

Ein weiterer Beitrag zur Stabilisierung der Iminoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$

Jutta Kiesgen, Jochen Münster und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen

Eingegangen am 9. Februar 1993

Key Words: Boranes, organo(organoimino)- / Diazadiboretidines / Borazines

A Further Contribution to the Stabilization of Iminoboranes $\text{RB}\equiv\text{NR}'$

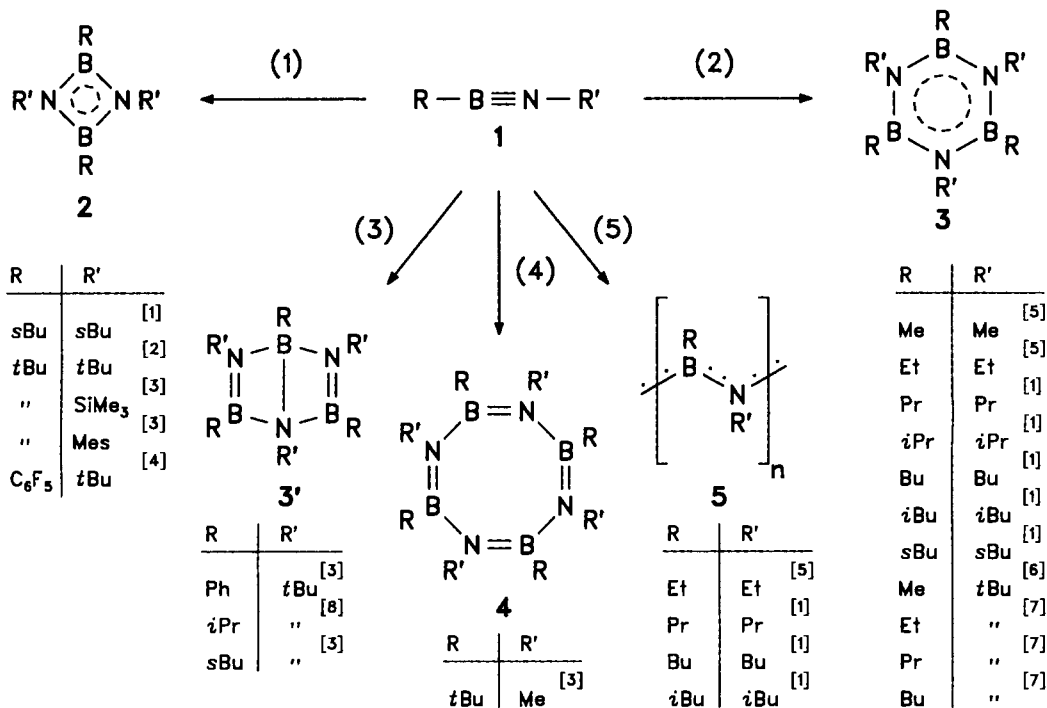
The iminoboranes $t\text{BuB}\equiv\text{NR}$ (**1a**, **b**; $\text{R} = i\text{Pr}$, Ph) and $\text{RB}\equiv\text{NR}$ (**1c**, **d**; $\text{R} = \text{Me}_3\text{CCH}_2$, Me_3SiCH_2) were prepared by gas-phase thermolysis of $\text{Cl}(t\text{Bu})\text{B}=\text{N}(\text{R})\text{SiMe}_3$ (**6a**, **b**) and R_2BN_3 (**7c**, **d**), respectively. At room temperature, the molecules **1a–c** cyclodimerize to the diazadiboretidines **2a–c**, whereas the borane **1d** cyclotrimerizes to the borazine **3d**; these stabilization

reactions are discussed in terms of the steric demand of the organic ligands. The ethylboration of **1a**, **c** with BEt_3 gives the diborylamines **8a**, **c**, the addition of $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{BCl}$ to **1a** yields the diborylamine **9d**. Benzyl azide and **1c**, **d** undergo a [3 + 2] cycloaddition with formation of the tetrazaborolidines **10c**, **d**.

