d, C≡CH), 101.9 (breit, BC≡C). – IR: 3300 cm<sup>-1</sup> (v≡CH und vNH), 2040 (vC≡C). – MS: m/z (%) = 289 (1, M – Me), 247 (95, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 191 (73, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 135 (95, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 71.09 H 12.59 N 9.21  
Gef. C 71.24 H 12.80 N 9.17

*1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-4-(3,3-dimethylbutinyl)-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (7d*<sup>2</sup>): Zu 2.5 g (9.0 mmol) **1d** und 0.78 g (9.5 mmol) 3,3-Dimethylbutin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> gegeben und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert das ZnCl<sub>2</sub> ab und wäscht es mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Destillation ergibt bei 104°C/0.002 Torr 2.8 g (86%) **7d**<sup>2</sup> als zähe Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt; Schmp. 61°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.84 und 1.06 (2 s, 18H, BrBu), 1.17 (s, 9H, CrBu), 1.40 und 1.45 (2 s, 18H, NrBu), ca. 1.90 (breit, 1H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 0.0 und 39.6. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.6 und 21.8 (2 s, BCMe<sub>3</sub>), 27.9 (s, CCMe<sub>3</sub>), 29.2, 29.8, 30.8 und 32.8 [4 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.7 und 55.2 (2 s, NCMe<sub>3</sub>), 94.8 (breit, BC≡C), 107.9 (s, BC≡C). – IR: 3300 cm<sup>-1</sup> (vNH). – MS: m/z (%) = 345 (2, M – Me), 303 (94, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 247 (78, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 191 (55, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 174 (83, M – Me – 3C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (360.2) Ber. C 73.35 H 12.87 N 7.78  
Gef. C 72.87 H 13.09 N 7.61

*1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-4-(phenylethinyl)-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (7d*<sup>3</sup>): Zu 3.2 g (11.5 mmol) **1d** und 1.2 g (11.7 mmol) Phenylethin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. filtriert man das ZnCl<sub>2</sub> ab und wäscht mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Entfernen alles Leichtflüch-

tigen i. Vak. und Aufnehmen des festen Rückstandes in 10 ml Hexan erhält man beim Abkühlen auf –20°C 3.5 g (80%) **7d**<sup>3</sup>, Schmp. 76°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.91 und 1.13 (2 s, 18H, BrBu), 1.43 und 1.55 (2 s, 18H, NrBu), 2.05 (breit, 1H, NH), 7.14–7.46 (5H, Ph). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 0.1 und 38.6. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.6 und 22.1 (2 s, BCMe<sub>3</sub>), 29.2, 29.7 und 33.7 [3 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.7 und 55.4 (2 s, NCMe<sub>3</sub>), 99.9 (s, BC≡C), 108.1 (breit, BC≡C), 126.4 (d, p-C von Ph), 128.0 und 130.5 (2 d, o- und m-C von Ph), 131.2 (s, C-1 von Ph). – IR: 3300 cm<sup>-1</sup> (vNH), 2160 (vC≡C). – MS: m/z (%) = 380 (1, M<sup>+</sup>), 365 (7, M – Me), 323 (82, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 267 (46, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 251 (36, M – Me – 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 194 (43, M – Me – 3C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (380.2) Ber. C 75.81 H 11.13 N 7.37  
Gef. C 75.50 H 11.05 N 7.25

*1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-4-[(methoxycarbonyl)ethinyl]-1,3-diazonia-2,4-diboratacyclobuten (7d*<sup>4</sup>): Zu 1.7 g (6.1 mmol) **1d** und 0.60 g (7.1 mmol) Acetylen-carbonsäure-methylester in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Spatelspitze ZnCl<sub>2</sub> gegeben. Nach 4 h Rühren filtriert man das ZnCl<sub>2</sub> ab, wäscht mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, engt das Filtrat auf ca. 4 ml ein und erhält beim Abkühlen auf –20°C 1.3 g (59%) **7d**<sup>4</sup>, Schmp. 159°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.80 und 1.09 (2 s, 18H, BrBu), 1.33 und 1.49 (2 s, 18H, NrBu), 2.05 (breit, 1H, NH), 3.67 (s, 3H, OMe). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = –0.7 und 38.8. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.4 und 21.8 (2 s, BCMe<sub>3</sub>), 28.8, 29.5, 30.3 und 32.5 [4 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.8 und 55.6 (2 s, NCMe<sub>3</sub>), 52.2 (q, OMe), 92.1 (s, BC≡C), 108.5 (breit, BC≡C), 155.1 (s, COOMe). – IR: 3300 cm<sup>-1</sup> (vNH), 2180 (vC≡C). – MS: m/z (%) = 331 (1, M – OMe), 305 (97, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 249 (63, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 161 (100, M – 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – OMe), 57 (84, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u. a.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (362.2) Ber. C 66.33 H 11.13 N 7.73  
Gef. C 66.56 H 11.03 N 7.66

