

# Aminoiminoborane als Synthone zum Aufbau drei- und viergliedriger Ringe mit der Ringatomsequenz BNE, BNBE, BNSiE und NBNE (E = P, z. T. auch B, Si, Ge, As)

Karl-Heinz van Bonn<sup>a</sup>, 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

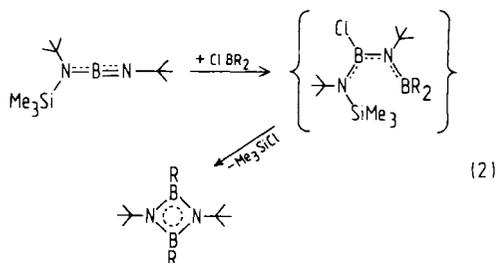
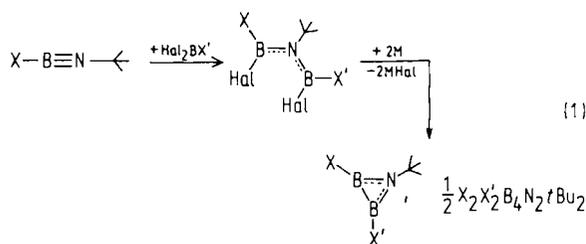
Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 2. Dezember 1987

Die Addition von  $AHal_2$  an das Iminoborane  $iPr_2N \equiv B \equiv NtBu$  (**1a**) ergibt die Diaminoborane  $iPr_2N \equiv B(Hal) \equiv N(tBu) - AHal$  (**2a–i**) und das Triaminoborane ( $iPr_2N$ )<sub>2</sub> $B \equiv N(tBu) - AsBr_2$  (**2j**); der Austausch von Hal in **2e, f, j** gegen  $NiPr_2$  bzw. Me führt zu den Produkten **2k–m**. Durch Enthalogenerung von **2a, c, d, m** mit Alkalimetall gelangt man zu den Dreiringverbindungen  $[-B(NiPr_2) \equiv N(tBu) - A -]$  mit  $A = B(NiPr_2)$  (**3**),  $SiR_2$  (**4a, b**),  $P(NiPr_2)$  (**5**), während sich mit  $Li_2EPh$  (E = P, As) aus **2a, c** Vier-ringverbindungen des Typs  $[-B(NiPr_2) \equiv N(tBu) - A - E(Ph) -]$  mit  $A = B(NiPr_2)$  (**6, 7**),  $SiMe_2$  (**8, 9**) bilden. Addiert man  $ACl_2$  an das Iminoborane  $Me_3Si(tBu)N \equiv B \equiv NtBu$  (**1b**), so entstehen entweder die Diaminoborane  $Me_3Si(tBu)N \equiv B(Cl) \equiv N(tBu) - ACl$  (**2n–w**) oder unter Abspaltung von  $Me_3SiCl$  die Vier-ringverbindungen  $[-N(tBu) \equiv B(Cl) \equiv N(tBu) - A -]$  mit  $A = GeMe_2$  (**12**),  $PX$  (**13a–e**),  $AsCl$  (**14a**). Denselben Typ von Vier-ringverbindungen mit  $A = BX$  (**10a–d**),  $SiX_2$  (**11a, b**) erhält man neben  $Me_3SiCl$  bei der Einwirkung von Chloroform auf **2n–s**. Durch Austausch des an das B-, P- oder As-Atom in jenen Vier-ringen gebundenen Cl-Rests gegen Alkyl-, Amino- und Alkoxygruppen kommt man zu den Derivaten **10e, f, 13f–h, 14b–j**. Die Konfiguration bzw. Konformation aller Produkte in Lösung wird anhand der NMR-Spektren und die Struktur von **3, 6, 7, 12, 14b** in festem Zustand anhand röntgenographischer Untersuchungen diskutiert.

## Aminoiminoboranes as Synthons for the Preparation of Three- and Four-Membered Rings with the Ring-Atom Sequence BNE, BNBE, BNSiE, and NBNE (E = P, Partly also B, Si, Ge, As)

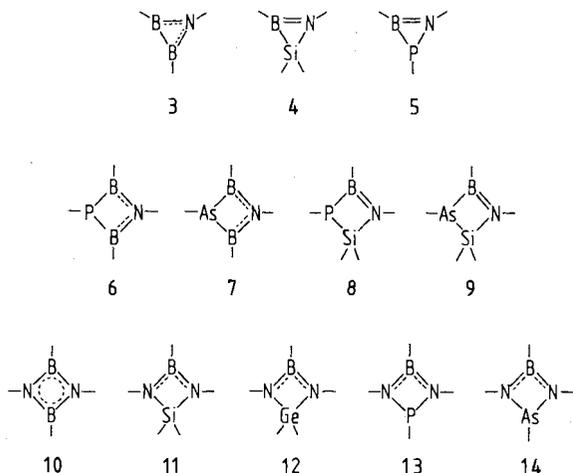
Dihalides  $AHal_2$  add to the iminoborane  $iPr_2N \equiv B \equiv NtBu$  (**1a**) to give diaminoboranes  $iPr_2N \equiv B(Hal) \equiv N(tBu) - AHal$  (**2a–i**) and the triaminoborane ( $iPr_2N$ )<sub>2</sub> $B \equiv N(tBu) - AsBr_2$  (**2j**); by the substitution of Hal by  $NiPr_2$  or Me in **2e, f, j** the derivatives **2k–m** are formed. With the aid of alkali metal, the diaminoboranes **2a, c, d, m** are dehalogenated to the three-membered ring compounds  $[-B(NiPr_2) \equiv N(tBu) - A -]$  with  $A = B(NiPr_2)$  (**3**),  $SiR_2$  (**4a, b**),  $P(NiPr_2)$  (**5**), whereas the dechlorination of **2a, c** with  $Li_2EPh$  (E = P, As) yields the four-membered ring products  $[-B(NiPr_2) \equiv N(tBu) - A - E(Ph) -]$  with  $A = B(NiPr_2)$  (**6, 7**),  $SiMe_2$  (**8, 9**). Dichlorides  $ACl_2$  are added to the iminoborane  $Me_3Si(tBu)N \equiv B \equiv NtBu$  (**1b**) to give either the diaminoboranes  $Me_3Si(tBu)N \equiv B(Cl) \equiv N(tBu) - ACl$  (**2n–w**) or the four-membered rings  $[-N(tBu) \equiv B(Cl) \equiv N(tBu) - A -]$  with  $A = GeMe_2$  (**12**),  $PX$  (**13a–e**),  $AsCl$  (**14a**),  $Me_3SiCl$  being a second product. The same type of ring compound with  $A = BX$  (**10a–d**),  $SiX_2$  (**11a, b**) is formed from **2n–s** during the elimination of  $Me_3SiCl$  by the action of the solvent chloroform at room temperature. The Cl atom in these ring compounds can be substituted by alkyl, amino, or alkoxy groups to give **10e, f, 13f–h, 14b–j**. The configuration and conformation of the products in solution and the structure of **3, 6, 7, 12, 14b** in the solid state are discussed on the basis of NMR and X-ray data, respectively.



Iminoborane können auf verschiedene Art und Weise zum Aufbau von Ringsystemen herangezogen werden. Über Iminoborane als Komponenten vier- und fünfgliedriger Ringe im Gefolge von [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionen wurde u. a. zusammenfassend berichtet<sup>1)</sup>. Die Haloborierung von Iminoborane mit Dihalogenboranen ergibt Bis(haloboryl)amine, die mit Alkalimetall zu Azaboriridinen<sup>2–4)</sup> oder zu nido-Diazahexaboran-Clustern reagieren können<sup>4)</sup> [Gl. (1)]. Die Haloborierung eines speziellen [(Trimethylsilyl)amino]iminoborane mit Dialkylchlorboran führt über eine meist nicht faßbare Chlorborierungs-Zwischenstufe unter Abspaltung von  $Me_3SiCl$  und unter 1,3-Verschiebung eines Alkylrests zu Diazadiboretidinen<sup>5,6)</sup> [Gl. (2)].

Wir beschreiben hier die Addition von Dihalogeniden  $AHal_2$  an die Aminoiminoborane  $R_2N \equiv B \equiv NtBu$  (**1a**<sup>7)</sup>, **b**<sup>8)</sup>) zu den Dihalogen-Verbindungen  $R_2N \equiv B(Hal) \equiv N(tBu) - A(Hal)$  **2a–w**, aus denen wir entweder nach Gl. (6) zu den

Dreiringverbindungen 3–5 oder nach Gl. (7) zu den Viererringverbindungen 6–9 oder nach Gl. (9) bzw. (10) zu den Vierringverbindungen 10–14 gelangten. Dabei sind Produkte vom Typ 3<sup>2–4</sup>, 5<sup>8</sup> und 10<sup>5,6</sup> auf denselben Wegen schon dargestellt worden. Zu ebenfalls bekannten Produkten vom Typ 6, 11 und 13 kann man auf anderen Wegen gelangen<sup>8–12</sup>.



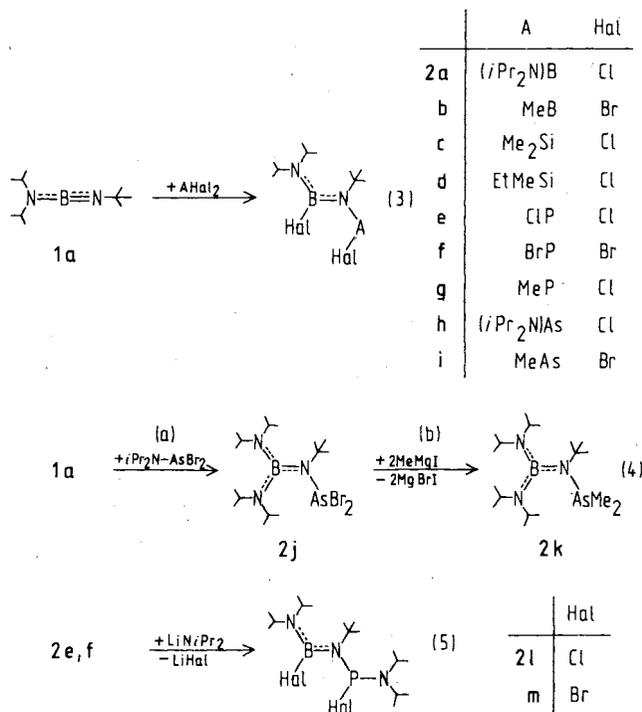
### Von Aminoiminoboran 1a ausgehende Synthesen

Eine der beiden Element-Halogen-Bindungen in Dihalogenboranen, -silanen, -phosphanen und -arsanen der allgemeinen Formel  $AHal_2$  läßt sich nach Gl. (3) an die stärkere der beiden BN-Bindungen des Aminoiminoborans 1a addieren. In den Diaminoboranen 2a–i sind Halogenatome an das B- und das Zentralatom von A gebunden. Läßt man das Aminodibromarsan  $Br_2As-NiPr_2$  auf 1a einwirken, so erzielt man – den NMR-Signalen in der Reaktionslösung zufolge – zunächst wohl auch ein „Bromoarsenierungs“-Produkt, doch lagert sich dieses bei Raumtemperatur durch 1,3-Austausch von Br und  $NiPr_2$  in das isolierte Produkt 2j um, dessen Konstitution durch zweifache Methylierung nach Gl. (4b) zum Produkt 2k bestätigt wird; die Konstitution von 2k wiederum folgt aus dem NMR-spektroskopischen Nachweis zweier äquivalenter  $NiPr_2$ - und zweier äquivalenter  $AsCH_3$ -Gruppen. – Bietet man den drei im Prinzip sicherlich nucleophil austauschbaren Hal-Atomen der Produkte 2e, f das Lithiumamid  $LiNiPr_2$  im Verhältnis 1:1 an, so wird ein P-ständiges und nicht das B-ständige Hal-Atom substituiert [Gl. (5)].

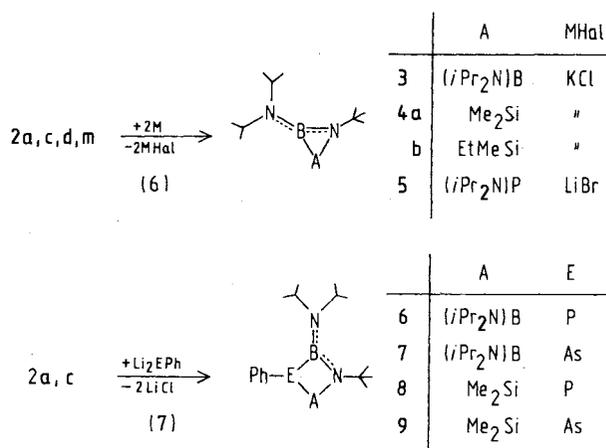
Wir haben die Dihalogen-Verbindungen 2a, c, d mit Natrium-Kalium-Legierung dechloriert, 2m mit Lithium debromiert und dabei mit 3 einen weiteren Vertreter der Azaboriridine, mit 4a, b zwei Vertreter der neuen Azasilaboriridine und mit 5 einen zweiten Vertreter der Azaphosphoriridine erhalten.

Der Versuch, die hochreaktive Dibrom-Verbindung 2m mit Na/K anstatt mit Li zu debromieren, ergab zwar NMR-Signale von 5 in Lösung, die Aufarbeitung lieferte aber ein Substanzgemisch, aus dem das Diaminoboran  $(iPr_2N)_2BH$  als Produkt des reduktiven Abbaus von 5 isoliert wurde. Die hochreaktive Verbindung 2b setzt sich sowohl mit Li

als auch mit Na/K bereitwillig um, ohne daß sich definierte Produkte fassen ließen, während die weniger reaktiven Stoffe 2g–i bei der Einwirkung von Alkalimetall u. a. zum Diazadiboretidin  $[(iPr_2N)BN(tBu)]_2$ , dem bekannten Cyclodimerisierungsprodukt von 1a, führten, möglicherweise unter Umkehrung von Reaktion (3) als erstem Teilschritt.