Die nur bei mehr oder weniger tiefer Temperatur beständigen Organo(organoimino)borane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ stabilisieren sich thermisch durch Cyclodi-, -tri-, -tetramerisierung oder durch Polymerisation nach Gl. (1)–(5) zu den Produkten **2–5**, die mit Cyclobutadienen, Benzolen, Dewarbenzolen, Cyclooctatetraenen und Polyacetylenen isoelektronisch sind. Wie die Produktbildung von der Größe der Liganden R , R' abhängt, läßt sich grob verallgemeinern: α -Unverzweigte Alkylgruppen R , R' führen zu einem Gemisch von **3** und **5**, ein mittlerer Raumananspruch von R , R' läßt ausschließlich Borazine **3** entstehen, sehr sperrige Liganden R , R' ergeben die Vierringe **2**, und ein Raumananspruch, der nur wenig geringer ist als der sehr sperriger Liganden, markiert

den Grenzfall der Dewarborazine **3'** als den Stabilisierungsprodukten.

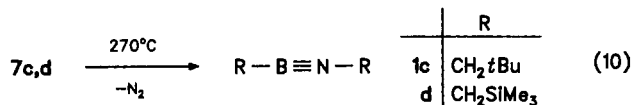
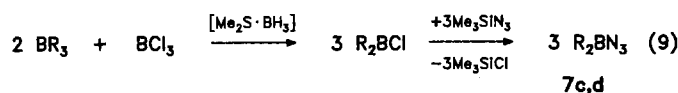
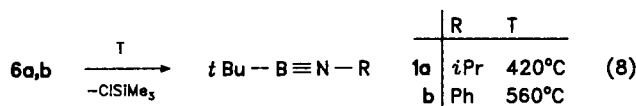
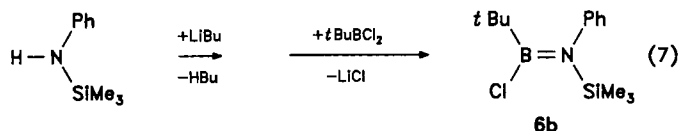
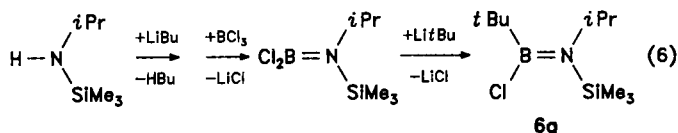
In der vorliegenden Arbeit gehen wir der Frage nach, wie sich die Iminoborane $t\text{BuB}\equiv\text{NiPr}$ (**1a**) und $t\text{BuB}\equiv\text{NPh}$ (**1b**) mit β -gebundener $t\text{Bu}$ -Gruppe stabilisieren, deren Isomere $i\text{PrB}\equiv\text{NtBu}$ bzw. $\text{PhB}\equiv\text{NtBu}$ bei Raumtemperatur nach Gl. (3) in Dewarborazine vom Typ **3'** übergehen. Weiterhin prüfen wir die Frage, ob die α -Unverzweigkeit der Alkylgruppe R eine hinreichende Voraussetzung für die Bildung Polymerer **5** aus $\text{RB}\equiv\text{NR}$ sei, indem wir die β -Verzweigung von R über die bekannten Liganden CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, CH_2CHMe_2 hinaus fortsetzen und das (Neopentylimino)boran $\text{Me}_3\text{CCH}_2-\text{B}\equiv\text{N}-\text{CH}_2\text{CMe}_3$ (**1c**) und in demselben



Zusammenhang auch das Boran $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-B}\equiv\text{N-CH}_2\text{-SiMe}_3$ (**1d**) untersuchen.

Ergebnisse

Die Iminoborane $t\text{BuB}\equiv\text{NR}$ (**1a, b**) gewinnt man durch Gasphasenthermolysen der entsprechenden Aminoborane **6a, b** nach Gl. (8) und die Iminoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}$ (**1c, d**) durch Gasphasenthermolysen der entsprechenden Azidoborane **7c, d** nach Gl. (10)⁹⁾. Zu den in der Literatur nicht beschriebenen Ausgangsstoffen gelangt man dabei auf gewohnten Pfaden gemäß Gl. (6), (7) bzw. (9).