*tert-Butyl(tert-butylamino)(3,3-dimethylbutinyl)boran (8d*<sup>2</sup>): Erhitzt man 2.5 g (6.9 mmol) **7d**<sup>2</sup> 30 min auf 220°C, so erhält man bei Sdp. 30°C/0.002 Torr 1.1 g (72%) **8d**<sup>2</sup> als farblose Flüssigkeit. Aus dem Rückstand werden nach Kristallisation aus Hexan 0.70 g (73%) **1d** isoliert. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.85 (s, 9H, BrBu), 1.24 und 1.30 (2 s, 18H, CrBu und NrBu), 4.30 (breit, 1H, NH). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.5. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.5 (s, BCMe<sub>3</sub>), 27.9 [q, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.2 (s, CCMe<sub>3</sub>), 30.7 [q, CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.9 [q, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.7 (s, NCMe<sub>3</sub>), 93.5 (breit, BC≡C), 119.4 (s, BC≡C). – IR: 3415 cm<sup>-1</sup> (vNH), 2190 (vC≡C). – MS: m/z (%) = 221 (1, M<sup>+</sup>), 206 (16, M – Me), 164 (38, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 108 (100, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) u. a.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>BN (221.2) Ber. C 76.02 H 12.76 N 6.33  
Gef. C 76.29 H 13.03 N 7.10

*tert-Butyl(tert-butylamino)(phenylethinyl)boran (8d*<sup>3</sup>): Erhitzt man 3.0 g (7.9 mmol) **7d**<sup>3</sup> 30 min auf 220°C, so erhält man bei 80–95°C/0.002 Torr 2.7 g eines Gemisches von **8d**<sup>3</sup> und **1d**. Ein Teil des Produkts **1d** kann durch Kristallisation aus Hexan abgetrennt werden, doch läßt sich **8d**<sup>3</sup> nicht frei von **1d** gewinnen. Bei den folgenden spektroskopischen Angaben für **8d**<sup>3</sup> sind die bekannten Daten von **1d**<sup>15</sup> weggelassen. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.96 (s, 9H, BrBu), 1.38 (s, 9H, NrBu), 4.48 (breit, 1H, NH), 7.11–7.55 (5H, Ph). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 37.7. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.7 (s, BCMe<sub>3</sub>), 27.8 [q, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.0 [q, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.0 (s, NCMe<sub>3</sub>), 94.6 (breit, BC≡C), 108.7 (s, BC≡C), 123.8 (s, C-1 von Ph), 128.2 und 131.6 (2 d, o- und m-C von Ph), 128.3 (d, p-C von Ph). – IR: 3410 cm<sup>-1</sup> (vNH), 2180 (vC≡C). – MS: m/z (%) = 241 (25, M<sup>+</sup>), 226 (18, M – Me), 184 (85, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 128 (100, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 127 (85, M – 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u. a.

*1,2-Ethindiybis[tert-butyl(tert-butylamino)boran] (9d)*: 1.4 g (4.6 mmol) **7d**<sup>1</sup> werden 30 min auf 220°C erhitzt. Nach Kristallisation

aus Hexan erhält man als einziges Produkt 1.2 g (86%) **9d**, Schmp. 65°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.90 (s, 18H, BrBu), 1.33 (s, 18H, NrBu), 4.37 (breit, 2H, NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 35.8. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.9 (s, BCMe<sub>3</sub>), 27.8 [q, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.0 [q, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 49.8 (s, NCMe<sub>3</sub>), 118.2 (breit, C≡C). — IR: 3400 cm<sup>-1</sup> (νNH). — MS: m/z (%) = 304 (10, M<sup>+</sup>), 289 (54, M - Me), 247 (74, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 191 (85, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u.a.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (304.1) Ber. C 71.09 H 12.58 N 9.21

Gef. C 71.12 H 12.79 N 9.25

3,5-Di-tert-butyl-2,4-diethyl-6-(diphenylmethyl)-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10b**): 2.1 g (9.5 mmol) **1b** und 2.0 g (10.3 mmol) Diphenylketen werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der feste Rückstand in 10 ml Hexan gelöst, von Ungelöstem wird filtriert, und man erhält bei 0°C 2.4 g (61%) **10b**, Schmp. 118°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.83–1.27 (Et) mit 1.10 (s, tBu) (zusammen 19H), 1.39 (s, 9H, tBu), 7.13–7.43 (10H, 2Ph). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 38.2. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 8.8 und 10.9 (2 q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.1 und 11.6 (2t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.1 und 33.5 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.4 und 56.2 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 115.1 (s, CPh<sub>2</sub>), 125.4, 126.0, 127.4, 127.7, 129.9 und 131.9 (6 d, C-2 bis C-6 von Ph), 141.1 und 142.0 (2 s, C-1 von Ph), 146.9 (s, CPh<sub>2</sub>). — IR: 1640 cm<sup>-1</sup> (νC=C). — MS: m/z (%) = 416 (23, M<sup>+</sup>), 387 (2, M - Et), 360 (52, M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 304 (23, M - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 303 (17, M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 193 (100, Ph<sub>2</sub>C=C=O<sup>+</sup> - H), 166 (13, Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>), 57 (28, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u.a.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (416.2) Ber. C 75.03 H 9.20 N 6.73