Statt zur reduktiven Dreiringbildung lassen sich die Dichlorverbindungen 2a, c mit den Dilithiumverbindungen  $Li_2PPh$  und  $Li_2AsPh$  zur Bildung der neuen Vierringe 6–9 umsetzen [Gl. (7)].

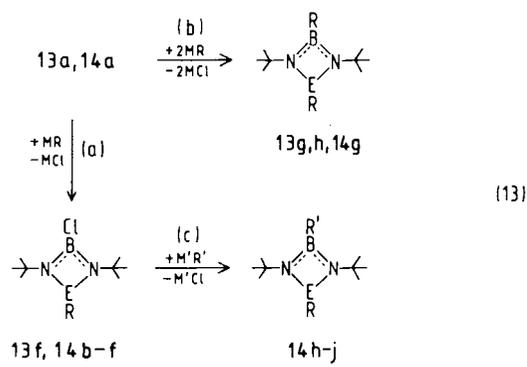
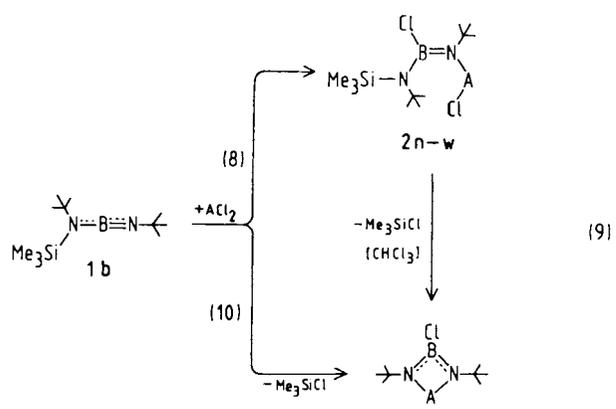
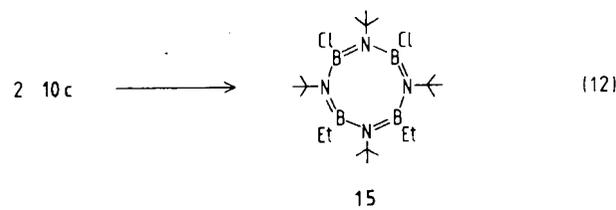
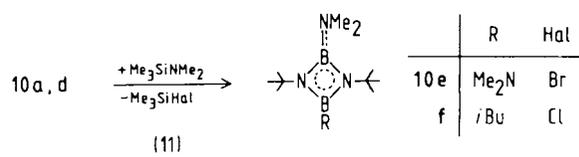


### Von Aminoiminoboran 1b ausgehende Synthesen

Wir haben eine Halogen-Element-Bindung eines Dibrom- und dreier Dichlorborane, zweier Chlorsilane, von Tetrachlorgerman, zweier Chlorstannane sowie von Trichlorstibban an die stärkere der beiden BN-Bindungen des Aminoiminoborans 1b nach Gl. (8) addieren können und dabei die

Diaminoborane **2n-w** erhalten. Wir hatten zunächst damit gerechnet, daß die Haloborierungsprodukte **2n-q** nicht isolierbar wären und bei Raumtemperatur nach Gl. (9) unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in die Diazadiboretidine **10a-d** übergehen würden, da ja die weniger Lewis-sauren Dialkylchlorborane  $\text{R}_2\text{BCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Bu}$ ) mit **1b**, ohne daß wir Chlorborierungs-Zwischenstufen hätten isolieren können, direkt zu Diazadiboretidinen reagieren [Gl. (2)]<sup>5,6</sup>. Die Isolierbarkeit eines Produkts vom Typ **2** bei der Umsetzung von  $t\text{BuBCl}_2$  und  $i\text{Bu}_2\text{BCl}$  mit **1b** hatten wir einer Desaktivierung des B-Atoms durch die sperrigen Gruppen  $t\text{Bu}$ ,  $i\text{Bu}$  zugeschrieben. Versucht man nun, die Produkte **2n-w** durch bloßes Erhitzen zum Ringschluß nach Gl. (9) zu bringen, so erhält man Gemische mehrerer von uns im einzelnen nicht aufgeklärter Produkte. Überraschenderweise kann man einen Teil der Diaminoborane **2n-w**, nämlich **2n-s**, durch Auflösen in Chloroform zur Reaktion (9) bringen. Welche Rolle dabei das Lösungsmittel spielt, ist unsicher. Die Germyl-, Stannyl- und Stibanylverbindungen **2t-w** reagieren weder thermisch noch mit Hilfe von Chloroform nach Gleichung (9). – Versucht man, die Chlor-Element-Bindung von Chlorphosphanen und von Trichlorarsan nach Gl. (8) an **1b** zu addieren, so gelangt man unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  nach Gl. (10) direkt zu Produkten vom Typ **13, 14**. Das Produkt **12** entsteht dagegen aus **1b** und  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  nach der Chloroform-Methode [Gl. (8) und (9)], ohne daß sich dabei das Chlorogermanierungs-Zwischenprodukt vom Typ **2** fassen ließe.

einen Halogenrest tragen, der zur nucleophilen Substitution reizt. So haben wir den Br-Rest in **10a** und den Cl-Rest in **10d** mit Hilfe von  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  durch die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe nach Gl. (11) ersetzt. – Von Diazadiboretidinen ist bekannt, daß sie nur dann unzerstört gelagert werden können, wenn die vier Ring-Liganden insgesamt einen gewissen Raumspruch nicht unterschreiten, andernfalls gehen sie reversible Cyclodimerisierungs-Gleichgewichte zum Cyclooctatetraen-homologen BN-Achtring ein (z. B. mit  $\text{Me}/t\text{Bu}$ ,  $i\text{Pr}/i\text{Pr}$  als den Liganden an B/N<sup>13,14</sup>), oder sie cyclodimerisieren irreversibel zu solchen Achtringen (z. B. mit  $t\text{Bu}/\text{Me}$ ,  $\text{Cl}/t\text{Bu}$  an B/N<sup>7</sup>); mit einer  $t\text{Bu}$ -Gruppe am N- und einem Alkylrest  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  am B-Atom mit  $n > 1$  sind Diazadiboretidine stabil. Unsere Produkte **10a, b, d** sind ebenfalls lagerfähig, nicht aber **10c** mit den Liganden Cl und Et am Bor, vielmehr cyclodimerisiert **10c** bei 25°C im Verlauf von



2	10-14	A	10a-d, 11a, b, 12 [ Gl. (9) ]		
2n <sup>*)</sup>	10a <sup>*)</sup>	( $\text{Me}_2\text{N}$ )B	2	10-14	A
o	b	( $\text{Et}_2\text{N}$ )B	v		$\text{Me}_2\text{Sn}$
p	c	EtB		13a	ClP
q	d	$i\text{BuB}$		b	( $\text{Et}_2\text{N}$ )P
r	11a	$\text{Cl}_2\text{Si}$		c	EtP
s	b	$\text{Me}_2\text{Si}$		d	$t\text{BuP}$
t		$\text{Cl}_2\text{Ge}$		e	PhP
u	12	$\text{Me}_2\text{Ge}$		14a	ClAs
		$\text{Cl}_2\text{Sn}$	w		ClSb

<sup>\*)</sup>Br statt Cl

	E	R	R'	M/M'
13f	P	$i\text{Pr}$	/	MgBr
g	P	Me	/	MgI
h	P	Bu	/	Li
14b	As	$i\text{Pr}_2\text{N}$	/	Li
c	As	Me	/	Li
d	As	$i\text{Pr}$	/	MgBr
e	As	Bu	/	Li
f	As	$t\text{Bu}$	/	Li
g	As	Bu	/	Li
h	As	Me	$t\text{BuO}$	K
i	As	Me	$\text{Me}_2\text{N}$	$\text{Me}_3\text{Si}$
j	As	Me	Me	MgI

Die Produkte **10a-d** vom wohlbekannten Diazadiboretidin-Typ sind insofern neu, als sie an einem der B-Atome

24 h vollständig nach Gl. (12) zum Achtring **15**. Die Konstitution von **15** als einem 2,4-Dichlor- und nicht einem ebenfalls denkbaren 2,6-Dichlorderivat leiten wir aus drei  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen für *t*Bu im Verhältnis 2:1:1 ab. Die zu drei Spaltprodukten, **10c**,  $(\text{EtBN}t\text{Bu})_2$  und  $(\text{ClBN}t\text{Bu})_4$ , führende Cycloreversion von **15** bei  $80^\circ\text{C}$  untersuchen wir gegenwärtig näher.

Die Produkte **13a** und **14a** enthalten je zwei austauschfähige Cl-Atome. Es gelang uns mit einigen metallorganischen Agenzien, nur ein Cl-Atom zu substituieren, und zwar das *P*-Cl-Atom von **13a** durch die *i*Pr-Gruppe und das *As*-Cl-Atom von **14a** durch die Gruppen  $\text{NiPr}_2$ , Me, *i*Pr, Bu und *t*Bu [Gl. (13a)]. In keinem Falle wurde das *B*-Cl-Atom ausgetauscht, während die Cl-Atome an P oder As erhalten geblieben wären. Wohl lassen sich beide Cl-Atome austauschen, die von **13a** durch Me oder Bu und die von **14a** durch Bu [Gl. (13b)]. Man kann auch **14a** zunächst nach Gl. (13a) am *As*-Atom methylieren und dann das Methylierungsprodukt **14c** durch Abspalten des *B*-Cl-Atoms nach Gl. (13c) in die Derivate **14h–j** überführen.

### Zur Konfiguration bzw. Konformation der Diaminoborane **2a–w** in Lösung

Bei den Diaminoboranen vom Typ **2** mit dem zentralen Gerüst  $\text{N2–B–N1}$  ( $\text{N1}$  ist das vormalige Imino-N-Atom von **1a, b**) entstehen Konfigurations- oder Konformationsprobleme durch die Lage der trigonalen Bindungsebenen um  $\text{N2}$ ,  $\text{B}$  und  $\text{N1}$  relativ zueinander. Coplanarität aller drei Ebenen gibt optimale  $\text{BN-}\pi$ -Bindungen und die günstigste Enthalpie, freie Drehbarkeit führt zur günstigsten Entropie. Während das Enthalpie/Entropie-Wechselspiel bei Monoaminoboranen die Beobachtung *E/Z*-Isomere relativ zur  $\text{BN}$ -Doppelbindung in der Regel bei Raumtemperatur erlaubt, rotieren die Aminogruppen in Diaminoboranen bei Raumtemperatur relativ zur NMR-Zeitskala zu rasch um die  $\text{BN}$ -Bindung, um Signalaufspaltungen im allgemeinen zuzulassen<sup>15</sup>, eine Folge der Schwächung der  $\text{BN-}\pi$ -Bindungen, wenn zwei Aminogruppen um die Elektronenlücke am Bor konkurrieren. Sterische Effekte können schon in Monoaminoboranen die Coplanarität der *B*- und der *N*-Bindungsebene verhindern; insbesondere die *N*-Bindungsebene der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ - und der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$ -Gruppe scheint senkrecht auf der *B*-Bindungsebene entsprechender Monoaminoborane zu stehen<sup>16</sup>, und in Diaminoboranen scheinen sich derart sperrige Aminogruppen ebenfalls senkrecht einzustellen, während eine zweite kleinere Aminogruppe  $\text{BN-}\pi$ -Wechselwirkungen geben kann<sup>16–18</sup>.

Aus den  $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebungen für das zentrale *B*-Atom unserer Diaminoborane **2a–w** zwischen 26 und 35 ppm (Tab. 1,4) schließen wir, daß dieses *B*-Atom an mindestens einer  $\text{BN-}\pi$ -Bindung beteiligt sein muß. Im Falle von **2r–w** sind beide Aminogruppen,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$  und  $\text{N}(\text{Cl})t\text{Bu}$ , recht sperrig, so daß wir zunächst annehmen müssen, daß entweder die  $\text{N1-}$  oder die  $\text{N2-}$ Bindungsebene senkrecht zur *B*-Ebene steht und sich die beiden  $\sigma$ -Bindungen zwischen Bor und Chlor sowie zwischen Bor und dem  $\pi$ -gebundenen *N*-Atom senkrecht zur Bindungsebene des

nicht  $\pi$ -gebundenen *N*-Atoms einstellen. Wegen der ungleichen Liganden an diesem *N*-Atom wird für **2r–w** eine Chiralität begründet, die in den Verbindungen **2s** und **2v** zu nicht-äquivalenten Me-Gruppen am *Si*- bzw. *Sn*-Atom führen muß. Wir beobachteten aber nur je ein NMR-Signal für  $\text{SiMe}_2$  und  $\text{SnMe}_2$ . Molekülmodelle lehren, daß eine Orthogonalstellung der  $\text{N2-}$  zur *B*-Ebene die diastereotopen Me-Gruppen nahezu äquivalent macht, da in diesem Falle die Verwandtschaft zwischen  $\text{SiMe}_3$  und  $\text{CMe}_3$  an  $\text{N2}$  der *B*-Bindungsebene quasi Spiegelebenen-Charakter verleiht, während die Me-Gruppen im umgekehrten Fall in deutlich verschiedener Umgebung stünden. Wir plädieren daher für eine  $\text{B–N1-}\pi$ -Bindung. — Nehmen wir die Diaminoborane **2p, q** hinzu, so ergibt sich die zusätzliche Fragestellung, wie in der Kette  $\text{N2–B1–N1–B2}$  die  $\text{B2-}$ Ebene zur  $\text{N1-}$ Ebene steht. Eine Orthogonalstellung, die übrigens auch am Molekülmodell keinerlei sterische Erleichterung verheißt, würde eine zweite Chiralitätsursache und damit Diastereomerie verursachen, wie sie sich in den NMR-Signalen keineswegs andeutet. Wir nehmen deshalb an, daß die  $\text{N1-}$  und die  $\text{B2-}$ Bindungsebenen coplanar angeordnet sind. Die beiden  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale zwischen 40 und 41 ppm entsprechen dann der Erwartung. — Im Falle von **2n, o** haben wir es mit der Kette  $\text{N2–B1–N1–B2–N3}$  zu tun. Die beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen von **2n** zeigen, daß durch Coplanarität der  $\text{B2-}$  und  $\text{N3-}$ Ebene *E/Z*-Isomere gebildet werden, so daß für **2n** eine Coplanarität aller vier Bindungsebenen von  $\text{B1}$  bis  $\text{N3}$  plausibel erscheint. Bei **2o** muß noch geklärt werden, ob das für die  $\text{CH}_2$ -Protonensignale beobachtete Multiplett aus zwei Quartetts aufgebaut ist, wie wir es erwarten.