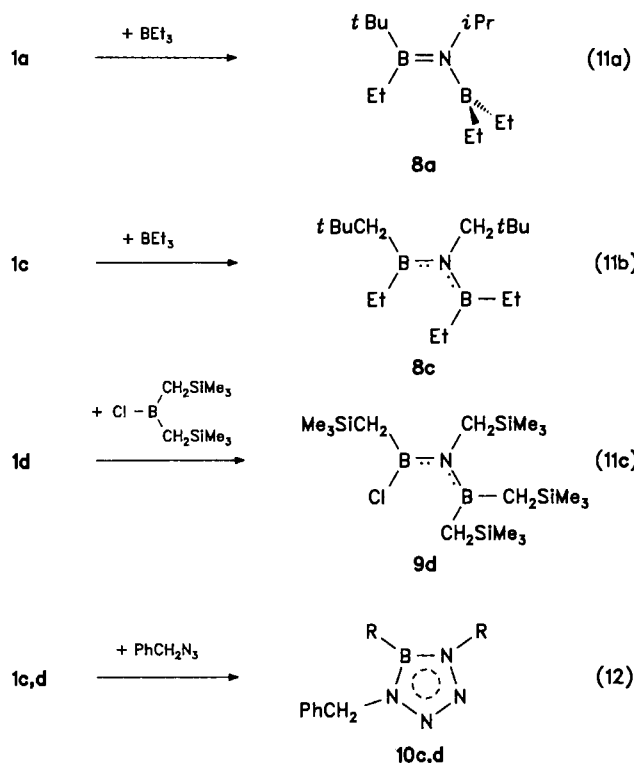
Die hochreaktiven Iminoborane **1a, b** werden bei -196°C in einer Kühlfalle, die mit Pentan beschickt ist, kondensiert, so daß bei -78°C eine Lösung von **1a, b** in Pentan erhalten wird. Während der Aufnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums oligomerisieren **1a** und **1b** bei -78°C langsam. Die ^{11}B -NMR-Signale liegen für **1a** mit $\delta = 3.4$ in einem für Organo(organoimino)boran typischen Bereich und für **1b** mit $\delta = 11.8$ bei einem tieffeldverschobenen Wert, wie ihn N -gebundene aromatische Reste offenbar verursachen ($t\text{BuB}\equiv\text{NMe}$: $\delta = 14.6$ ¹³⁾). IR-Spektren von **1a, b** kann man gewinnen, wenn man diese Iminoborane in kurzem Abstand vom Thermolyserohr in eine Tieftemperaturkühlzelle bringt und auf einem CsI-Fenster bei -196°C kondensiert. Die gefundenen, für die ^{11}B -N- und ^{10}B -N-Dreifachbindung typischen Valenzschwingungen liegen bei 2020 bzw. 2070 cm^{-1} (**1a**) und 2011 bzw. 2056 cm^{-1} (**1b**). – Von den etwas weniger reaktiven Iminoboranen **1c, d** können bei -60°C neben den ^{11}B - auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale vermessen werden, wobei allerdings auch die Bildung Oligomerer bemerkt wird. Die ^{11}B -NMR-Signale entsprechen bei $\delta = 6.1$ (**1c**, in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) und bei 3.6 (**1d**, in Hexan)

der Erwartung¹²⁾, ebenso die BN-Valenzschwingungsbanden (in CCl_4) bei 2022 bzw. 2074 cm^{-1} (**1c**) und 2008 bzw. 2058 cm^{-1} (**1d**).

Bringt man Lösungen von **1a–d** auf Raumtemperatur, so stabilisieren sich **1a–c** durch Cyclodimerisierung gemäß Gl. (1) zu **2a–c** und **1d** durch Cyclootrimerisierung gemäß Gl. (2) zu **3d**. Die Tendenz von **1a, b**, Vierringe zu bilden, steht damit im Gegensatz zur erwähnten Dewarborazin-Bildung der zu **1a, b** isomeren Iminoborane $i\text{PrB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ bzw. $\text{PhB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$. Die doppelte β -Verzweigung hindert das Iminoboran **1c** nicht nur, Polymere **5c**, sondern auch Trimere **3c** zu bilden. Der Ligand Me_3SiCH_2 , indes, der weniger sperrig ist als Me_3CCH_2 , erlaubt die Bildung des Trimeren **3d**. – Die Ringgröße der vier Produkte läßt sich anhand charakteristischer ^{11}B -NMR-Verschiebungen sowie der Massenspektren belegen. So findet man für das auch auf anderem Wege herstellbare **2a**¹⁰⁾ den Wert $\delta = 45.8$ (das bekannte Dewarborazin **3a'** gleicher Zusammensetzung führt bei 20°C zu einem Signalmittelwert von $\delta = 29.9$ ¹⁰⁾), für **2b** $\delta = 44.6$ (das bekannte Borazin **3b** mit denselben Liganden ergibt $\delta = 40.5$ ¹⁰⁾) und für **2c** $\delta = 44.6$; für **3d** stellt das Signal $\delta = 35.5$ einen für Borazine typischen Wert dar. Die massenhöchsten Peaks im Massenspektrum sind die von **2a**¹⁰⁾, **2b** [$m/z = 318$ (M^+ , 100%)], **2c** [$m/z = 334$ (M^+ , 18%), 277 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, 100%)] und **3d** [$m/z = 597$ (M^+ , 60%), 524 ($\text{M} - \text{SiMe}_3$, 100%)].