Gef. C 75.64 H 9.65 N 6.75

2,4-Dibutyl-3,5-di-tert-butyl-6-methyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10c**<sup>1</sup>): Zu einer Lösung von 2.1 g (7.6 mmol) **1c** in 5 ml Hexan werden bei Raumtemp. 0.34 g (7.7 mmol) Acetaldehyd getropft. Nach 2 h erhält man bei 85°C/0.002 Torr 1.8 g (74%) **10c**<sup>1</sup> als farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.71 bis 1.47 (Bu) mit 1.27 und 1.33 (2 s, tBu) und 1.41 (d, J = 5.8 Hz, 6-Me) (zusammen 39H), 5.07 (q, J = 5.8 Hz, 1H, 6-H). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.8. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.9 und 14.0 (2 q, C-4 von Bu), 19.5 und 20.2 (breit, C-1 von Bu), 23.9 (q, 6-Me), 25.7, 26.1, 27.8 und 29.6, (4 t, C-2,3 von Bu), 31.6 und 33.0 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.3 und 55.0 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 78.7 (d, C-6). — MS: m/z (%) = 322 (6, M<sup>+</sup>), 307 (70, M - Me), 251 (16, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 208 (22, M - 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 100 (61, Me-CH<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 84 (100, MeCHNC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - Me), 57 (75, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u.a.

C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (322.2) Ber. C 67.11 H 12.52 N 8.70

Gef. C 66.45 H 12.78 N 8.65

2,4-Dibutyl-3,5,6-tri-tert-butyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10c**<sup>2</sup>): Zu 2.1 g (7.6 mmol) **1c** in 5 ml Hexan werden bei 50°C 0.65 g (7.5 mmol) Pivalinaldehyd getropft. Nach 12 h werden neben 0.2 g **1c** bei 89°C/0.002 Torr 1.7 g (68%) **10c**<sup>2</sup> als farblos, in der Vorlage erstarrender Feststoff erhalten; Schmp. 25°C (Hexan bei -78°C). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.78–1.58 (Bu) mit 0.83, 1.26 und 1.36 (3 s, tBu) (zusammen 45H), 4.58 (s, 1H, 6-H). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 38.6. — MS: m/z (%) = 364 (1, M<sup>+</sup>), 307 (100, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 251 (82, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 195 (55, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (84, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u.a.

C<sub>21</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (364.2) Ber. C 69.25 H 12.73 N 7.69

Gef. C 69.19 H 12.90 N 7.87

2,4-Dibutyl-3,5-di-tert-butyl-6-isopropenyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10c**<sup>3</sup>): Bei 0°C werden zu 2.0 g (7.2 mmol) **1c** in 5 ml Hexan 0.50 g (7.1 mmol) Methacrolein getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. werden bei 98°C/0.002 Torr 1.3 g (53%) **10c**<sup>3</sup> erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.72–1.56 (Bu) mit 1.24 und 1.30 (2 s, tBu) (zusammen 36H), 1.73 (mc, 3H, Me von Iso-

propenyl), 4.81 und 4.95 (2 mc, 2H, CH<sub>2</sub> von Isopropenyl), 5.19 (mc, 1H, 6-H). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 36.1 und 38.5. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.9 und 14.0 (2 q, C-4 von Bu), 20.3 (q, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>), 19.4, 25.9, 26.2, 27.9 und 29.6 (5 t, CH<sub>2</sub> von Bu), 31.5 und 32.8 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.7 und 55.1 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 83.7 (d, C-6), 111.6 (t, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>), 146.4 (s, H<sub>2</sub>CCCH<sub>3</sub>). — MS: m/z (%) = 348 (17, M<sup>+</sup>), 333 (34, M - Me), 307 (100, M - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 250 (40, M - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 235 (14, M - Me - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u.a.