Im Falle der Diaminoborane **2a–m** liegen einfache NMR-Spektren nur für **2a, j, k** vor. In **2j, k** schließen wir aus der Äquivalenz aller 4 Methin-Gruppen von *i*Pr, daß die *B*- und die  $\text{N1-}$ Ebene aufeinander senkrecht stehen (Punktgruppe  $C_2$ ) und daß die  $\text{NiPr}_2$ -Gruppen bei Raumtemperatur schnell in bezug auf die NMR-Zeitskala um die  $\text{BN-}$ Achsen rotieren; Molekülmodelle machen angesichts der sperrigen  $\text{N}(\text{AsX}_2)t\text{Bu}$ -Gruppe deren Rotation um die  $\text{B–N1-}$ Bindung wenig wahrscheinlich. Die Me-Gruppen eines *i*Pr-Rests sind dann diastereotop, und dies kommt im NMR-Spektrum von **2k** zum Ausdruck, während die Diastereotopie bei **2j** NMR-spektroskopisch nicht aufgelöst wird. — Im Falle der Kette  $\text{N2–B1–N1–B2–N3}$  von **2a** schlagen wir eine Coplanarität der Ebenen um  $\text{N2}$  und  $\text{B1}$  sowie um  $\text{B2}$  und  $\text{N3}$  und eine Orthogonalstellung der Ebenen um  $\text{B1}$  und  $\text{N1}$  sowie um  $\text{N1}$  und  $\text{B2}$  vor, so daß die beiden  $\text{NiPr}_2$ -Gruppen äquivalent werden; veranschlagt man noch eine rasche Drehbarkeit dieser Gruppen um die Achsen  $\text{N2–B1}$  und  $\text{B2–N3}$  sowie eine Nichtauflösung der diastereotopen Me-Paare aller vier *i*Pr-Gruppen, so entsprechen die beobachteten NMR-Spektren der Erwartung.

In den sieben Verbindungen **2c, e–g, i, l, m** sind beide  $\text{CH-}$  und alle vier Me-Gruppen des  $\text{BNiPr}_2$ -Restes einander laut NMR-Spektrum nicht äquivalent. Eine Coplanarität aller drei Ebenen um  $\text{N2}$ ,  $\text{B1}$  und  $\text{N1}$  scheidet zumindest für **2c, e, f** aus, da die dann entstehende Spiegelebene die zwei Me-Gruppen eines jeden *i*Pr-Rests äquivalent machen

Tab. 1. NMR-Daten der Diaminoborane **2a**–**m**<sup>a)</sup> (Lsgm. = Lösungsmittel)

			2a	2b <sup>b)</sup>	2c <sup>c)</sup>	2d <sup>d)</sup>	2e <sup>e)</sup>	2f <sup>f)</sup>	2g <sup>g)</sup>	2h <sup>d)</sup>	2i <sup>e)</sup>	2j <sup>e)</sup>	2k <sup>b)</sup>	2l <sup>d)</sup>	2m <sup>d)</sup>				
<sup>1</sup> H	Me (tBu)	s	1.38	1.23	1.49	1.28	1.28	1.29	1.23	1.25	1.32	1.31	1.34	1.30	1.60	1.28	1.38	1.45	
		d	1.22	0.83	0.66	0.85	0.84	0.85	0.76	0.77	0.76	0.84	0.88	0.75	1.15	1.21	0.93	0.91	
	CH (iPr)	sept			1.01	0.76	0.96	0.95	0.95	1.05	1.13	1.01	0.91	0.97	0.98		1.24	1.09	1.12
					1.33	1.26	1.27	0.98	0.98	1.23	1.29	1.20	1.10	1.11	1.28			1.28	1.32
					1.47	1.31	1.27	1.28	1.28	1.34	1.42	1.20	1.29	1.50	1.28			1.30	1.34
					2.77	2.91	3.00	2.98	2.98	2.91	2.96	2.88	2.99	2.99	2.89	3.86	3.92	3.21	3.21
	Me(A) <sup>b)</sup>	s, d	/	3.96	3.99	4.49	4.52	4.55	4.28	4.32	4.43	4.60	4.75	4.39			4.63	4.84	
			/	0.93	0.89	0.43	0.42	0.47	/	/	1.66	1.08	1.22	1.66	/	1.16 <sup>b)</sup>	1.13	1.14	
	CH(A)	sept	/	/	/	/	/	/	/	/	1.26	1.34	/	/	/	1.24	1.29		
			/	/	/	/	/	/	/	/	3.53	3.65	/	/	/	3.63 <sup>m)</sup>	3.60 <sup>n)</sup>		
<sup>11</sup> B	s		30.1	28.0	31.2	30.8	28.4	26.1	29.2	30.2	27.6	29.2	32.0	29.8	27.5				
				39.8															
<sup>13</sup> C	Me (tBu)	q	32.9	31.2	30.5	32.5	32.6	31.4 <sup>o)</sup>	31.1 <sup>o)</sup>	31.1 <sup>o)</sup>	31.8	32.0	31.9	32.1	33.6	30.9 <sup>m)</sup>	31.5 <sup>n)</sup>		
		s	54.0	55.7	55.7	54.4	54.5	54.5	59.2 <sup>o)</sup>	61.6 <sup>o)</sup>	56.9 <sup>o)</sup>	56.0	57.0	57.2	63.5	57.3	58.0 <sup>m)</sup>	59.8 <sup>n)</sup>	
	Me (iPr)	q	22.6	20.0	20.3	20.9	20.86	20.92	20.6	20.6	20.8 <sup>r)</sup>	↔	20.7	25.6	25.8	↔	↔		
				20.0	22.1	21.2	21.2	21.2	21.2	21.4	21.7	22.0		22.2		25.9			
	CH (iPr)	d		21.7	22.4	22.4	22.4	22.4	22.3	22.5	22.4		22.7						
				22.6	22.4	23.1	23.1	23.1	23.1	22.3	22.7	22.7		22.8					
				47.7	45.0	44.6	44.8	44.8	44.8	45.0	45.9	45.0	↔	45.2	49.6	48.7	44.6	46.4	
				50.9	50.4	50.3	50.2	50.3	50.6	51.3	50.5		50.7			50.4	51.4		
	Me(A) <sup>b)</sup>	q	/	12.7 <sup>v)</sup>	13.8 <sup>v)</sup>	5.5	2.3	4.0	/	/	22.9 <sup>v)</sup>	↔	19.5	/	16.3 <sup>z)</sup>	↔	↔		
			/	/	/	7.2	7.1 <sup>w)</sup>	7.2 <sup>w)</sup>	/	/	/	↔	/	/	/	45.7 <sup>m)</sup>	50.2 <sup>n)</sup>		
CH <sub>2</sub> (A) <sup>b)</sup>	d, t	/	/	/	/	12.8	13.8	/	/	/	↔	/	/	/	51.2 <sup>m)</sup>				
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/		

<sup>a)</sup>Bei zweifacher Nennung eines  $\delta$ -Werts wird eine Entartung zufolge mangelnder Auflösung an der doppelten Intensität erkannt; vermutlich entartete  $\delta$ (<sup>11</sup>B)-Signale werden wegen Fehlens eines Intensitätsbezugs einfach angegeben. – <sup>b)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>13</sup>C); Temp. –40°C [<sup>1</sup>H bei CH(iPr)], –60°C (<sup>13</sup>C); Intensitätsverhältnis in linker und rechter Spalte 68:32. – <sup>c)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H);  $\delta$ (<sup>29</sup>Si) = 1.76. – <sup>d)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H); Temp. –20°C (<sup>1</sup>H von 2h), –60°C (<sup>13</sup>C);  $\nu$ (<sup>1</sup>H von 2h) 270 MHz; Signale von Gruppen gleicher Konstitution von links nach rechts mit steigenden Werten geordnet, da die Signale der im Verh. 1:1 vorliegenden Diastereomeren nicht zugeordnet werden können; zusätzlich:  $\delta$ (<sup>1</sup>H) = 0.90 – 1.20 (Et). – <sup>e)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C); Temp. –40°C (<sup>1</sup>H), –60°C (<sup>13</sup>C). – <sup>f)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H); Temp. –40°C (<sup>1</sup>H). – <sup>g)</sup>Lsgm. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – <sup>h)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>13</sup>C); Temp. 60°C (<sup>1</sup>H);  $\nu$ (<sup>1</sup>H) 270 MHz. – <sup>i)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>13</sup>C); Temp. 100°C (<sup>1</sup>H), –60°C (<sup>13</sup>C);  $\nu$ (<sup>1</sup>H) 270 MHz. – <sup>j)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>13</sup>C); Temp. 60°C (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C);  $\nu$ (<sup>1</sup>H) 270 MHz. – <sup>k)</sup>Me an B, Si, P (s in <sup>1</sup>H-NMR) oder Me von iPr (d in <sup>1</sup>H-NMR). – <sup>l)</sup> $\delta$ (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) von AsMe<sub>2</sub>. – <sup>m)</sup>J(HP) = 6.4; J(CP) = 11.8, 36.8, 37.9, 7.8 Hz (von oben nach unten);  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 148.9. – <sup>n)</sup>J(CP) = 6.2, 12.7, 35.4, 13.7 Hz (von oben nach unten);  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 171.8. – <sup>o)</sup>J(CP) = 10.9, 25.9 Hz;  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 177.5. – <sup>p)</sup>J(CP) = 10.9, 24.7 Hz;  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 186.3. – <sup>q)</sup>J(CP) = 10.3, 23.3 Hz;  $\delta$ (<sup>31</sup>P) = 144.5. – <sup>r)</sup>Die Zuordnung der 5 Me-Signale im Bereich 20.8 bis 22.9 zu iPr oder A ist unsicher, zumal J(CP) für A(Me) nicht eindeutig ermittelt wurde. – <sup>s)</sup>10 Signale (q) bei 20.0, 20.1, 20.3, 21.1, 21.9, 22.1, 22.3, 23.1, 25.9, 27.8 und 5 Signale (d) bei 44.4, 45.0, 48.2, 49.7, 50.1 gehören zu NiPr<sub>2</sub> an B oder As. – <sup>t)</sup>8 Signale (q) bei 20.3, 20.6, 21.1, 21.7, 21.9, 22.9, 23.3, 26.3 gehören zu NiPr<sub>2</sub> an B oder P. – <sup>u)</sup>6 Signale (q) bei 20.5, 21.0, 21.2, 22.0, 22.9, 24.6 gehören zu NiPr<sub>2</sub>. – <sup>v)</sup>Breites Pseudosingulett. – <sup>w)</sup>Me von Et. – <sup>x)</sup>CH von iPr (d) oder CH<sub>2</sub> von Et (t).

würde. Eine freie Drehbarkeit um die N2–B1-Achse kann ebenso wie eine sterisch bedingte Orthogonalstellung der Ebene um N2 einerseits und coplanarer Ebenen um B und N1 andererseits nicht vorliegen, da sie zur Äquivalenz von iPr I und iPr II in **2c**, **e**, **f** führen würde. Wir postulieren zur Deutung der NMR-Befunde daher eine Coplanarität der Ebenen um N2 und B1 und eine zur Chiralität führende Orthogonalstellung der Ebenen um B1 und N1. Diese Deutung wird übrigens auch den Signalen der diastereotopen Me-Gruppen des SiMe<sub>2</sub>Cl-Rests von **2c** NMR-spektroskopisch gerecht. In den Produkten **2d**, **g**, **h**, **i**, **l**, **m** können die Atome Si, P, As als Asymmetriezentren fungieren, damit zusätzliche Chiralität verursachen und zu Diastereomeren führen. Dies scheint uns die Ursache für vier verschiedene iPr- mit acht verschiedenen Me-Gruppen zu sein, die man aus den NMR-Spektren von **2d** und **2h** herausliest, wobei die zufällige Intensitätsgleichheit der Signale Diastereomere keine Zuordnung der Signale erlaubt. Die in der mit **2g** vergleichbaren Substanz (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–B(tBu)–NH–P(Cl)–Ph gefundene Aufspaltung der SiMe<sub>3</sub>-NMR-Signale ist wohl auch auf ein asymmetrisches P-Atom zurückzuführen<sup>19</sup>. Daß die iPr-Signale von **2g**, **i**, **l**, **m** nicht ebenso aufspalten, liegt entweder an mangelnder Geräte-Auflösung

oder an einer relativ zur NMR-Zeitskala raschen Inversion an den Atomen P bzw. As. Schließlich finden wir für **2b** aus denselben Gründen wie für **2c**, **g**, **f**, einen doppelten CH- und einen vierfachen Me-NMR-Signalsatz für die NiPr<sub>2</sub>-Gruppe, dazu aber eine weitere Verdoppelung durch *cis-trans*-Isomere bezüglich der N1–B2-Doppelbindung, und zwar liegen die *E/Z*-Isomere hier erwartungsgemäß nicht im Verhältnis 1:1 vor.