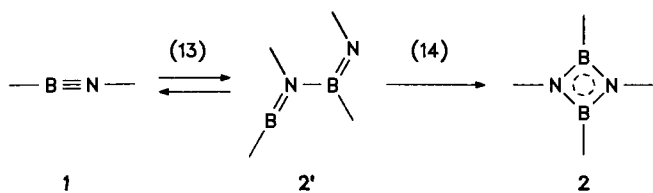
Das Iminoboran **1b** ist so reaktiv, daß alle Abfangreaktionen, die zu einheitlichen Produkten führen sollten, bisher mißlingen. Die Iminoborane **1a, c** konnten wir mit BEt_3 nach Gl. (11a) bzw. (11b) zu den Diborylaminen **8a, c** ethyloborieren. Für das Produkt **8a** nehmen wir eine Konfiguration mit C_s -Symmetrie so an, daß die Borylgruppe $\text{B}(\text{Et})t\text{Bu}$ in der Spiegelebene und die Borylgruppe BEt_2 senkrecht zu ihr steht; dabei kann die eine mit dem N-Atom eine Doppelbindung bilden, die andere nicht. Wir schließen dies aus dem Vorliegen zweier ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 43.4$ und 75.4 (das hochfeldverschobene erstere markiert das π -gebundene B-Atom), aus der Äquivalenz beider Me-Gruppen von $i\text{Pr}$ im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum und dem Auffinden von nur zwei Sorten von Et-Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum; würden die Borylgruppen ihre Bindungsbeziehung zum N-Atom tauschen, so läge C_1 -Symmetrie vor und die Äquivalenzen von $\text{Me}(i\text{Pr})$ und $\text{Et}(\text{BEt}_2)$ verschwinden. Eine ähnliche Konfiguration hatten wir beim Ethyloborierungsprodukt von $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ gefunden, nur daß dort die BEt_2 -Gruppe die π -Bindung mit dem N-Atom eingeht¹²⁾. Im Diborylamin **8c** spricht das Vorliegen eines einzigen ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta = 60$ und nur zweier Sorten von Et- und $t\text{BuCH}_2$ -Gruppen für ein Molekül mit einem über drei Zentren delokalisierten π -Elektronenpaar und freier Drehbarkeit der Borylgruppen bei Raumtemperatur im Hinblick auf die NMR-Zeitskala. – Ein Abfangen von **1d** ist mit dem Boran $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{BCl}$ nach Gl. (11c) gelungen. Ob sich das Diborylamin **9d** durch Chloro- oder durch Alkyloborierung gebildet hat, ist dem Produkt nicht anzusehen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen drei Sorten von Liganden CH_2SiMe_3 aus, was für eine freie Drehbarkeit beider Borylgruppen spricht. – Die [2 + 3]-Cycloaddukte **10c, d** kon-

ten wir durch Abfang von **1c**, **d** mit Benzylazid nach Gl. (12) fassen.