C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (348.2) Ber. C 68.99 H 12.16 N 8.05

Gef. C 68.73 H 12.26 N 8.06

2,4-Dibutyl-3,5-di-tert-butyl-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10c**<sup>4</sup>): Zu einer Lösung von 2.0 g (7.2 mmol) **1c** in 5 ml Hexan werden bei Raumtemp. langsam 0.76 g (7.2 mmol) Benzaldehyd getropft. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung leicht. Man rührt 30 min und entfernt i. Vak. alle leichtflüchtigen Bestandteile. Zurück bleiben 2.1 g (76%) farbloses **10c**<sup>4</sup>, Schmp. 43°C (aus Hexan bei -78°C). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.72–1.48 (Bu) mit 0.91 und 1.40 (2 s, tBu) (zusammen 36H), 5.98 (s, 1H, 6-H), 7.13–7.53 (5H, Ph). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 38.1. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.9 und 14.0 (2 q, C-4 von Bu), 19.8 (breit, C-1 von Bu), 25.8, 26.1, 27.7 und 29.5 (4 t, C-2,3 von Bu), 31.7 und 32.4 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.5 und 55.6 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 81.8 (d, C-6), 126.5 (d, p-C von Ph), 126.7 und 127.4 (2 d, o- und m-C von Ph), 146.2 (s, C-1 von Ph). — MS: m/z (%) = 384 (8, M<sup>+</sup>), 369 (45, M - Me), 327 (5, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 307 (7, M - Ph), 263 (18, M - Me - PhCHO), 208 (23, M - Me - PhCHNC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 162 (84, PhCH<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 146 (PhCHNC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - Me) u.a.

C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (384.2) Ber. C 71.90 H 11.02 N 7.29

Gef. C 71.89 H 11.25 N 7.17

2,4-Dibutyl-3,5-di-tert-butyl-6,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10c**<sup>5</sup>): 2.0 g (7.2 mmol) **1c** werden in einer Glasampulle vorgelegt und bei -196°C 1.2 g (7.2 mmol) Hexafluoracetone einkondensiert. Die Mischung wird innerhalb 1 h unter Rühren auf Raumtemp. gebracht. Eine zwischenzeitliche Blaufärbung der Reaktionslösung ist nach 24 h verschwunden. Bei 68°C/0.002 Torr werden 2.1 g (66%) **10c**<sup>5</sup> erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.74–1.64 (Bu) mit 1.31 und 1.48 (2 s, tBu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 35.6 und 43.2. — <sup>13</sup>C-NMR (30°C): δ = 14.0 und 14.2 (2 q, C-4 von Bu), 17.9, 25.6, 25.7, 26.2 und 29.3 (5 t, CH<sub>2</sub> von Bu), 31.8 und 32.0 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.1 und 56.2 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 87.8 (sept, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 32.5 Hz, C-6), 122.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 292.2 Hz, CF<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (-50°C): δ = 87.3 (sept, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 32.5 Hz, C-6), 121.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 289.6 Hz, CF<sub>3</sub>), 122.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 294.8 Hz, CF<sub>3</sub>). — <sup>19</sup>F-NMR (50°C): δ = -71.8 (s, 2CF<sub>3</sub>). — <sup>19</sup>F-NMR (-50°C): δ = -68.6 und -75.2 (2 s, 2CF<sub>3</sub>). — MS: m/z (%) = 429 (1, M - Me), 373 (100, M - Me - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 357 (5, M - 2Me - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 263 (17, M - 2Me - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - 2F), 206 (65, M - 3Me - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - CF<sub>3</sub>) u.a.

C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (444.1) Ber. C 51.38 H 8.17 N 6.31

Gef. C 51.19 H 8.17 N 6.35

2-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10e**<sup>1</sup>) und 4-Butyl-3,5-di-tert-butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazonia-2,4-diborata-2,4-cyclohexadien (**10e**<sup>2</sup>): Bei 50°C werden zu 2.0 g (5.5 mmol) **1e** in 5 ml CCl<sub>4</sub> 0.58 g (5.5 mmol) Benzaldehyd getropft. Nach 12 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Bei -20°C erhält man 1.4 g (54%) eines farblosen Festkörpers, Schmp. 88°C. Laut NMR-Spektren liegt eine 7:1-Mischung der Isomeren **10e**<sup>1</sup>, **e**<sup>2</sup> vor, deren Zusammensetzung bei mehrmaligem Umlösen in Hexan keine Änderung erfährt. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.26 und 0.39 (2 s im Verh. 7:1, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.76–1.40 (Bu) mit 0.87, 1.11, 1.34

und 1.37 (4 s im Verh. 7:1:1:7, *t*Bu) (zusammen 27H), 1.51 und 1.53 (2 s im Verh. 1:7, 9H, *t*Bu), 6.07 (s, 1H, 6-H), 7.13–7.62 (5H, Ph). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 35 (breit). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 7.1 und 7.4 (2 q im Verh. 1:7, SiMe<sub>3</sub>), 14.0 (q, C-4 von Bu), 20.7, 26.2, 27.3 (3 t, CH<sub>2</sub> von Bu), 32.0, 32.7, 33.3, 33.6 und 34.4 [5 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.0, 55.3, 55.5, 55.6 und 57.0 (5 s, CMe<sub>3</sub>), 82.8 und 83.7 (2 d im Verh. 1:7, C-6), 126.4, 126.9, 127.0, 127.1 und 127.4 (5 d, C-2 bis C-6 von Ph), 144.1 und 146.8 (2 s im Verh. 1:7, C-1 von Ph). – MS: *m/z* (%) = 471 (3, M<sup>+</sup>), 456 (18, M – Me), 414 (7, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 350 (15, M – Me – PhCHO), 295 (100, M – Me – PhCHNC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 146 (36, PhCHNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup> u.a.