### Zur Konfiguration bzw. Konformation der Ringverbindungen **3**–**14** in Lösung

Das Azadiboriridin **3** weist zwei äquivalente NiPr<sub>2</sub>-Gruppen auf (Punktgruppe ohne Berücksichtigung der tBu-Gruppe: C<sub>2v</sub>), deren iPr-Gruppen bei Raumtemperatur durch Drehung um die jeweilige BN-Achse bezüglich der NMR-Messung äquivalent sind, während bei –30°C diese Äquivalenz wegen Einfrierens der Drehbarkeit verloren geht (Tab. 2). Bei **4a** (Punktgruppe C<sub>v</sub>) sind die beiden iPr-Gruppen wegen schneller Drehung um die BN-Achse und die beiden Me-Gruppen von SiMe<sub>2</sub> wegen einer Spiegelebene äquivalent und ergeben bei Raumtemperatur einen einfachen Signalsatz. Im Produkt **4b** wirkt die Ringebene nicht

mehr als Spiegelebene, so daß sich eine temperaturabhängige Diastereotopie für die beiden Me-Gruppen eines *i*Pr-Rests und für die CH<sub>2</sub>-Protonen von Et im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum selbst bei 100°C zu erkennen gibt. Ebenso wie **4b** ist

Tab. 2. NMR-Daten der Azaboriridine 3–5  
(Lsgm. = Lösungsmittel)

		3 <sup>a)</sup>	4a <sup>b)</sup>	4b <sup>c)</sup>	5 <sup>a)</sup>
<sup>1</sup> H	Me( <i>t</i> Bu)	s	1.33	1.26	1.18
	Me( <i>i</i> Pr)	d	1.19	1.20	1.10
	CH( <i>i</i> Pr)	sept	3.69	3.59	3.11
	Me(SiMe <sub>2</sub> Et)	s, t	/	0.34	0.20 0.95
	CH <sub>2</sub> (Et)	q	/	/	0.70 0.82
<sup>11</sup> B		s	28.2	27.9	24.0
<sup>13</sup> C	Me( <i>t</i> Bu)	q	32.9	33.3	33.3
	C( <i>t</i> Bu)	s	52.3	52.5	52.3
	Me( <i>i</i> Pr)	q	22.0	24.7	24.8
	CH( <i>i</i> Pr)	d	42.9	47.3	47.3
	Me(SiMe <sub>2</sub> Et)	q	51.7	/	51.9 52.2 <sup>a)</sup>
	CH <sub>2</sub> (Et)	t	/	/	9.1

<sup>a)</sup>Temp. -30°C (<sup>13</sup>C); δ(<sup>13</sup>C)(25°C) = 33.1 (q), 52.5 (s), 24.6 (q), 45.5 (d). - <sup>b)</sup>Lsgm. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ(<sup>29</sup>Si) = -1.60. - <sup>c)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>(<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si); Temp. 100°C (<sup>1</sup>H); ν<sub>9</sub>(<sup>1</sup>H) 270 MHz. - <sup>d)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>(<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si); Temp. -60°C; Werte in linker (rechter) Spalte für NiPr<sub>2</sub> an B (P); δ(<sup>31</sup>P) = -40.6. - <sup>e)</sup>J(HP) = 6.7, J(CP) = 17.2, 11.3 Hz (von oben nach unten). - <sup>f)</sup>Temp. 60°C.

Tab. 3. NMR-Daten der Azaboretidine 6–9  
(Lsgm. = Lösungsmittel)

		6 <sup>a)</sup>	7 <sup>b)</sup>	8 <sup>c)</sup>	9
<sup>1</sup> H	Me( <i>t</i> Bu)	s	1.30	1.30	1.35
	Me( <i>i</i> Pr)	d	0.97	0.97	1.18
	CH( <i>i</i> Pr)	sept	1.13	1.14	1.30
	Me(Si)	s	3.68	3.63	3.90
			/	/	0.07
					0.51
					0.57
	mH, pH(Ph)	m	6.86–7.08	6.87–7.13	7.09–7.57
	oH(Ph)	m	7.32–7.57	7.41–7.63	7.06–7.26
<sup>11</sup> B			36.0	38.4	32.9
<sup>13</sup> C	Me( <i>t</i> Bu)	q	31.3	31.6	33.2
	C( <i>t</i> Bu)	s	52.6	53.4	53.0
	Me( <i>i</i> Pr)	q	20.5	20.3	24.3
			24.3	24.1	24.1
			25.7	26.2	25.0
			26.1	26.2	24.6
	CH( <i>i</i> Pr)	d	45.2	44.6	48.2
			50.8	51.2	41.0
	Me(SiMe <sub>2</sub> )	q	/	/	2.7
					7.5
	pC(Ph)	d	126.1	125.3	125.9
	mC(Ph)	d	127.1 <sup>d)</sup>	127.2	127.5 <sup>d)</sup>
	oC(Ph)	d	135.9 <sup>d)</sup>	136.0	135.4 <sup>d)</sup>
	Cl(Ph)	s	140.5 <sup>d)</sup>	143.2	138.9 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H); Temp. 110°C (<sup>1</sup>H), -60°C (<sup>13</sup>C). - <sup>b)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B); Temp. 75°C (<sup>1</sup>H), -60°C (<sup>13</sup>C). - <sup>c)</sup>Temp. 60°C (<sup>13</sup>C). - <sup>d)</sup>J(CP) = 6.0, 12.6, 29.1 (6), 6.5, 14.7, 29.6 Hz (8) (jeweils von oben nach unten).

Tab. 4. NMR-Daten der Diaminoborane 2n–w sowie der Diazaboretidine 10a–f, 11a, b, 12, 13a–h, 14a–j

		2n <sup>a)</sup>	o <sup>b)</sup>	p <sup>c)</sup>	q <sup>d)</sup>	r	s <sup>e)</sup>	t	u	v	w
<sup>1</sup> H	Me(SiMe <sub>2</sub> )	0.27	0.40	0.48	0.50	0.47	0.42	0.41	0.68	0.21	0.36
	Me( <i>t</i> BuI)	1.31	1.40	1.33	1.33	1.53	1.42	1.50	1.51	1.31	1.43
	Me( <i>t</i> BuII)	1.39	1.43	1.42	1.43	1.60	1.50	1.67	1.67	1.49	1.70
	Me(A)	2.70 <sup>a)</sup>	0.99 <sup>d)</sup>	1.03–	1.01 <sup>e)</sup>	/	0.68	/	/	1.05	/
		2.87 <sup>b)</sup>									
	CH <sub>x</sub> (A)		3.27 <sup>a)</sup>	1.28	1.21 <sup>e)</sup>	/	/	/	/	/	/
					2.34 <sup>a)</sup>						
<sup>11</sup> B	B1	30.4	30.1	33.2	32.9	34.1	33.5	34.2	31.7	29.6	34.0
	B2			40.9	40.2	/					
		10a	b	c <sup>f)</sup>	d	e	f	11a	b	12	
<sup>1</sup> H	Me( <i>t</i> Bu)	1.26	1.23	1.19	1.20	1.16	1.20	1.30	1.19	1.16	
	NR <sub>2</sub>	2.76	1.07 <sup>d)</sup>	/	/	2.63	2.76	/	/	/	
			3.17 <sup>e)</sup>								
	<i>i</i> Bu(B) oder Me(Si, Ge)	/	/	/	1.02	/	0.99 <sup>e)</sup>	/	0.39	0.73	
					1.20 <sup>e)</sup>	/	1.20 <sup>e)</sup>	/			
					2.08 <sup>e)</sup>	/	2.05 <sup>e)</sup>	/			
<sup>11</sup> B	B1	30.7	31.5	34.6	34.7	31.2	31.1	29.2	25.0	24.7	
	B2			45.1	44.8		43.7	/	/	/	
		13a	b <sup>h)</sup>	c	d	e <sup>i)</sup>	f	g	h <sup>j)</sup>		
<sup>1</sup> H	Me( <i>t</i> Bu)	1.35 <sup>d)</sup>	1.30	1.25 <sup>d)</sup>	1.09 <sup>d)</sup>	1.16	1.25 <sup>d)</sup>	1.21 <sup>d)</sup>	1.23		
	Me(A, R)	/	0.99 <sup>d)</sup>	0.76–	0.78 <sup>k)</sup>	/	1.02 <sup>k)</sup>	0.42	0.76–		
								1.34 <sup>k)</sup>			
	CH <sub>x</sub> (A, R)	/	2.89 <sup>k)</sup>	1.66	/	7.04–	1.00–	/	1.89		
						7.79	1.67	/			
<sup>11</sup> B		25.7	29.9	20.7	23.9	22.2	21.8	34.8	34.6		
<sup>13</sup> P		160.6 <sup>l)</sup>	80.0 <sup>l)</sup>	111.5 <sup>l)</sup>	128.1	90.2	119.9 <sup>l)</sup>	126.6 <sup>m)</sup>	127.5		
		14a	b <sup>n)</sup>	c	d	e	f <sup>n)</sup>	g	h	i	j
<sup>1</sup> H	Me( <i>t</i> Bu)	1.33	1.22	1.23	1.21	1.22	1.24	1.18	1.24	1.18	1.17
	Me(AsR)	/	1.04 <sup>n)</sup>	1.43	1.16 <sup>n)</sup>	0.77–	1.02	0.72–	1.27	1.30	1.40
	CH <sub>x</sub> (AsR)	/	3.53 <sup>n)</sup>	/	1.40 <sup>n)</sup>	1.71	/	1.82	/	/	/
	Me(BR')	/	/	/	/	/	/	/	1.46	2.60	0.35
<sup>11</sup> B		27.8	24.7	22.4	22.3	22.4	24.7	37.1	21.2	27.3	36.5

<sup>a)</sup>Lsgm. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. - <sup>b)</sup>*E/Z*-Isomerie bezüglich B=NMe<sub>2</sub>. - <sup>c)</sup>d. - <sup>d)</sup>t. - <sup>e)</sup>mc. - <sup>f)</sup>Breite <sup>1</sup>H-Et-Signale von 10c und 15 überdecken sich. - <sup>g)</sup>q. - <sup>h)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H); Temp. 100°C (<sup>1</sup>H). - <sup>i)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H). - <sup>j)</sup>J(HP) = 1.1, 0.7, 0.6, 0.6, 0.7 Hz (von links nach rechts). - <sup>k)</sup>J(HP) = 7.4 (qd), 11.3, 11.5 (dd), 4.8 Hz (von links nach rechts). - <sup>l)</sup>Lsgm. CDCl<sub>3</sub>. - <sup>m)</sup>Lit. 11). - <sup>n)</sup>Lsgm. C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>(<sup>1</sup>H); Temp. 100°C (<sup>1</sup>H); δ(<sup>13</sup>C) = 32.2/51.3 (q/s; *t*Bu), 22.6/27.6 (q/q; Me von *i*Pr I/II), 42.4/44.9 (d/d; CH von *i*Pr I/II). - <sup>o)</sup>sept.

auch das Azaphosphaboriridin **5** chiral, und zwar wegen des pyramidal konfigurierten P-Atoms, so daß man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $-60^\circ\text{C}$  alle 4 CH- und alle 8 Me-Gruppen der 4 *i*Pr-Reste getrennt beobachten kann, während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen bei  $100^\circ\text{C}$ , wegen der leichten Drehbarkeit der Aminogruppen um die BN- und PN-Achse nur noch die 4 Me- und 2 CH-Signale der diastereotopen *i*Pr-Gruppen erkennen läßt. Die NMR-Spektren der Ringverbindungen **6–9** (Tab. 3) sind einfach zu interpretieren. Die beiden  $\text{NiPr}_2$ -Gruppen von **6, 7** sind wegen einer Spiegelebene äquivalent. In den Molekülen **6, 7** und in den chiralen Molekülen **8, 9** werden die *i*Pr-Reste bei Raumtemperatur wegen Drehung der  $\text{NiPr}_2$ -Gruppen um die BN-Achse äquivalent und geben nur ein CH-Signal, während die nicht-äquivalenten Me-Gruppen von *i*Pr (**6–9**) und  $\text{SiMe}_2$  (**8, 9**) je zwei Signale liefern. Bei  $-60^\circ\text{C}$  friert die Drehbarkeit um die BN-Achse ein, und die *i*Pr-Signale verdoppeln sich (vgl.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **6, 7**).

Für die Ringverbindungen **10–14** erwarten wir generell die Punktgruppe  $C_s$  (Spiegelebene durch B und A bzw. E), z. T. auch  $C_{2v}$  (**10a, b**) und  $D_{2h}$  (**10e**), und keine speziellen Konfigurationsprobleme. Die einfachen NMR-Spektren (Tab. 4) können daher routinemäßig zugeordnet werden.

### Struktur von **3, 6, 7, 12, 14b** im Kristall<sup>20)</sup>

Die Struktur dieser Ringverbindungen wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1, Tabellen 5–7). Die Ringe mit P oder As als Ringgliedern sind nicht planar gebaut; der Faltwinkel bezüglich der zentralen PN-, AsN- bzw. AsB-Achse liegt zwischen  $12.0$  und  $30.1^\circ$ . Die von P oder As ausgehenden Bindungen zu den Ringliganden bilden mit dieser Achse Winkel von  $119.9$  (**6**),  $116.4$  (**7**) bzw.  $112.1^\circ$  (**14b**) und sind endocyclisch in bezug auf die beiden Flügel des jeweiligen Vierrings gerichtet. Der Ph-Rest von **6** und **7** liegt dabei nahezu ideal in der Ebene, die den Faltwinkel halbiert. Die gegenüberliegenden Bindungen der Ringatome N oder B zu den Ringliganden bilden mit der zentralen Achse Winkel von  $153.5$  (**6**),  $152.3$  (**7**) bzw.  $171.5^\circ$  (**14b**), die von der Collinearität mit jener Achse nur wenig abweichen, und zwar in exocyclischer Richtung.