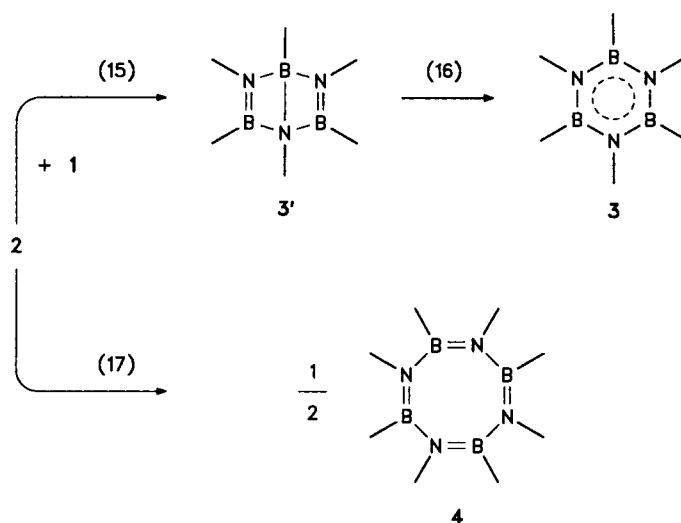


Diskussion der Ergebnisse

Es liegt nahe, als Primärschritt der Stabilisierung der Iminoborane ein schnelles Dimerisierungsgleichgewicht (13) anzunehmen mit einer Dien-Zwischenstufe **2'**. Diese Zwischenstufe enthält ein Sextett-B-Atom, das zweifellos ihr reaktives Zentrum darstellt. Zweifach koordiniertes Bor mit Elektrosenxtett ist weniger ungewöhnlich, als man früher dachte, bevor Moleküle wie $R-B=CR_2$ als beständige Substanzen entdeckt worden waren^[11,12]. Für die zentrale BN-Bindung in **2'** steht π -Elektronendichte aus den flankierenden Doppelbindungen wohl kaum zur Verfügung, so daß ein Diederwinkel BNBN von 90° aus sterischen Gründen günstiger erscheint als ein solcher von 180° oder 0° . Dies deckt sich mit MINDO-Rechnungen für die Dimerisierung von $RB\equiv NR'$ im Falle der Liganden $R/R' = H/H, H/Me, Me/H, Me/Me$ ^[13]. Die Cyclisierung von **2'** zu **2** gemäß Gl. (14) verläuft dann irreversibel. Ein einstufiger konzertierter Prozeß für die Bildung von **2** aus **1** ist wenig plausibel, weil dabei im Grundzustand von **1** die Orbitalsymmetrie nicht erhalten bleiben kann und weil Iminoborane eine gewisse Polarität aufweisen. — Die Polymeren bilden sich offenbar aus **2'** durch eine Reaktion mit überschüssigem **1**, die schneller verläuft als die Cyclisierung (14).



Daß Vierringe **2** mit Iminoboranen **1** eine kontrollierte Hetero-Diels-Alder-Reaktion über Dewar-Borazine **3'** zu Borazinen **3** eingehen können, ist wohlbekannt^[14]. Es ist daher gut denkbar, daß sich die Produkte **3** der Stabilisierung von **1** ebenso bilden, wenn auch die Bildung von **3** durch einen einfachen Ringschluß aus dem Produkt der Addition von **1** an **2'** nicht ausgeschlossen werden kann. Wenn **3'** und dann **3** aus **2** und **1** nach Gl. (15) und (16) entstehen können, dann muß diese Reaktion wesentlich schneller verlaufen als die Cyclodimerisierungssequenz (13), (14). Borazine **3** sind dann nicht die Produkte, wenn sie wegen sterischer Überladenheit durch die Liganden thermodynamisch ungünstiger sind als Vierringe **2** oder wenn man die Cyclodimerisierung von **1** zu **2** katalytisch beschleunigt; solch katalytisch erzeugte Vierringe **2** haben wir in mehreren Fällen isoliert, in denen die thermische Stabilisierung Borazine **3** erbracht hatte^[6].



Experimenteller Teil

NMR: Bruker WP 80 SY (1H), Jeol JNM-PS-100 (^{11}B), Bruker WH 270 (^{13}C), in $CDCl_3$. — MS: Varian MAT-CH-5 (70 eV).

Dichlor[isopropyl(trimethylsilyl)amino]boran: Zu 65 g (0.500 mol) Isopropyl(trimethylsilyl)amin^[15] in 120 ml Ether gibt man 320 ml 1.6 M Butyllithium in Hexan und kondensiert in die auf $-78^\circ C$ gekühlte Lösung 58.6 g (0.500 mol) BCl_3 . Man rührt 2 h bei $-78^\circ C$ und 3 h bei Raumtemp. Nach Abfiltrieren des LiCl erbringt die destillative Aufarbeitung bei $35^\circ C/0.001$ Torr 74.1 g (75%) eines farblosen flüssigen Produktes. — 1H -NMR: $\delta = 0.35$ (s, 9H, SiMe₃), 1.36 (d, 6H, CMe₂), 3.84 (sept, 1H, CH). — ^{11}B -NMR: $\delta = 33.2$. — ^{13}C -NMR: $\delta = 2.6$ (q, SiMe₃), 23.2 (q, CMe₂), 50.3 (d, CH). — $C_6H_{16}BCl_2NSi$ (212.0): ber. C 33.99, H 7.61, N 6.61; gef. C 34.16, H 7.90, N 6.62.