C<sub>26</sub>H<sub>51</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>Si</sub> (471.4) Ber. C 66.24 H 10.90 N 8.91  
Gef. C 65.99 H 10.61 N 8.78

**3,5-Di-*tert*-butyl-4,6-dimethyl-3,5-diazonia-4,6-diborataphthal-säure-dimethylester (11a):** Die Lösung von 1.0 g (2.6 mmol) [(Me)BN(*t*Bu)]<sub>4</sub> in 5 ml Hexan wird bei 65°C mit 0.74 g (5.2 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt. Nach 1 h kristallisieren bei 0°C 1.1 g (63%) **11a**, Schmp. 93°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.75 und 1.01 (2 s, 6H, BMe), 1.46 und 1.48 (2 s, 18H, *t*Bu), 3.65 und 3.73 (2 s, 6H, OMe). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 43.7. – <sup>13</sup>C-NMR (–30°C): δ = 7.9 und 13.7 (2 q, BMe), 32.0 und 32.5 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.7 und 52.6 (2 q, OMe), 56.0 und 58.3 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 113.4 (s, C-1), 150.7 (s, C-2), 167.1 und 173.7 (2 s, COOMe). – IR: 1740 cm<sup>-1</sup> und 1720 (νC=O). – MS: *m/z* (%) = 336 (37, M<sup>+</sup>), 321 (8, M – Me), 277 (17, M – COOMe), 265 (52, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – MeO), 233 (72, M – Me – MeO – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 222 (85, M – 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 221 (73, M – COOMe – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 59 (96, COOMe<sup>+</sup>), 58 (100, COOCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> u.a.

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (336.0) Ber. C 57.19 H 9.00 N 8.34  
Gef. C 57.64 H 9.43 N 8.27

**3,5-Di-*tert*-butyl-4,6-diethyl-3,5-diazonia-4,6-diborataphthal-säure-dimethylester (11b):** Bei Raumtemp. werden zu einer Lösung von 3.1 g (14.0 mmol) **1b** in 15 ml Hexan 2.0 g (14.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft. Nach 4 h wird die Reaktionslösung auf das halbe Volumen eingeeengt. Bei 0°C kristallisieren 3.4 g (67%) **11b**, Schmp. 97°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.81 (mc, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.18–1.56 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mit 1.46 (s, *t*Bu) (zusammen 22H), 3.62 und 3.72 (2 s, 6H, OMe). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 45.2. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 10.3 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.2 und 20.2 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.3 und 33.2 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.1 und 52.0 (2 q, OMe), 55.9 und 58.0 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 111.5 (breit, C-1), 153.3 (s, C-2), 166.9 und 173.1 (2 s, COOMe). – IR: 1740 und 1718 cm<sup>-1</sup> (νC=O). – MS: *m/z* (%) = 364 (14, M<sup>+</sup>), 349 (4, M – Me), 335 (6, M – Et), 307 (15, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 249 (100, M – COOMe – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (49, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup> u.a.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (364.1) Ber. C 59.38 H 9.41 N 7.69  
Gef. C 59.31 H 9.44 N 7.40

**1,6,7,8-Tetra-*tert*-butyl-1,7-diazonia-6,8-diborataticyclo-[4.2.0]octa-2,4,7-trien-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (12d):** Zu 1.1 g (3.9 mmol) **1d** in 20 ml Hexan werden 1.1 g (7.8 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester gegeben. Die Lösung wird 10 h unter Rückfluß gerührt, wobei **11b** ausfällt. Man läßt abkühlen, filtriert, wäscht mit Hexan, trocknet i. Vak. und erhält 1.7 g (78%) **12d** als gelben Feststoff, Schmp. 142°C. – <sup>1</sup>H-NMR (30°C): δ = 0.80 (s, 9H, *t*Bu), 1.25, 1.27, 1.48 und 1.51 (4 s, 18H, *t*Bu), 1.71 (s, 9H, *t*Bu), 3.21 und 3.24 (2 s, 3H, OMe), 3.55 und 3.56 (2 s, 3H, OMe), 3.69, 3.71 und 3.72 (3 s, 6H, OMe). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 30°C): δ = 0.94 und 0.99 (2 s, 9H, *t*Bu), 1.13, 1.15, 1.28 und 1.31 (4 s, 18H, *t*Bu), 1.42 und 1.45 (2 s, 9H, *t*Bu), 3.24, 3.25, 3.28 und 3.29 (4 s, 6H, OMe), 3.55, 3.59 und 3.62 (3 s, 6H, OMe). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 110°C): δ = 1.02 (s, 9H, *t*Bu), 1.14 und 1.20 (2 s, 18H, *t*Bu), 1.49 (s, 9H, *t*Bu), 3.29, 3.36, 3.46 und 3.55 (4 s, 12H, OMe). – <sup>11</sup>B-NMR (30°C): δ = 7.8 und 64.5. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>,