Alle B-Atome in allen fünf Ringverbindungen sind planar koordiniert. Bei den N-Ringatomen ist die Koordination im Falle von **6** (Winkelsumme  $358.4^\circ$ ), **7** (Winkelsumme  $358.6^\circ$ ) und **14b** (Winkelsummen  $355.2$  und  $355.3^\circ$ ) pyramidal verzerrt. Demgemäß sind die Ring-BN-Bindungen bei **6** und **7** mit  $144.8$ – $146.6$  pm etwas länger als in **12** [ $d(\text{BN}) = 141.3$ ,

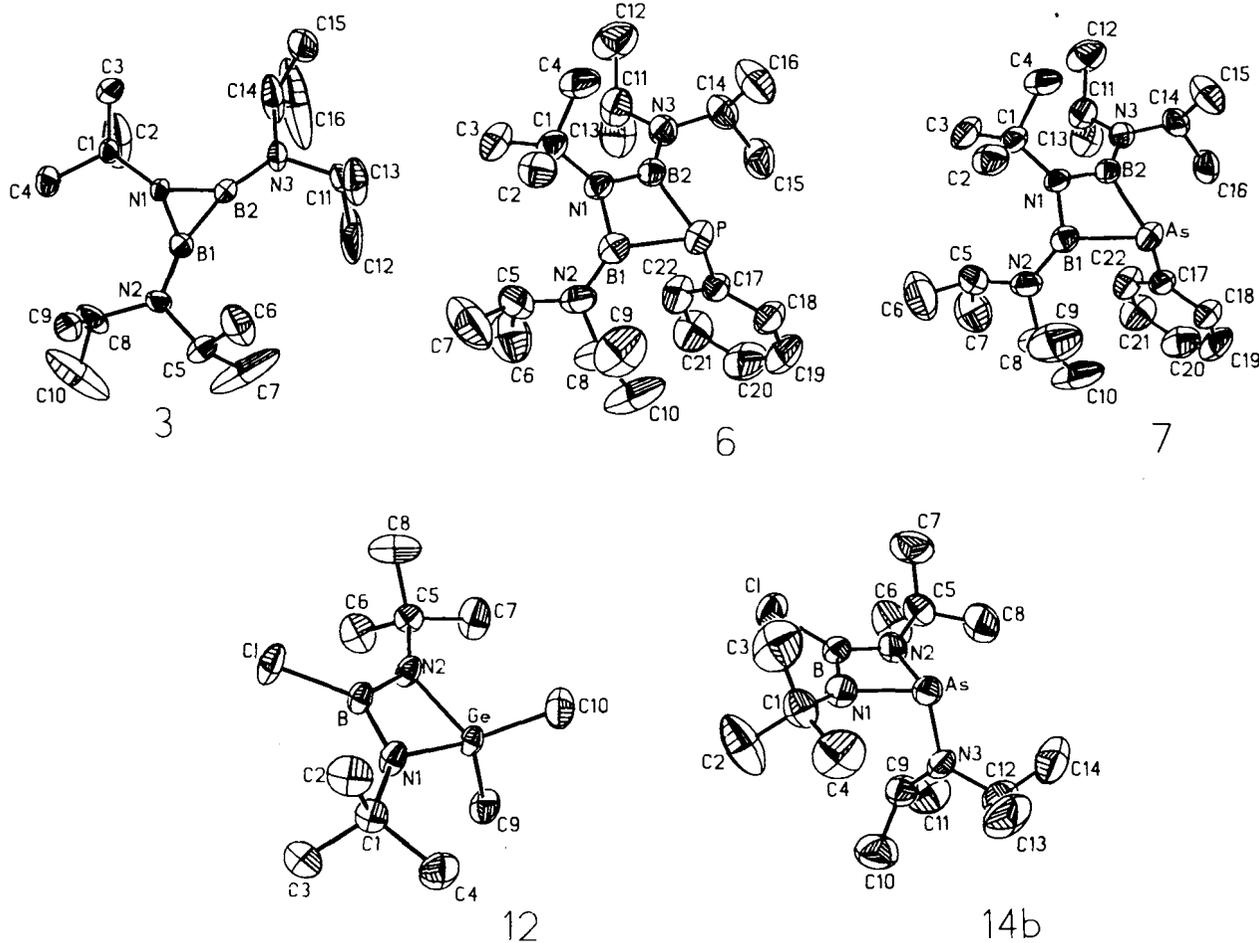


Abb. 1. Molekülstruktur von **3, 6, 7, 12, 14b** (Ellipsoide mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente, isotrope, thermische Parameter  $U$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors) von **3**, **6**, **7**, **12**, **14b** (Atome in starren Gruppen ohne Standardabweichung)

	x	y	z	U		x	y	z	U
<b>3</b>					<b>6</b>				
N(1)	630(2)	5154(4)	3063(2)	26(2)	N(1)	3937(1)	7906(1)	2307(1)	53(1)
N(2)	253(3)	7212(4)	4011(3)	38(2)	N(2)	4862(2)	7011(1)	1111(2)	43(1)
N(3)	2578(2)	4777(4)	3871(2)	34(2)	N(3)	6146(2)	8221(1)	850(2)	59(1)
B(1)	783(4)	6243(5)	3745(3)	28(2)	N(3)	2325(2)	6670(1)	1358(2)	50(1)
B(2)	1660(4)	5335(5)	3700(3)	27(2)	B(1)	5245(3)	7760(2)	1297(2)	47(1)
C(1)	-53(3)	4326(4)	2237(3)	31(2)	B(2)	3520(3)	7064(2)	1519(2)	42(1)
C(2)	70(4)	2751(6)	2507(5)	90(4)	C(1)	5698(3)	6379(2)	835(2)	50(1)
C(3)	203	4591	1429	86(3)	C(2)	7164(3)	6520(2)	1178(3)	68(1)
C(4)	-1117	4687	1942	51(2)	C(3)	5639(4)	6223(2)	-235(2)	73(1)
C(5)	764	8192	4806	39(2)	C(4)	5204(3)	5727(2)	1387(3)	70(1)
C(6)	1419	9205	4611	68(3)	C(5)	6484(4)	8115(2)	-161(3)	83(2)
C(7)	1336	7401	5714	146(6)	C(6)	5717(5)	8610(3)	-834(3)	111(2)
C(8)	-828	7336	3554	76(3)	C(7)	7998(4)	8134(3)	-358(4)	141(3)
C(9)	-1171	8786	3085	90(4)	C(8)	6671(4)	8876(2)	1289(4)	100(2)
C(10)	-1292	6987	4197	142(7)	C(9)	7617(5)	8756(3)	2111(4)	118(2)
C(11)	3497	5306	4664	39(2)	C(10)	5802(5)	9505(2)	1296(4)	130(3)
C(12)	3475	5064	5585	170(6)	C(11)	2028(3)	6308(2)	444(3)	68(1)
C(13)	3702	6796	4504	73(3)	C(12)	1632(4)	5520(2)	538(4)	101(2)
C(14)	2718	3598	3342	82(3)	C(13)	968(4)	6714(3)	-154(3)	92(2)
C(15)	3375	3949	2884	109(4)	C(14)	1193(3)	6652(2)	2043(2)	62(1)
C(16)	3065	2252	3942	192(8)	C(15)	500(4)	7357(2)	2199(3)	77(1)
					C(16)	1644(4)	6321(3)	2980(3)	102(2)
					C(17)	2829	8645	1889	49(1)
<b>12</b>					C(18)	2420(2)	9149(1)	2561(1)	64(1)
Ge	806(1)	1681(1)	2430(1)	26(1)	C(19)	1582	9719	2278	89(2)
C1	-2990(1)	-691(1)	2735(1)	45(1)	C(20)	1154	9784	1324	95(2)
B(1)	-1340(4)	337(4)	2598(3)	28(1)	C(21)	1564	9279	653	86(2)
N(1)	-1578(3)	1912(3)	2741(3)	32(1)	C(22)	2402	8710	935	67(1)
N(2)	458(3)	-254(3)	2328(3)	33(1)					
C(1)	-3073(4)	3183(4)	3009(3)	32(1)	<b>7</b>				
C(2)	-4125(5)	3619(4)	2010(3)	44(1)	As	1038(1)	7929(1)	2611(1)	50(1)
C(3)	-4223(5)	2612(5)	4306(3)	44(1)	N(1)	116(3)	7011(1)	3871(2)	40(1)
C(4)	-2425(5)	4644(4)	2984(4)	48(1)	N(2)	-1165(3)	8208(2)	4193(2)	55(1)
C(5)	1582(4)	-1741(4)	2073(3)	33(1)	N(3)	2647(3)	6661(2)	3639(2)	47(1)
C(6)	1284(6)	-3122(5)	3238(4)	56(2)	B(1)	-281(4)	7753(2)	3709(3)	45(1)
C(7)	3446(5)	-1556(5)	1781(5)	62(2)	B(2)	1452(4)	7051(2)	3467(3)	42(1)
C(8)	1206(7)	-2113(6)	979(4)	67(2)	C(1)	-717(3)	6372(2)	4150(3)	48(1)
C(9)	1720(5)	1571(5)	3835(3)	44(1)	C(2)	-2172(4)	6511(2)	3828(3)	65(2)
C(10)	1862(5)	3000(5)	869(3)	47(1)	C(3)	-669	6213	5221	71(2)
					C(4)	-213	5719	3597	66(2)
<b>14b</b>					C(5)	-1454	8093	5198	77(2)
As	-829(1)	3921(1)	5791(1)	46(1)	C(6)	-2970	8074	5422	128(3)
B	-363(7)	3785(6)	7006(3)	45(2)	C(7)	-713	8623	5846	106(3)
C1	192(2)	3852(2)	7931(1)	65(1)	C(8)	-1736	8878	3780	81(2)
N(1)	144(4)	2941(4)	6549(2)	49(2)	C(9)	-2613	8744	2934	112(3)
N(2)	-1359(4)	4551(4)	6595(2)	49(2)	C(10)	-783	9485	3668	115(3)
N(3)	-2161(5)	2807(4)	5403(2)	52(2)	C(11)	2926	6310	4566	63(2)
C(1)	1325(6)	2089(5)	6584(3)	57(2)	C(12)	3348	5524	4483	95(2)
C(2)	1179(10)	876(7)	7024(5)	119(5)	C(13)	3971	6725	5149	86(2)
C(3)	2599	2840	6903	98(4)	C(14)	3780	6643	2964	57(1)
C(4)	1436	1645	5860	94(3)	C(15)	3357	6306	2030	94(2)
C(5)	-2094(6)	5773(5)	6712(3)	56(2)	C(16)	4487	7350	2805	72(2)
C(6)	-3055(8)	5416(8)	7178(4)	94(4)	C(17)	2219	8698	3101	49(1)
C(7)	-1146	6845	7041	90(3)	C(18)	2670(3)	9216(1)	2464(2)	63(1)
C(8)	-2871	6259	6024	89(3)	C(19)	3503	9773	2783	86(2)
C(9)	-2867	1929	5805	61(2)	C(20)	3884	9812	3740	91(2)
C(10)	-2683	440	5649	94(3)	C(21)	3432	9293	4377	89(2)
C(11)	-4334	2272	5721	95(4)	C(22)	2600	8736	4057	67(2)
C(12)	-2600	2804	4635	67(3)					
C(13)	-1465	2391	4295	101(4)					
C(14)	-3169	4118	4370	108(4)					

\*Die anisotropen Thermalparameter von C(2), C(7), C(10), C(12) und C(16) deuten auf eine Fehlordnung dieser Atome in **3** hin, die nicht aufgelöst werden konnte.

141.9 pm] und **14b** [ $d(\text{BN}) = 139.3, 140.8$  pm], der  $\pi$ -Bindungsanteil ist etwas geringer. Dieses erscheint plausibel, da die B-Atome in **6**, **7** ihr Elektronenoktett durch starke Doppelbindungen mit den NiPr<sub>2</sub>-Gruppen [ $d(\text{BN}) = 139.5 - 140.6$  pm] erreichen können. Das B-Atom von **14b** geht dagegen mit den Ring-N-Atomen trotz deren nicht ganz planarer Koordination Doppelbindungen ein, die vergleichbar mit denen im planar gebauten Ringgerüst von **12** sind. Der Stärke der exocyclischen BN-Bindungen in **6**, **7** tut es offenbar keinen Abbruch, daß die Bindungsebenen um die beteiligten Atome B und N einen Winkel von

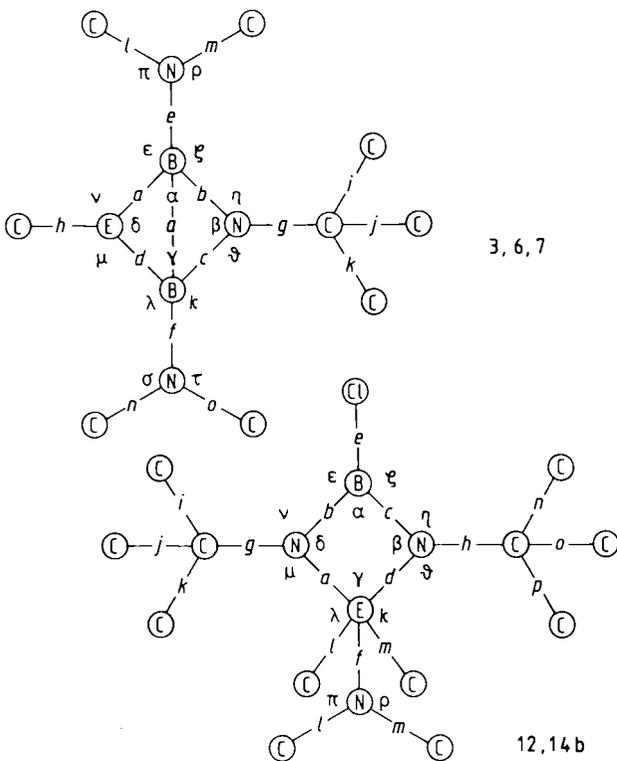
26.2–27.0° miteinander bilden und dadurch die  $\pi$ -Elektronen-Überlappung ein wenig schwächen. Erwartungsgemäß sind die Verbindungen **6** und **7** strukturell sehr verwandt.