tert-Butylchlor[isopropyl(trimethylsilyl)amino]boran (6a): Zu 74.1 g (350 mmol) $[iPr(Me_3Si)N]BCl_2$ in 100 ml Hexan tropft man bei $0^\circ C$ 206 ml 1.7 M *tert*-Butyllithium in Hexan, rührt 2 h bei Raumtemp., filtriert und erhält bei der destillativen Aufarbeitung des Filtrats bei $30^\circ C/2$ Torr 54.7 g (67%) **6a** als farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR: $\delta = 0.37$ (s, 9H, SiMe₃), 1.09 (s, 9H, *t*Bu), 1.27 (d, 6H, CMe₂), 4.19 (sept, 1H, CH). — ^{11}B -NMR: $\delta = 44.7$. — ^{13}C -NMR: $\delta = 5.5$ (q, SiMe₃), 24.4 (q, *i*Pr), 29.9 (q, *t*Bu), 48.8 (d, *i*Pr). —

$C_{10}H_{25}BClNSi$ (233.7): ber. C 51.40, H 10.78, N 5.99; gef. C 51.01, H 10.44, N 6.57.

tert-Butyl(isopropylimino)boran (1a): 3.0 g (12.8 mmol) **6a** werden bei 420°C/0.001 Torr so thermolysiert, wie für die Darstellung von $tBuB\equiv NtBu$ beschrieben^[16]. Die Produkte, eine Mischung von **1a** und Me_3SiCl , werden in einer Kühlfalle mit 5 ml vorgelegtem Pentan ausgefroren. Die Lösung der Produkte in Pentan ergibt bei -78°C nur ein ¹¹B-NMR-Signal. Sie wird zur Gewinnung von **2a** und **8a** eingesetzt.

2,4-Di-tert-butyl-1,3-diisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2a): Die aus 6.0 g **6a** erhaltene Lösung von **1a** und Me_3SiCl in Pentan wird auf Raumtemp. gebracht. Der nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. erhaltene Feststoff wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.3 g (71%) **2a**, Schmp. 98°C. Die ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten von **2a** stimmen mit Literaturdaten überein^[10].

(tert-Butylethylboryl)(diethylboryl)isopropylamin (8a): Zur Lösung der aus 6.0 g **6a** erhaltenen Thermolyseprodukte in Pentan gibt man bei -78°C 5.00 ml (34.2 mmol) Triethylboran. Auf Raumtemp. gebracht, wird die Lösung 1 h gerührt und dann destillativ aufgearbeitet. Bei 45°C/0.01 Torr gehen 1.9 g (67%, bezogen auf **6a**) **8a** als farblose Flüssigkeit über. — ¹H-NMR: $\delta = 0.86-1.02$ (9H, Me von Et), 0.92 (s, 9H, *t*Bu), 1.20-1.30 (6H, CH_2 von Et), 1.24 (d, 6H, CM_e_2), 3.52 (sept, 1H, CH). — ¹¹B-NMR: $\delta = 43.3, 75.4$. — ¹³C-NMR: $\delta = 9.0, 9.5$ (2 q, Me von Et), 13.1, 16.2 (breit, BCH_2), 25.3 (q, *t*Bu), 27.6 (q, CM_e_2), 46.7 (d, CH). — $C_{13}H_{31}B_2N$ (223.0): ber. C 70.01, H 14.01, N 6.28; gef. C 69.75, H 13.78, N 6.27.

tert-Butylchlor[phenyl(trimethylsilyl)amino]boran (6b): Zu 40.0 g (242 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)anilin^[17] in 50 ml Hexan/Ether (1:1) tropft man bei 0°C 151 ml 1.6 M Butyllithium in Hexan und rührt dann 1 h bei Raumtemp. Die erhaltene Lösung gibt man langsam zu 33.6 g (242 mmol) *tert*-Butyldichlorboran^[18] in 100 ml Hexan von -78°C. Man bringt die Lösung auf Raumtemp., rührt sie 12 h und trennt das ausgefallene Salz ab. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. gehen bei 30°C/0.01 Torr 53.0 g (72%) **6b** über. — ¹H-NMR: $\delta = 0.24$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.81 (s, 9H, *t*Bu), 6.92-7.31 (5H, Ph). — ¹¹B-NMR: $\delta = 44.7$. — ¹³C-NMR: $\delta = 2.2$ (q, $SiMe_3$), 24.7 (s, *t*Bu), 27.7 (q, *t*Bu), 125.7, 128.4, 128.9 (3 d, Ph), 146.1 (s, Ph). — $C_{13}H_{23}BClNSi$ (267.7): ber. C 58.33, H 8.66, N 5.23; gef. C 57.84, H 8.33, N 5.55.

tert-Butyl(phenylimino)boran (1b): 4.0 g (14.9 mmol) **6b** thermolysiert man bei 560°C in gleicher Weise wie **6a**. Man erhält eine Lösung von **1b** und Me_3SiCl in Pentan.