110°C): δ = 12.1 und 57.7. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.4 und 25.2 [2 s (breit, BCMe<sub>3</sub>), 27.8, 28.4, 30.3, 30.4, 32.4 und 32.6 [6 q im Verh. 1:1:2:2:1:1, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.1, 51.2, 51.3, 51.4, 51.9 und 52.7 (6 q, OMe), 60.6, 61.1, 61.2 und 61.6 (4 s, NMe<sub>3</sub>), 107.1, 109.5, 128.1 und 128.6 (4 s, C-3,4), 142.6 und 144.6 (2 s, C-2), 152.1 und 154.7 [2 s (breit, C-5), 164.2, 164.4, 165.7, 166.2, 166.8, 167.7, 172.7 und 173.5 (8 s, 4COOMe). – IR: 1720 und 1740 cm<sup>-1</sup> (νC=O). – MS: *m/z* (%) = 562 (1, M<sup>+</sup>), 531 (7, M – OMe), 505 (58, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 449 (63, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 393 (86, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 337 (83, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – 3C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 261 (91, M – Me – 3C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – COOMe), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup> u.a.

C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (562.3) Ber. C 59.81 H 8.60 N 4.98  
Gef. C 59.32 H 8.51 N 5.06

**1,5-Di-*tert*-butyl-4,6-diethyl-1,5-diazonia-2,3-diaza-4,6-diborataticyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure-diethylester (13b):** Die Lösung von 1.9 g (8.6 mmol) **1b** in 5 ml Hexan wird mit 1.5 g (8.6 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester versetzt. Nach 15 h bei Raumtemp. werden durch Kristallisation bei –20°C 1.8 g (53%) **13b**, Schmp. 82°C, erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.56–1.54 (BEt und OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mit 1.27 und 1.39 (2 s, *t*Bu) (zusammen 34H), 4.26 (mc, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 17.7 und 37.6. – <sup>13</sup>C-NMR (30°C): δ = 8.4 und 9.0 (2 t, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.8 und 13.4 (2q, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.0, 31.3 und 33.0 [3 q im Verh. 1:1:2, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.5, 57.6 und 57.9 (3 s im Verh. 2:1:1, CMe<sub>3</sub>), 65.4 und 65.8 (2 t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 159.0, 159.6 und 167.6 (3 s im Verh. 1:1:2, COOEt). – <sup>13</sup>C-NMR (–70°C): δ = 8.4, 8.7 und 9.2 (3 t im Verh. 1:1:2, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.7 und 13.3 (2 q, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.5, 30.7 und 32.4 [3 q im Verh. 1:1:2, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 50.0, 57.1 und 57.4 (3 s im Verh. 2:1:1, CMe<sub>3</sub>), 65.4 und 65.8 (2 t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 158.7, 159.5, 166.6 und 166.8 (4 s, COOMe). – IR: 1795 cm<sup>-1</sup> (νC=O). – MS: *m/z* (%) = 396 (22, M<sup>+</sup>), 381 (38, M – Me), 367 (42, M – Et), 352 (45, M – Me – Et), 296 (60, M – Me – Et – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 269 (40, M – Me – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 267 (36, M – Me – 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup> u.a.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (396.1) Ber. C 54.58 H 9.67 N 14.14  
Gef. C 54.33 H 9.96 N 14.25

**1,4,5,6-Tetra-*tert*-butyl-1,5-diazonia-2,3-diaza-4,6-diborataticyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäure-diethylester (13d):** Die Lösung von 2.0 g (7.2 mmol) **1d** und 1.3 g (7.5 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester in 10 ml Hexan wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Komponenten i. Vak. verbleibt ein grüner, zähflüssiger Rückstand, der nach zweimaligem Umlösen in Pentan bei –78°C zu 1.7 g (52%) grünlich schimmerndem **13d**, Schmp. 98°C, führt. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.71 und 1.16 (2 t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 36H, *t*Bu), 3.76 und 4.17 (2 q, *J* = 7.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = 8.8 und 40.9. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.4 und 14.6 (2 q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.6 (breit, BCMe<sub>3</sub>), 28.2, 31.2 und 33.1 [3 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; im Untergrund BCMe<sub>3</sub>], 48.2 und 63.9 (2 s, NMe<sub>3</sub>), 60.9 und 68.3 (2 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 160.9 und 162.4 (2 s, COOMe). – IR: 1710 cm<sup>-1</sup> (νC=O). – MS: *m/z* (%) = 452 (2, M<sup>+</sup>), 437 (2, M – Me), 381 (18, M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 335 (5, M – Me – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 278 (13, M – EtOOCNNCOOEt), 251 (41, M – 2Me – 3C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup> u.a.