In der Dreiring-Verbindung **3** fallen die exocyclischen BN-Bindungen mit 139.1, 139.7 pm deutlich kürzer aus als die BN-Bindungen im gespannten Ring mit 142.9, 143.7 pm. Die Coplanarität als Voraussetzung optimaler  $\pi$ -Bindungen ist für alle B- und N-Atome von **3** gegeben, im Gegensatz zum literaturbekannten Azadiboriridin, in dem nur eine der beiden B-gebundenen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppen eine Lage relativ zum Dreiring einnimmt, die eine BN-

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände (a–p), Bindungswinkel ( $\alpha$ – $\tau$ ) und Interplanarwinkel ( $\Delta$ – $\Lambda_2$ ) der Ringverbindungen **3**, **6**, **7**, **12**, **14b** (zur Bedeutung der Symbole vgl. Strukturskizze)

	3	6	7	12	14b
a	160.4(8)	195.6(3)	206.3(4)	186.2(3)	189.2(4)
b	142.9(6)	146.6(4)	145.4(5)	141.9(5)	140.8(8)
c	143.7(5)	145.9(4)	144.8(5)	141.3(4)	139.3(7)
d	/	195.4(3)	206.9(4)	186.5(3)	188.3(4)
e	139.7(7)	139.5(4)	140.0(5)	178.0(4)	179.7(6)
f	139.1(6)	140.1(4)	140.6(5)	/	180.2(4)
g	147.4(5)	149.3(4)	150.2(4)	146.8(4)	146.4(7)
h	/	184.2(2)	196.6(3)	146.0(4)	147.8(7)
i	149.9(7)	153.5(4)	152.5(5)	153.3(4)	151.8(10)
j	150.9(9)	152.4(5)	153.7(6)	152.8(6)	152.0(10)
k	153.2(7)	152.4(4)	153.1(5)	152.4(6)	152.1(9)
l	146.9(5)	145.4(5)	148.5(5)	193.1(5)	146.5(8)
m	146.5(6)	147.5(5)	146.3(6)	192.6(3)	149.0(7)
n	148.0(5)	149.0(4)	148.0(5)	152.8(5)	150.1(9)
o	146.0(8)	146.9(4)	148.2(5)	151.7(5)	151.3(11)
p	/	/	/	151.9(5)	150.6(9)
$\alpha$	56.2(3)	95.0(2)	95.5(2)	106.7(3)	106.1(4)
$\beta$	68.1(3)	95.7(2)	97.8(3)	89.1(2)	90.4(4)
$\gamma$	55.7(3)	95.4(2)	95.5(2)	75.1(1)	72.7(2)
$\delta$	/	67.3(1)	63.9(2)	89.1(2)	89.6(3)
$\epsilon$	163.1(4)	132.7(2)	132.4(3)	126.6(2)	126.2(4)
$\zeta$	140.7(4)	132.0(3)	131.9(3)	126.8(3)	127.7(5)
$\eta$	149.4(4)	130.8(2)	130.2(3)	135.9(3)	134.3(4)
$\theta$	142.5(4)	131.9(2)	130.6(3)	135.0(2)	130.5(3)
$\vartheta$	139.9(4)	132.1(3)	132.5(3)	115.7(2) <sup>a</sup>	104.3(2)
$\lambda$	164.4(4)	132.4(2)	131.9(3)	116.1(1) <sup>a</sup>	104.0(2)
$\nu$	/	107.7(1)	105.0(1)	135.7(3)	129.3(4)
$\psi$	/	105.7(1)	103.4(1)	135.2(3)	136.4(4)
$\pi$	120.9(4)	123.4(3)	123.7(4)	/	123.5(3)
$\rho$	124.4(4)	120.7(3)	120.9(3)	/	118.5(4)
$\sigma$	120.9(4)	123.3(2)	122.9(3)	/	/
$\tau$	124.2(3)	121.9(2)	121.8(3)	/	/
$\Delta^b$	/	28.5	30.1	0.2	12.0
$\Lambda_1^c$	1.7	27.0	26.5	/	/
$\Lambda_2$	3.1	26.5	26.2	/	/

<sup>a</sup>  $\kappa = \angle \text{N2-Ge-C9}$ ;  $\varphi \text{ N2-Ge-C10} = 115.6(2)$ ;  $\lambda = \angle \text{N1-Ge-C9}$ ;  $\varphi \text{ N1-Ge-C10} = 115.7(1)$ ;  $\varphi \text{ C9-Ge-C10} = 113.4(2)$ . – <sup>b</sup> Der Winkel  $\Delta$  beschreibt die Neigung der Ebenen durch N1–B1–E und N1–B2–E (**6**, **7**) bzw. der Ebenen durch B–N1–E und B–N2–E (**12**, **14b**) gegeneinander. – <sup>c</sup> Der Winkel  $\Lambda$  beschreibt den Winkel zwischen den Bindungsebenen um das exocyclische N- und das zugehörige B-Atom.



$\pi$ -Bindung gestattet; demgemäß haben die beiden BN-Ringbindungen dieser Vergleichsverbindung auffallend unterschiedliche Längen<sup>3</sup>.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WP80 SY (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si) bzw. WH 270 (<sup>13</sup>C) und Jeol JNM-PS-100 (<sup>11</sup>B); in CDCl<sub>3</sub>. – CHN-Analysen: Carlo Erba-Elemental-Analyser 1106. – Röntgenstrukturanalysen: Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer, NOVA-3/12-Rechner von Data General (Programm: SHELXTL<sup>21</sup>).

*tert*-Butylbis[chlor(diisopropylamino)boryl]amin (**2a**), [Brom(diisopropylamino)boryl](brommethylboryl)-*tert*-butylamin (**2b**), *tert*-Butyl[chlor(diisopropylamino)boryl](chlordimethylsilyl)amin (**2c**), *tert*-Butyl[chlor(diisopropylamino)boryl](chlorethylmethylsilyl)amin (**2d**), *tert*-Butyl[chlor(diisopropylamino)boryl](dichlorphosphino)amin (**2e**), [Brom(diisopropylamino)boryl]-*tert*-butyl(dibromphosphino)amin (**2f**), *tert*-Butyl[chlor(diisopropylamino)boryl](chlormethylphosphino)amin (**2g**), *tert*-Butyl[chlor(diisopropylamino)arsino][chlor(diisopropylamino)boryl]amin (**2h**), [Brom(diisopropylamino)boryl](brommethylarsino)-*tert*-butylamin (**2i**), [Bis(diisopropylamino)boryl]-*tert*-butyl(dibromarsino)amin (**2j**), [Bis(diisopropylamino)boryl]-*tert*-butyl(dimethylarsino)amin (**2k**), *tert*-Butyl[chlor(diisopropylamino)boryl][chlor(diisopropylamino)phosphino]amin (**2l**), [Brom(diisopropylamino)boryl][brom(diisopropylamino)phosphino]-*tert*-butylamin (**2m**), Brom{[brom(diisopropylamino)boryl]-*tert*-butylamino}[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**2n**), {*tert*-Butyl[chlor(diethylamino)boryl]amino}[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2o**), [*tert*-Butyl(chlorethylboryl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2p**), [*tert*-Butyl(chlorisobutylboryl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2q**), [*tert*-Butyl(trichlorsilyl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2r**), [*tert*-Butyl(chlordimethylsilyl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2s**), [*tert*-Butyl(trichlorgermyl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2t**), [*tert*-Butyl(trichlorstannyl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2u**), [*tert*-Butyl(chlordimethylstannyl)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2v**), [*tert*-Butyl(dichlorstibino)amino][*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**2w**): Die bei der Darstellung von **2a**–**w** nach Gl. (3)–(5), (8) eingesetzten Mengen gehen aus Tab. 8 hervor. Das Edukt **1a** wurde dabei nicht isoliert; vielmehr beziehen sich die hierfür angegebenen Mengen auf das Vorprodukt Me<sub>2</sub>Si(tBu)N–B(F)–NiPr<sub>2</sub>, aus dem **1a** durch Thermolyse entsteht<sup>7</sup>; das stabilere Edukt **1b**<sup>5</sup> konnte vor dem Einsatz gewogen werden. Die Edukte vom Typ AC<sub>2</sub> waren entweder Handelsprodukte oder konnten aufgrund von Vorschriften der Handbuchliteratur leicht hergestellt werden oder wurden nach Angaben der Originalliteratur dargestellt, letzteres im Falle von MeBBR<sub>2</sub><sup>22</sup>, Me<sub>2</sub>NBBR<sub>2</sub><sup>23</sup>, Et<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub><sup>24</sup>, iPr<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub><sup>25</sup>. Die Iminoborane **1a**, **b** bzw. die Edukte **2e**, **f** [Gl. (5)] wurden ihrer Menge gemäß in 5–30 ml Hexan, im Falle von **2n**–**q**, **w** in Pentan, gelöst; zur Darstellung von **2c**, **d** wurde **1a** jedoch bei –20°C in der halben Menge der eingesetzten Komponenten Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> bzw. EtMeSiCl<sub>2</sub> gelöst, und bei der Überführung von **2j** in **2k** nach der Grignard-Methode dienten 20 ml Diethylether als Lösungsmittel von **2j**, wobei dieser Lösung ein Überschuß an Mg-Spänen zugesetzt war. Die zweite Edukt-Komponente AC<sub>2</sub> war ebenfalls in 5–20 ml Hexan oder Pentan gelöst; die Edukte Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und EtMeSiCl<sub>2</sub> wurden jedoch lösungsmittelfrei, und das zur Darstellung von **2k** nötige MeI wurde in 5 ml Ether eingesetzt; das zur Darstellung von **2l**, **m** dienende Amin iPr<sub>2</sub>NH wurde in 10–20 ml Ether mit der gleichen Menge Lithiumbutanid in Hexan versetzt und dann mit **2e**, **f** umgesetzt. Im allgemeinen wurde das

2. Edukt zum 1. Edukt gegeben; zur Darstellung von **2b–f, s, v, w** wurde umgekehrt verfahren. Die Temperaturen beider Edukt-Lösungen bei der Zusammengabe gehen aus Tab. 8 hervor. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. gebracht, vom Lösungsmittel befreit und dann entweder einer Destillation unterzogen oder der Rückstand aus Hexan umkristallisiert, und zwar meist bei  $-70^{\circ}\text{C}$ , im Falle von **2u** bei  $-15$  und von **2a, n** bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Bei der Herstellung von **2b, i–m, v** muß die Reaktionslösung im Zuge der Aufarbeitung von festen Stoffen filtriert werden. Im Falle von **2j, m** verläuft die Umsetzung nur vollständig, wenn die Reaktionslösung 12 bzw. 2 h bei Raumtemp., im Falle von **2k, l** 2 h unter Rückfluß gerührt wird. Bei der Darstellung von **2w** darf eine Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten werden; bei  $0^{\circ}\text{C}$  muß vom überschüssigen  $\text{SbCl}_3$  filtriert werden; das Produkt kristallisiert bei  $-70^{\circ}\text{C}$  aus Pentan. – Zur Charakterisierung der Produkte dienten die NMR-Spektren (Tab. 1) und (soweit durchführbar) die CHN-Elementaranalysen (Tab. 8).

*1-tert-Butyl-2,3-bis(diisopropylamino)-1,2,3-azadiboriridin (3)*: 1.7 g (4.7 mmol) **2a** und 6.0 g Na/K-Legierung (1:1) werden 17 h in 50 ml Hexan unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, entfernt die flüchtigen Anteile i. Vak. und erhält aus Hexan 1.0 g (73%) **3**, Schmp.  $101-103^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_3$  (293.1) Ber. C 65.57 H 12.72 N 14.34  
Gef. C 65.61 H 12.99 N 14.48

*1-tert-Butyl-3-(diisopropylamino)-2,2-dimethyl-1,2,3-azasilaboriridin (4a)*: 3.0 g (9.6 mmol) **2c** und 6.0 g Na/K-Legierung (1:1) werden 12 h in 80 ml Hexan unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden bei  $50^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr 0.70 g (30%) **4a**, Schmp.  $68-69^{\circ}\text{C}$ , durch Sublimation erhalten. Der Sublimationsrückstand enthält neben **2c** das Cyclodimere von **1a**<sup>7</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{Si}$  (240.3) Ber. C 59.99 H 12.17 N 11.66  
Gef. C 60.03 H 12.05 N 11.93

Tab. 7. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3, 6, 7, 12, 14b**

	3	6	7	12	14b
Raumgruppe (Nr. in int. Tab.)	$P2_1/n(14)$	$P2_1/c(14)$	$P2_1/c(14)$	$P\bar{1}(2)$	$P2_1/n(14)$
a (pm)	1509.7(3)	986.6(2)	989.0(2)	825.2(2)	1016.7(3)
b (pm)	941.1(3)	1860.2(4)	1862.0(4)	891.9(3)	1003.0(3)
c (pm)	1579.2(4)	1399.3(3)	1407.8(3)	1143.8(4)	1970.6(5)
$\alpha$ (°)	90	90	90	72.44(3)	90
$\beta$ (°)	116.50(2)	91.44(2)	90.77(2)	73.28(2)	101.65(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90	74.70(2)	90
V (nm <sup>3</sup> )	2.0088(7)	2.5675(9)	2.5552(8)	0.7541(4)	1.9681(10)
Z	4	4	4	2	4
Dichte $\rho_{\text{max}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.9725	1.0380	1.1452	1.2824	1.2271
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0.54·0.48·0.37	0.31·0.27·0.19	0.38·0.33·0.25	0.36·0.25·0.21	0.35·0.29·0.26
Meßtemperatur (K)	120	Raumtemp.	Raumtemp.	170	Raumtemp.
Absorptions-Koeff. $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.52	1.14	13.17	22.97	18.54
Absorptions-Korr. (empirisch)	nein	nein	ja	nein	nein
Unabhäng. Reflexe ( $2\theta_{\text{max}}$ )	1865(40°)	4496(40°)	4548(50°)	3452(45°)	2305(45°)
Beob. Reflexe (0) [ $F_o \geq 0 \cdot \sigma(F)$ ]	1634(3.5)	3113(3.5)	3429(3.5)	3107(4.5)	1937(3.5)
g in $\text{W}^{-2} = \sigma(F_o)^2 + gF_o^2$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-3}$	$4.05 \cdot 10^{-3}$
R-Wert	0.090	0.064	0.048	0.053	0.057
R <sub>w</sub> -Wert	0.108	0.065	0.048	0.053	0.060
Max. Restelektr. dichte (e/nm <sup>3</sup> )	410	280	570	2440	710

Tab. 8. Darstellung der Diaminohalogenborane **2a–w**: Reaktionsgleichung (Rk.-Gl.), Masse (m, g), Stoffmenge (n, mmol) und Temperatur (T, °C) der eingesetzten Borane **1a, b, 2e, f, j** (1. Edukt) und der eingesetzten Verbindungen  $\text{AHal}_2$  etc. (2. Edukt); Masse (m, g), Ausb. (%), bez. auf Iminoboran, Aggregatzustand (AZ; s = solidus, l = liquidus), Phasenumwandlungspunkt (PUP), und zwar entweder Schmelzpunkt (bei **2k, n, w**: Zers.-P.) oder Siedepunkt bei 0.005 Torr (**2o–s**: Zersetzung vor Erreichen des Sdp.; die Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukt) der Produkte **2a–w**