2,4-Di-tert-butyl-1,3-diphenyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2b): Die aus 4.0 g **6b** gewonnene Lösung von **1b** und Me_3SiCl in Pentan bringt man auf Raumtemp., entfernt die flüchtigen Anteile i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Hexan um. Man erhält 1.9 g **2b** (80%, bezogen auf **6b**), Schmp. 121°C. — ¹H-NMR: $\delta = 0.91$ (s, 9H, *t*Bu), 6.99-7.35 (5H, Ph). — ¹¹B-NMR: $\delta = 44.6$. — ¹³C-NMR: $\delta = 20.6$ (breit, BC), 27.2 (q, Me), 123.6, 126.9, 128.5 (3 d, Ph), 144.1 (s, Ph). — $C_{20}H_{28}B_2N_2$ (318.1): ber. C 75.52, H 8.87, N 8.81; gef. C 75.05, H 8.59, N 8.62.

Chlordineopentylboran: In eine Mischung aus 10.0 g (44.6 mmol) Trineopentylboran^[19] und 0.5 ml Dimethylsulfan-Boran leitet man 2.6 g (22.2 mmol) BCl_3 ein. Die Mischung wird 2 h auf 80°C erhitzt. Dann gibt man 5 ml 1-Octen zur Zerstörung des Katalysators hinzu und arbeitet destillativ auf. Bei Sdp. 64°C/10 Torr gehen 9.5 g (75%) (*neo*- C_5H_{11}) $_2BCl$ über. — ¹H-NMR: $\delta = 1.07, 1.49$ (2 s, 9:2). — ¹¹B-NMR: $\delta = 79.0$. — ¹³C-NMR: $\delta = 31.2$ (s), 32.3 (q), 46.0 (t).

Azidodineopentylboran (7c): Zu 10.0 g (53 mmol) (*neo*- C_5H_{11}) $_2BCl$ in 20 ml Pentan tropft man bei 0°C 5.9 g (51 mmol) Azidotri-

thylsilan in 10 ml Pentan. Man entfernt die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und erhält dann bei Sdp. 30°C/0.02 Torr 9.9 g (96%) **7c**. — ¹H-NMR: $\delta = 1.04, 1.18$ (2 s, 9:2). — ¹¹B-NMR: $\delta = 63.3$.

Neopentyl(neopentylimino)boran (1c): 2.0 g (10.3 mmol) **7c** werden bei einer Temp. von 30°C im Vorratsteil, einer Ofen-Temp. von 270°C und bei 0.05 Torr thermolysiert^[1,16]. Das bei -196°C in der Vorlage kondensierte **1c** wird bei -78°C gewogen: 1.5 g (88%). — ¹H-NMR ($[D_8]$ Toluol): $\delta = 0.85$ (s, 9H), 0.88 (s, 2H), 0.96 (breit, 2H), 2.88 (t, ⁵J = 1.2 Hz, 2H, NCH_2). — ¹³C-NMR (-60°C, $[D_8]$ Toluol): $\delta = 27.4, 32.0$ (2 q), 21.7, 54.2 (2 t), 30.2, 33.0 (2 s).

Tetraneopentyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2c): Aus 2.0 g (10.3 mmol) **7c** stellt man **1c** her, löst es bei -78°C in 3 ml Hexan und rührt die Lösung 3 h bei Raumtemp. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten kristallisiert man den Rückstand zweimal aus Hexan um und erhält 1.4 g **2c** (81%, bezogen auf **7c**). — ¹H-NMR: $\delta = 0.78, 0.98, 1.01, 2.62$ (4 s im Verhältnis 9:2:9:2). — ¹³C-NMR: $\delta = 27.6, 32.9$ (2 q), 29.4, 54.1 (2 t), 31.2, 33.4 (2 s). — $C_{20}H_{44}B_2N_2$ (334.2): ber. C 71.88, H 13.27, N 8.38; gef. C 71.21, H 13.41, N 8.32.