C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (452.3) Ber. C 58.43 H 10.25 N 12.39  
Gef. C 57.65 H 10.64 N 12.16

**3,5-Di-*tert*-butyl-4,6-dimethyl-3,5-diazonia-1,2-diaza-4,6-diborata-2,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-diethylester (14a):** Zu 1.3 g (6.7 mmol) **1a** in 10 ml Hexan werden bei 65°C 1.2 g (6.9 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester gegeben. Nach 3 h werden bei 86°C/0.002 Torr 1.7 g (69%) **14a** als gelbe Flüssigkeit erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.61 und 0.86 (2 s, 6H, BMe), 1.14–1.52 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mit 1.29 und 1.32 (2 s, *t*Bu) (zusammen 24H), 4.09 und 4.20 (2 q, *J* =

7.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 37.3. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 4.1 und 5.0 (breit, BMe), 14.4 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.1 und 32.4 [2 q, 6C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.5, 57.6 und 57.9 (3 s im Verh. 2:1:1, CMe<sub>3</sub>), 61.7, 61.8 und 62.8 (3 t im Verh. 1:1:2, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 155.7, 159.8 und 160.0 (3 s im Verh. 2:1:1, COOEt). — IR: 1735 cm<sup>-1</sup> (νC=O). — MS: m/z (%) = 368 (21, M<sup>+</sup>), 353 (7, M - Me), 295 (33, M - COOEt), 254 (24, M - 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 239 (44, M - COOEt - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u.a.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (368.1) Ber. C 52.21 H 9.31 N 15.22  
Gef. C 51.76 H 9.40 N 15.10

3,5-Di-tert-butyl-4,6-diethyl-3,5-diazonia-1,2-diaza-4,6-diborata-2,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-diethylester (**14b**): Zu 2.3 g (10.4 mmol) **1b** in 10 ml Hexan werden bei 65°C 1.9 g (10.9 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester gegeben. Nach 4 h werden bei 106°C/0.002 Torr 3.1 g (75%) **14b** erhalten. — Die Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) **13b** in 5 ml Hexan wird 7 h auf 60°C erhitzt. Die Destillation erbringt 0.90 g (90%) **13b** als farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.81–1.46 (BEt und OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mit 1.29 und 1.35 (2 s, tBu) (zusammen 34H), 4.07 und 4.22 (2 q, J = 7.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 37.6. — <sup>13</sup>C-NMR (–70°C): δ = 8.5, 9.7, 10.0, 10.1, 10.3 und 10.5 (t und q, BEt), 13.7 und 14.1 (2 q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.8 und 29.9 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.3 [q (breit), C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 52.8, 52.9, 57.7, 57.9 und 58.2 (5 s im Verh. 1:1:0.5:0.5:1, CMe<sub>3</sub>), 61.6, 61.8, 62.1, 62.2, 62.8 und 63.0 (6 t im Verh. 1:1:1:1:2:2, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 155.1, 155.8, 159.9, 160.2 und 160.4 (5 s im Verh. 1:1:1:0.5:0.5, COOEt). — <sup>13</sup>C-NMR (50°C): δ = 8.7 und 10.2 [2 q, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; im Untergrund BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (breit)], 14.2 (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.4 und 33.0 [2 q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 53.1 und 58.3 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 61.7 und 62.7 (2 t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 155.3 und 159.9 (2 s, COOEt). — IR: 1730 cm<sup>-1</sup> (νC=O). — MS: m/z (%) = 396 (30, M<sup>+</sup>), 381 (10, M - Me), 367 (2, M - Et), 323 (14, M - COOEt), 267 (58, M - Me - 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 239 (63, M - Me - Et - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 223 (61, M - 2Me - Et - 2C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) u.a.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (396.1) Ber. C 54.58 H 9.67 N 14.14  
Gef. C 54.49 H 10.08 N 14.19