Rk.-Gl.	1. Edukt	T	2. Edukt	T	Produkt	AZ	PUP	C Ber.	Gef.	H Ber.	Gef.	N Ber.	Gef.				
	m	n	m	n	m	%											
<b>2a</b>	(3)	4.2	15.3	-78	2.8	15.4	20	4.1	74	s	104-6	52.80	52.24	10.25	10.40	11.54	11.41
<b>b</b>	(3)	5.5	20.1	-20	3.9	21.0	-40	4.6	62	s	68-9	35.92	36.01	7.13	7.25	7.62	7.83
<b>c</b>	(3)	6.9	25.2	-20	28.0	217	60	5.6	71	l	59	46.32	46.51	9.39	9.36	9.00	9.25
<b>d</b>	(3)	5.5	20.1	-20	18.8	131	70	4.5	69	l	67	48.01	48.54	9.61	9.66	8.61	8.68
<b>e</b>	(3)	6.0	21.9	-20	3.2	23.3	0	4.9	70	l	83	37.60	38.15	7.26	7.52	8.77	8.71
<b>f</b>	(3)	9.2	33.5	-20	9.1	33.6	0	10.8	71	s	63-4	26.53	26.81	5.12	5.29	6.19	6.11
<b>g</b>	(3)	8.0	29.2	-78	4.1	35.1	20	5.1	58	l	78	44.18	44.66	8.76	8.74	9.37	9.44
<b>h</b>	(3)	6.0	21.9	-78	5.4	22.0	20	6.8	73	s	79-80	44.89	44.86	8.71	8.97	9.81	9.86
<b>i</b>	(3)	5.5	20.1	-78	5.2	20.8	20	6.1	70	s	58-9	30.59	30.59	6.07	6.05	6.49	6.21
<b>j</b>	(4a)	4.1	14.9	-78	5.0	14.5	20	3.2	42	s	128-9	37.17	37.55	7.21	7.44	8.13	8.09
<b>k</b>	(4b)	1.6	3.1	20	1.2	8.5	20	1.0	83	s	140, Z	55.82		11.19		10.85	
<b>l</b>	(5)	2.5	7.8	0	0.9	8.9	20	4.0	47	s	121-2	50.02	50.68	9.71	9.93	10.94	10.70
<b>m</b>	(5)	9.0	19.9	0	2.1	20.8	20	5.2	55	s	135-6	40.62	41.05	7.88	8.06	8.88	8.32
<b>n</b>	(8)	4.4	19.4	-78	4.2	19.6	20	6.1	70	s	50, Z	35.41	35.49	7.54	7.92	9.53	9.58
<b>o</b>	(8)	6.1	27.0	-78	4.2	27.3	20	10.2	99	l	Z	47.40		9.81		11.06	
<b>p</b>	(8)	9.9	43.8	-78	4.9	44.2	20	13.4	91	l	Z	46.33		9.57		8.31	
<b>q</b>	(8)	6.4	28.3	-78	4.9	28.8	20	9.8	95	l	Z	49.35		9.94		7.67	
<b>r</b>	(8)	3.4	15.2	0	3.1	18.2	20	5.9	99	l	Z	33.35	33.67	6.87	6.88	7.07	6.93
<b>s</b>	(8)	2.2	9.7	20	6.0	46.5	60	3.4	99	l	Z	43.95	43.43	9.36	9.51	7.88	7.55
<b>t</b>	(8)	3.4	15.0	0	3.9	18.2	20	5.1	77	s	34-5	29.98	30.32	6.18	6.31	6.36	6.43
<b>u</b>	(8)	3.4	15.0	0	4.3	16.5	20	5.7	78	s	102-3	27.14	27.32	5.59	5.60	5.76	5.26
<b>v</b>	(8)	1.3	5.7	20	1.3	5.9	20	1.8	71	s	28-9	35.02	35.24	7.46	7.68	6.28	5.92
<b>w</b>	(8)	0.8	3.5	20	0.9	3.9	0	1.1	69	s	20, Z	29.08		5.99		6.17	

*1-tert-Butyl-3-(diisopropylamino)-2-ethyl-2-methyl-1,2,3-azasilaboriridin (4b)*: 1.2 g (3.7 mmol) **2d** und 6.0 g Na/K-Legierung (1:1) werden 4 h in 50 ml Hexan unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt i. Vak. in eine gekühlte Vorlage kondensiert. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  kristallisieren aus Hexan 0.30 g (32%) **4b**, eine bei Raumtemp. farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{Si}$  (254.3) Ber. C 61.40 H 12.29 N 11.02  
Gef. C 61.16 H 12.24 N 11.09

*1-tert-Butyl-2,3-bis(diisopropylamino)-1,2,3-azaphosphoriridin (5)*: 4.5 g (9.5 mmol) **2m** und 0.20 g (28.8 mmol) Li-Pulver werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  3 h in 20 ml THF gerührt. Anschließend engt man bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 20 ml Hexan auf und filtriert die unlöslichen Bestandteile ab. Aus dem Filtrat erhält man bei Sdp.  $73^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr 1.6 g (54%) **5**, Schmp.  $31-32^{\circ}\text{C}$  (aus Ether bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{BN}_3\text{P}$  (313.3) Ber. C 61.34 H 11.90 N 13.41  
Gef. C 61.47 H 12.20 N 13.46

*1-tert-Butyl-2,4-bis(diisopropylamino)-3-phenyl-1,3,2,4-azaphosphadiboretidin (6)*: 0.73 g (6.6 mmol) Phenylphosphan führt man mit 8.5 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan in Dilithiophenylphosphan über und gibt zu dieser Suspension bei  $0^{\circ}\text{C}$  1.5 g (4.1 mmol) **2a** in 20 ml Hexan. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wird filtriert und i. Vak. zur Trockene gebracht. Aus Ether kristallisieren 1.2 g (73%) **6**, Schmp.  $140^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$  (401.2) Ber. C 65.86 H 10.55 N 10.47  
Gef. C 65.60 H 10.72 N 10.12

*1-tert-Butyl-2,4-bis(diisopropylamino)-3-phenyl-1,3,2,4-azaarsadiboretidin (7)*: Zu 1.0 g (6.0 mmol) Dilithiophenylarsan<sup>26</sup> in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  1.5 g (4.1 mmol) **2a** in 20 ml THF. Man rührt 4 d bei Raumtemp., engt die dunkelrote Lösung i. Vak. zur Trockene ein, nimmt in 20 ml Hexan auf, filtriert, engt erneut ein und sublimiert aus dem erhaltenen dunklen Öl bei  $140^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr 0.70 g (38%) farbloses **7**, Schmp.  $155^{\circ}\text{C}$  (aus Hexan).

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{AsB}_2\text{N}_3$  (445.1) Ber. C 59.36 H 9.51 N 9.44  
Gef. C 59.24 H 9.76 N 8.98

*1-tert-Butyl-4-(diisopropylamino)-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,3,2,4-azaphosphasiloboretidin (8)*: 0.54 g (4.9 mmol) Phenylphosphan führt man mit 6.4 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Dilithiophenylphosphan über, löst in 30 ml THF und gibt bei  $0^{\circ}\text{C}$  1.0 g (3.2 mmol) **2c** in 20 ml THF zu. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen, und die bei  $-70^{\circ}\text{C}$  unlöslichen Anteile werden abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.90 g (81%) NMR-spektrometrisch reines Produkt als farblose, übel riechende Flüssigkeit.

*1-tert-Butyl-4-(diisopropylamino)-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,3,2,4-azaarsasiloboretidin (9)*: Zu 1.0 g (6.0 mmol) Dilithiophenylarsan in 30 ml THF gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  1.0 g (3.2 mmol) **2c** in 10 ml THF. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. engt man zur Trockene ein, nimmt in 20 ml Hexan auf, filtriert und engt erneut ein, bis ein rotbraunes Öl anfällt. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  scheiden sich aus Hexan 0.90 g (72%) rotbraunes Produkt ab, Schmp.  $56-58^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{AsBN}_2\text{Si}$  (392.3) Ber. C 55.11 H 8.74 N 7.14  
Gef. C 55.19 H 8.92 N 7.15

*2-Brom-1,3-di-tert-butyl-4-(dimethylamino)-1,3,2,4-diazadiboretidin (10a)*: 6.9 g (13.6 mmol) **2n** werden 18 h bei Raumtemp. in 10 ml Chloroform gerührt. Bei Sdp.  $44^{\circ}\text{C}/0.002$  Torr erhält man 2.7 g (69%) **10a**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{BrN}_3$  (287.9) Ber. C 41.73 H 8.40 N 14.60  
Gef. C 41.82 H 8.72 N 14.44

*1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-(diethylamino)-1,3,2,4-diazadiboretidin (10b)*: Nach 7 d Rühren von 8.5 g (22.4 mmol) **2o** in 15 ml Chloroform bei Raumtemp. lassen sich 3.1 g (51%) **10b** bei Sdp.  $65^{\circ}\text{C}/0.002$  Torr destillieren.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{ClN}_3$  (271.4) Ber. C 53.10 H 10.40 N 15.48  
Gef. C 52.38 H 10.76 N 14.87

*1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-ethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (10c) und 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-2,4-dichlor-6,8-diethyloctahydro-1,3,5,7,2,4,6,8-tetraazatetraborocin (15)*: 4.3 g (12.7 mmol) **2p** werden in 10 ml Chloroform gelöst. In dieser Lösung findet man NMR-Signale, die wir dem Produkt **10c** zuordnen (Tab. 4). Nach 24 h Rühren, Entfernen aller flüchtigen Anteile und zweimaligem Umkristallisieren des nichtflüchtigen Anteils isoliert man 1.3 g (45%) **15**, Zers.-P.  $105^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.10-1.33$  (10H, 2 Et), 1.40 (s, 9H, tBu), 1.44 (s, 9H, tBu), 1.47 (s, 18H, 2 tBu). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 32.9, 41.6$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{B}_4\text{Cl}_2\text{N}_4$  (456.8) Ber. C 52.59 H 10.15 N 12.27  
Gef. C 51.56 H 10.23 N 11.98

*1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-isobutyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (10d)*: Nach 100 min Rühren von 7.3 g (20.0 mmol) **2q** in 15 ml Chloroform bei Raumtemp. erbringt die destillative Aufarbeitung bei Sdp.  $50^{\circ}\text{C}/0.002$  Torr 3.4 g (60%) **10d**.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{ClN}_2$  (256.4) Ber. C 56.21 H 10.61 N 10.92  
Gef. C 55.33 H 10.92 N 10.64

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(dimethylamino)-1,3,2,4-diazadiboretidin (10e)*: Zu einer Lösung von 2.6 g (9.0 mmol) **10a** in 10 ml Chloroform gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 1.1 g (69.4 mmol) Dimethyl(trimethylsilyl)amin<sup>27</sup> in 5 ml Chloroform. Man bringt die Lösung auf Raumtemp., entfernt alles Flüchtige i. Vak. und erhält nach zweimaligem Kristallisieren aus Pentan 1.5 g (66%) **10e**, Schmp.  $97^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_4$  (252.0) Ber. C 57.19 H 12.00 N 22.23  
Gef. C 56.57 H 12.29 N 22.50

*1,3-Di-tert-butyl-4-(dimethylamino)-2-isobutyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (10f)*: 2.2 g (8.6 mmol) **10d** und 1.0 g (8.6 mmol) Dimethyl(trimethylsilyl)amin werden in 15 ml Chloroform 3 d unter Rückfluß erhitzt. Bei Sdp.  $71^{\circ}\text{C}/0.002$  Torr gewinnt man 1.1 g (48%) **10f**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}_3$  (265.1) Ber. C 63.44 H 12.55 N 15.85  
Gef. C 62.23 H 13.17 N 15.06

*1,3-Di-tert-butyl-2,2,4-trichlor-1,3,2,4-diazasiloboretidin (11a)*: 3.0 g (7.6 mmol) **2r** werden 3 d in 10 ml Chloroform unter Rückfluß erhitzt. Bei Sdp.  $26^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr gehen 1.1 g (50%) **11a** über, Schmp.  $30^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{Si}$  (287.5) Ber. C 33.42 H 6.31 N 9.74  
Gef. C 33.60 H 6.92 N 9.71

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazasiloboretidin (11b)*: Ebenso erhält man aus 2.5 g (7.0 mmol) **2s** nach 3 h Erhitzen bei Sdp.  $54^{\circ}\text{C}/5$  Torr 1.4 g (81%) **11b**, Schmp.  $28^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BClN}_2\text{Si}$  (246.7) Ber. C 48.69 H 9.81 N 11.36  
Gef. C 48.35 H 9.89 N 11.31

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazagermaboretidin (12)*: 2.2 g (9.7 mmol) **1b** in 10 ml Chloroform werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 1.7 g (9.8 mmol) Dichlordimethylgerman in 5 ml Chloroform versetzt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. und Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. erhält man 2.2 g (78%) **12**, Schmp.  $47^{\circ}\text{C}$  (aus Ether bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BClGeN}_2$  (291.2) Ber. C 41.25 H 8.31 N 9.62  
Gef. C 41.63 H 8.56 N 9.87

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13a)*: Aus 27.2 g (0.120 mol) **1b** und 17.9 g (0.130 mol) Phosphortrichlorid

in 70 ml Chloroform erhält man nach 12 h Rühren durch Destillation bei Sdp. 26°C/0.005 Torr 21.1 g (68%) **13a**.

$C_8H_{18}BCl_2N_2P$  (254.9) Ber. C 37.69 H 7.12 N 10.99  
Gef. C 37.10 H 7.06 N 10.55

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-(diethylamino)-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13b)*: Ebenso gewinnt man aus 2.7 g (11.9 mmol) **1b** und 2.1 g (12.1 mmol) Dichlor(diethylamino)phosphan<sup>28</sup> in 15 ml Chloroform nach Destillation bei Sdp. 54°C/0.005 Torr 2.5 g (72%) **13b**.

$C_{12}H_{28}BClN_3P$  (291.6) Ber. C 49.43 H 9.68 N 14.41  
Gef. C 49.47 H 10.04 N 14.10

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-ethyl-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13c)*: Ebenso gelangt man von 2.7 g (11.9 mmol) **1b** und 1.6 g (12.2 mmol) Dichlorethylphosphan<sup>28</sup> bei Sdp. 34°C/0.005 Torr zu 1.5 g (51%) **13c**.

$C_{10}H_{23}BClN_2P$  (248.5) Ber. C 48.32 H 9.33 N 11.27  
Gef. C 48.45 H 9.67 N 11.15

*1,2,3-Tri-tert-butyl-4-chlor-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13d)*: 4.1 g (18.1 mmol) **1b** in 15 ml Toluol gibt man bei 100°C zu 6.4 g (40.3 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan<sup>29</sup>. Nach 2 d Erhitzen unter Rückfluß gewinnt man durch mehrmalige fraktionierte Destillation bei Sdp. 43°C/0.005 Torr 1.0 g (20%) **13d**.

$C_{12}H_{27}BClN_2P$  (276.6) Ber. C 52.11 H 9.84 N 10.13  
Gef. C 51.80 H 9.94 N 9.88

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-phenyl-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13e)*: Von 2.7 g (11.9 mmol) **1b** und 2.2 g (12.3 mmol) Dichlorphenylphosphan<sup>28</sup> in 15 ml Chloroform ausgehend erhält man nach 15 h Rühren bei Raumtemp. durch Destillation bei Sdp. 57°C/0.005 Torr 2.2 g (62%) **13e**.

$C_{14}H_{23}BClN_2P$  (296.6) Ber. C 56.70 H 7.82 N 9.45  
Gef. C 56.46 H 8.04 N 9.05

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-isopropyl-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13f)*: Eine aus 2.4 g (19.5 mmol) 2-Brompropan und 1.1 g (45.2 mmol) Mg-Spänen in 10 ml Ether bereitete und filtrierte Grignard-Lösung gibt man zu 2.6 g (10.2 mmol) **13a** in 10 ml Ether. Man treibt **13f** von den Magnesiumsalzen i. Vak. ab und erhält dann durch Destillation bei 45°C/0.005 Torr 1.4 g (52%) Produkt.

$C_{11}H_{25}BClN_2P$  (262.6) Ber. C 50.32 H 9.60 N 10.67  
Gef. C 50.57 H 9.88 N 10.46

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13g)*: Zu 2.6 g (10.2 mmol) **13a** und einem Überschuß an Mg in 20 ml Ether gibt man 3.8 g (26.8 mmol) Iodmethan in 5 ml Ether. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Produkt i. Vak. abgetrennt und dann bei 81°C/11 Torr destilliert: 1.0 g (46%).

*2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazaphosphoboretidin (13h)*: Zu 2.5 g (9.8 mmol) **13a** in 10 ml Hexan gibt man bei 0°C 12.4 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan. Man filtriert bei Raumtemp. und destilliert bei Sdp. 63°C/0.005 Torr 2.2 g (75%) **13h**.

$C_{16}H_{36}BN_2P$  (298.3) Ber. C 64.43 H 12.17 N 9.39  
Gef. C 64.39 H 12.11 N 9.42

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14a)*: 27.2 g (0.120 mol) **1b** und 23.6 g (0.130 mol) Arsenrichlorid werden 12 h in 70 ml Chloroform bei Raumtemp. gerührt. Die destillative Aufarbeitung erbringt bei 67°C/0.005 Torr 31.2 g (87%) **14a**.

$C_8H_{18}AsBCl_2N_2$  (298.9) Ber. C 32.15 H 6.07 N 9.37  
Gef. C 32.44 H 6.33 N 8.96

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-(diisopropylamino)-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14b)*: 0.90 g (8.9 mmol) Diisopropylamin in 10 ml Ether werden durch Zugabe von 5 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan

bei 0°C lithiiert. Die erhaltene Lösung tropft man bei 0°C zu 2.4 g (8.0 mmol) **14a** in 10 ml Hexan. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen, LiCl abfiltriert und das Filtrat erneut eingengt. Aus Ether kristallisieren 2.3 g (79%) **14b**, Schmp. 99°C.

$C_{14}H_{32}AsBClN_3$  (363.6) Ber. C 46.25 H 8.87 N 11.56  
Gef. C 45.75 H 9.09 N 11.23

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-methyl-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14c)*: Bei -40°C gibt man zu 12.0 g (40.1 mmol) **14a** in 50 ml Hexan 25.1 ml 1.6 M Lithiummethanid in Diethylether. Nach Abfiltrieren von LiCl bei Raumtemp. destilliert man bei Sdp. 40°C/0.005 Torr 9.9 g (88%) **14c**.

$C_9H_{21}AsBClN_2$  (278.5) Ber. C 38.83 H 7.60 N 10.06  
Gef. C 38.98 H 8.04 N 10.07

*1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2-isopropyl-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14d)*: Zu 3.0 g (10.0 mmol) **14a** gibt man eine aus 1.6 g (13.0 mmol) 2-Brompropan und einen Überschuß an Mg in 10 ml Ether gewonnene Grignard-Lösung. Das Rohprodukt wird i. Hochvak. aus dem Salzmisch abdestilliert. Bei Sdp. 40°C/0.005 Torr erhält man 1.9 g (62%) reines **14d**.

$C_{11}H_{25}AsBClN_2$  (306.5) Ber. C 43.10 H 8.22 N 9.14  
Gef. C 42.80 H 8.59 N 9.45

*2-Butyl-1,3-di-tert-butyl-4-chlor-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14e)*: Zu 2.1 g (7.0 mmol) **14a** in 10 ml Hexan gibt man bei -10°C 4.4 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan. Nach der Abtrennung von LiCl destilliert man bei Sdp. 46°C/0.005 Torr 1.6 g (71%) **14e**.

$C_{12}H_{27}AsBClN_2$  (320.5) Ber. C 44.96 H 8.49 N 8.74  
Gef. C 45.42 H 9.03 N 8.69

*1,2,3-Tri-tert-butyl-4-chlor-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14f)*: Zur Lösung von 3.0 g (10.0 mmol) **14a** in 50 ml Hexan tropft man bei -50°C 5 ml 2.0 M Lithium-methyl-2-propanid in Hexan. Nach Abfiltrieren von LiCl erhält man bei Sdp. 50°C/0.005 Torr 2.0 g (62%) **14f** als farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit.

$C_{12}H_{27}AsBClN_2$  (320.5) Ber. C 44.96 H 8.49 N 8.74  
Gef. C 44.95 H 9.18 N 8.62

*2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14g)*: 12.5 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan werden zu 3.0 g (10.0 mmol) **14a** in 10 ml Hexan getropft. Nach Abtrennen von LiCl gehen bei Sdp. 60°C/0.005 Torr 2.4 g (70%) **14g** über.

$C_{16}H_{36}AsBN_2$  (342.2) Ber. C 56.16 H 10.60 N 8.19  
Gef. C 56.22 H 11.03 N 8.10

*4-tert-Butoxy-1,3-di-tert-butyl-2-methyl-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14h)*: Zu 1.2 g (10.7 mmol) Kalium-1,1-dimethylethoxid in 20 ml Hexan gibt man bei 0°C 2.8 g (10.1 mmol) **14c** in 10 ml Hexan. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß und Filtrieren destilliert man bei Sdp. 46°C/0.005 Torr 2.5 g (78%) **14h**.

$C_{13}H_{30}AsBN_2O$  (316.1) Ber. C 49.39 H 9.57 N 8.86  
Gef. C 49.66 H 10.02 N 8.91

*1,3-Di-tert-butyl-4-(dimethylamino)-2-methyl-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14i)*: 2.0 g (7.2 mmol) **14c** und 1.8 g (15.3 mmol) Dimethyl(trimethylsilyl)amin werden 2 d auf 140°C erhitzt. Bei Sdp. 43°C/0.005 Torr gehen 1.4 g (68%) **14i** über.

$C_{11}H_{27}AsBN_3$  (287.1) Ber. C 46.02 H 9.48 N 14.64  
Gef. C 46.13 H 9.83 N 14.42

*1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaarsaboretidin (14j)*: Zu 2.8 g (10.0 mmol) **14c** in 20 ml Ether gibt man zunächst 0.40 g (16.5 mmol) Mg-Späne und dann 1.9 g (13.4 mmol) Iodmethan in 5 ml Ether. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Rohprodukt

i. Vak. von den salzartigen Anteilen abkondensiert. Bei 78 °C/5 Torr gehen 1.5 g (58%) **14j** über.

$C_{10}H_{24}AsBN_2$  (258.0) Ber. C 46.55 H 9.37 N 10.86  
Gef. C 46.09 H 9.66 N 10.63

## CAS-Registry-Nummern

**1b**: 93109-75-2 / **2a**: 112794-85-1 / **2b**: 112794-86-2 / **2c**: 112794-87-3 / **2d**: 112794-88-4 / **2e**: 112794-89-5 / **2f**: 112794-90-8 / **2g**: 112794-91-9 / **2h**: 112794-92-0 / **2i**: 112794-93-1 / **2j**: 112794-94-2 / **2k**: 112794-95-3 / **2l**: 112794-96-4 / **2m**: 112817-48-8 / **2n**: 112794-97-5 / **2o**: 112794-98-6 / **2p**: 112794-99-7 / **2g**: 112795-00-3 / **2r**: 112795-01-4 / **2s**: 112795-02-5 / **2t**: 112795-03-6 / **2u**: 112795-04-7 / **2v**: 112795-05-8 / **2w**: 112795-06-9 / **3**: 112795-07-0 / **4a**: 112795-08-1 / **4b**: 112795-09-2 / **5**: 112795-10-5 / **6**: 112795-11-6 / **7**: 112795-12-7 / **8**: 112795-13-8 / **9**: 112795-14-9 / **10a**: 112795-15-0 / **10b**: 112795-16-1 / **10c**: 112795-17-2 / **10d**: 112795-19-4 / **10e**: 112795-20-7 / **10f**: 112795-21-8 / **11a**: 112795-22-9 / **11b**: 112795-23-0 / **12**: 112795-24-1 / **13a**: 112795-25-2 / **13b**: 112795-26-3 / **13c**: 112795-27-4 / **13d**: 112795-28-5 / **13e**: 112795-29-6 / **13f**: 112795-30-9 / **13g**: 62948-93-0 / **13h**: 112795-32-1 / **14a**: 112795-33-2 / **14b**: 112795-34-3 / **14c**: 112795-35-4 / **14d**: 112795-36-5 / **14e**: 112795-31-0 / **14f**: 112795-37-6 / **14g**: 112795-38-7 / **14h**: 112795-39-8 / **14i**: 112795-40-1 / **14j**: 112795-41-2 / **15**: 112795-18-3 /  $Me_3Si(tBu)NB(F)NiPr_2$ : 112794-84-0 /  $iPr_2NBrCl_2$ : 44873-49-6 /  $MeBBR_2$ : 17933-16-3 /  $Me_2SiCl_2$ : 75-78-5 /  $EtMeSiCl_2$ : 4525-44-4 /  $PCl_3$ : 7719-12-2 /  $PBr_3$ : 7789-60-8 /  $MePCl_2$ : 676-83-5 /  $iPr_2NAsCl_2$ : 70908-30-4 /  $MeAsBr_2$ : 676-70-0 /  $iPr_2NAsBr_2$ : 70908-31-5 /  $PhPH_2$ : 638-21-1 /  $PhAsLi_2$ : 1073-41-2 /  $Me_2NBBR_2$ : 7360-64-7 /  $Et_2NBrCl_2$ : 868-30-4 /  $EtBrCl_2$ : 1739-53-3 /  $iBuBrCl_2$ : 20610-58-6 /  $SiCl_4$ : 10026-04-7 /  $GeCl_4$ : 10038-98-9 /  $Me_2GeCl_2$ : 1529-48-2 /  $SnCl_4$ : 7646-78-8 /  $Me_2SnCl_2$ : 753-73-1 /  $Et_2NPCl_2$ : 1069-08-5 /  $EtPCl_2$ : 1498-40-4 /  $tBuPCl_2$ : 25979-07-1 /  $PhPCl_2$ : 644-97-3 /  $AsCl_3$ : 7784-34-1 /  $SbCl_3$ : 10025-91-9 /  $Me_3SiNMe_2$ : 2083-91-2

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

<sup>2)</sup> F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1533.

<sup>3)</sup> F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 32.

<sup>4)</sup> R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913.

<sup>5)</sup> P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205.

<sup>6)</sup> P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 195.

<sup>7)</sup> K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 61.

<sup>8)</sup> P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 475.

<sup>9)</sup> W. Fink, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1071.

<sup>10)</sup> E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **87** (1975) 34, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 56.

<sup>11)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1678.

<sup>12)</sup> W. Jacksties, H. Nöth, W. Storch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2030.

<sup>13)</sup> K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.

<sup>14)</sup> T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, R. Winter, *Chem. Ber.* **119** (1986) 900.

<sup>15)</sup> M. J. S. Dewar, P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2259.

<sup>16)</sup> R. H. Neilson, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 7.

<sup>17)</sup> B.-L. Li, M. A. Goodman, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1368.

<sup>18)</sup> Y. F. Beswick, P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 2639.

<sup>19)</sup> B.-L. Li, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 361.

<sup>20)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52721, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>21)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1984.

<sup>22)</sup> H. Nöth, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322** (1963) 297.

<sup>23)</sup> A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1964**, 955.

<sup>24)</sup> N. N. Greenwood, J. Walker, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 959.

<sup>25)</sup> K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **96** (1963) 2653.

<sup>26)</sup> A. Tzschach, G. Pacholke, *Chem. Ber.* **97** (1964) 419.

<sup>27)</sup> O. Mjörne, *Sven. Kem. Tidskr.* **62** (1950) 120.

<sup>28)</sup> K. Sasse in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 96ff., Thieme, Stuttgart 1963.

<sup>29)</sup> M. Field, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **14** (1973) 4.