Röntgenstrukturanalyse von **11a**: Ein Kristall der ungefähren Größe 0.28 × 0.21 × 0.16 mm<sup>3</sup> wurde in einer Glaskapillare eingeschmolzen und bei 120 K auf einem Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Zelldimensionen: a = 1604.6 (6), b = 1053.1 (5), c = 1167.1 (3) pm, α = γ = 90°, β = 107.70 (2), V = 1.8787 (11) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>, D<sub>x</sub> = 1.193 g/cm<sup>3</sup>, μ = 0.77 cm<sup>-1</sup>, Z = 4, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, ω-scan Datensammlung von 1712 gemittelten Intensitäten (2Θ<sub>max</sub> = 40°), davon 1446 [F<sub>o</sub> ≥ 3.5σ(F)]. Strukturlösung mit direkten Methoden und Strukturverfeinerungen von 247 Parametern mit SHELXTL-Programmen<sup>17)</sup>. Die Methyl-Wasserstoffatome wurden als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen (C-H 96 pm, H-C-H 109.5°), wobei die isotropen U-Werte auf das 1.2-

fache des äquivalenten U<sub>ij</sub>-Tensors des zugehörigen C-Atoms gesetzt wurden. R = 0.064, R<sub>w</sub> = 0.072, w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F) + 1.47 · 10<sup>-3</sup> · F<sup>2</sup>, maximale Restelektronendichte 0.31 e/pm<sup>3</sup> · 10<sup>6</sup><sup>18)</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 62948-82-7 / **1b**: 96609-50-6 / **1c**: 86066-96-8 / **1d**: 89787-00-8 / **1e**: 110472-58-7 / **2b**<sup>1)</sup>: 110486-08-3 / **2b**<sup>2)</sup>: 110509-34-7 / **3b**<sup>1)</sup>: 110472-59-8 / **3b**<sup>2)</sup>: 110472-60-1 / **4c**<sup>1)</sup>: 110472-61-2 / **4c**<sup>2)</sup>: 110472-62-3 / **4c**<sup>3)</sup>: 110472-63-4 / **5a**: 110472-65-6 / **5b**<sup>1)</sup>: 110472-66-7 / **5b**<sup>2)</sup>: 110472-68-9 / **5b**<sup>3)</sup>: 110486-05-0 / **5b**<sup>4)</sup>: 110472-69-0 / **6b**: 110472-67-8 / **7d**<sup>1)</sup>: 110486-09-4 / **7d**<sup>2)</sup>: 110486-10-7 / **7d**<sup>3)</sup>: 110486-11-8 / **7d**<sup>4)</sup>: 110509-35-8 / **8d**<sup>2)</sup>: 110472-70-3 / **8d**<sup>3)</sup>: 110472-71-4 / **9d**: 110472-72-5 / **10b**: 110472-73-6 / **10c**<sup>1)</sup>: 110472-74-7 / **10c**<sup>2)</sup>: 110472-75-8 / **10c**<sup>3)</sup>: 110472-76-9 / **10c**<sup>4)</sup>: 110472-78-1 / **10c**<sup>5)</sup>: 110472-77-0 / **10c**<sup>6)</sup>: 110472-64-5 / **10e**<sup>1)</sup>: 110472-79-2 / **10e**<sup>2)</sup>: 110472-80-5 / **11a**: 110486-06-1 / **11b**: 110472-81-6 / **12d**: 110472-82-7 / **13b**: 110486-12-9 / **13d**: 110509-36-9 / **14a**: 110486-07-2 / **14b**: 110472-83-8 / tBu-NBBu: 83183-11-3 / tBuNBN(tBu)SiMe<sub>3</sub>: 93109-75-2 / [(Me)BN-(tBu)]<sub>2</sub>: 96609-49-3 / tBuCOMe: 75-97-8 / HC≡CPh: 536-74-3 / HC≡CCOOME: 922-67-8 / MeOCC≡CCOOME: 762-42-5 / tBuCHO: 630-19-3 / EtOOCN=NCOOEt: 1972-28-7 / Ph<sub>2</sub>C=CO: 525-06-4 / HC≡CH: 74-86-2 / tBuC≡CH: 917-92-0

<sup>1)</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.

<sup>2)</sup> R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* **80** (1968) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 824.

<sup>3)</sup> H. J. Lindner, B. von Gross, *Chem. Ber.* **107** (1974) 598.

<sup>4)</sup> K. Anton, H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2723.

<sup>5)</sup> K. Anton, H. Nöth, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2668.

<sup>6)</sup> P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.

<sup>7)</sup> P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 51.

<sup>8)</sup> H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2517.

<sup>9)</sup> G. Seybold, *Dissertation*, Univ. München, 1969.

<sup>10)</sup> K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.

<sup>11)</sup> R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* **83** (1971) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 68.

<sup>12)</sup> G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1022.

<sup>13)</sup> T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, R. Winter, *Chem. Ber.* **119** (1986) 900.

<sup>14)</sup> P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205.

<sup>15)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, W. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.

<sup>16)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819.

<sup>17)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4.1) (1983).

<sup>18)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52561, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[200/87]