(Diethylboryl)(ethylneopentylboryl)neopentylamin (8c): 2.8 g (14.9 mmol) **7c** führt man in **1c** über, löst bei -78°C in 5 ml Hexan und gibt 5.0 g (51 mmol) Triethylboran zu. Man bringt die Mischung unter Rühren auf Raumtemp. und erhält nach Entfernen aller flüchtigen Produkte i. Vak. 3.2 g (81%) farblos öliges **8c**. — ¹H-NMR: $\delta = 0.77, 0.98$ (2 s, je 9H), 1.23, 3.30 (2 s, je 2H), 0.96-1.09 (15H). — ¹¹B-NMR: $\delta = 59.9$. — ¹³C-NMR: $\delta = 9.3, 10.4, 28.0, 32.9$ (4 q), 15.0, 22.4, 35.3, 59.1 (4 t), 31.8, 33.7 (2 s). — $C_{16}H_{37}B_2N$ (265.1): ber. C 72.49, H 14.07, N 5.28; gef. C 71.93, H 13.93, N 5.52.

1-Benzyl-4,5-dihydro-4,5-dineopentyl-1H-tetrazaborol (10c): Aus 2.8 g (14.9 mmol) **7c** gewinnt man **1c**, zu dem man bei -78°C 2.65 g (19.9 mmol) Benzylazid gibt. Man rührt die Mischung, bis Raumtemp. erreicht ist. Die destillative Aufarbeitung erbringt bei Sdp. 106°C/0.003 Torr 2.9 g **10c** (65%). — ¹H-NMR: $\delta = 0.93, 0.95$ (2 s, je 9H), 1.19, 3.72, 5.13 (3 s, je 2H), 7.24 (mc, 5H). — ¹¹B-NMR: $\delta = 27.4$. — ¹³C-NMR: $\delta = 27.6, 31.9$ (2 q), 23.9, 50.3, 57.8 (3 t), 31.5, 32.8 (2 s), 126.7, 126.8, 128.1 (3 d), 138.4 (s). — $C_{17}H_{29}BN_4$ (300.3): ber. C 68.00, H 9.73, N 18.66; gef. C 67.95, H 10.24, N 17.98.

Chlorbis[(trimethylsilyl)methyl]boran: 10.0 g (36.7 mmol) $Tris-[(trimethylsilyl)methyl]boran$ ^[20] und 1 ml Dimethylsulfan-Boran werden auf 35°C erhitzt. In die Mischung leitet man 2.16 g (18.4 mmol) BCl_3 ein. Man erhitzt 4 h auf 90°C, läßt auf Raumtemp. abkühlen, gibt 5 ml 1-Octen zu und arbeitet destillativ auf. Bei Sdp. 72°C/10 Torr gehen 9.3 g (77%) Produkt über. — ¹H-NMR: $\delta = 0.07, 0.65$ (2 s, 9:2). — ¹¹B-NMR: $\delta = 70.1$.

Azidobis[(trimethylsilyl)methyl]boran (7d): Zu 10.0 g (45.3 mmol) $(Me_3SiCH_2)_2BCl$ in 20 ml Pentan gibt man 5.1 g (44.3 mmol) Azidotrimethylsilan in 10 ml Pentan und unterzieht die Lösung ohne weiteres der Destillation. Bei Sdp. 33°C/0.01 Torr erhält man 9.8 g (97%) farbloses **7d**. — ¹H-NMR: $\delta = 0.09, 1.12$ (2 s, 9:2). — ¹¹B-NMR: $\delta = 59.9$.

[(Trimethylsilyl)methyl]{[(trimethylsilyl)methyl]imino}boran (1d): Man kondensiert 2.0 g (8.8 mmol) **7d** bei 35°C/0.03 Torr in ein auf 270°C geheiztes Thermolyserohr^[1,14]. In einer auf -196°C gekühlten Vorlage sammeln sich 1.63 g (93%) **1d**. — ¹H-NMR (-60°C, $[D_8]$ Toluol): $\delta = 0.00, 0.08, 0.41, 2.84$ (4 s, 9:9:2:2). — ¹³C-NMR (-60°C): $\delta = -3.6, -0.2$ (2 q), -9.0, 31.3 (2 t).

Hexakis[(trimethylsilyl)methyl]borazin (3d): Aus 2.45 g (10.8 mmol) **7d** gewinnt man **1d**, löst dieses bei -78°C in 5 ml Hexan und rührt die Lösung 4 h bei Raumtemp. Man entfernt die flüchtigen Komponenten i. Vak. und kristallisiert den Rückstand zwei-

mal aus Hexan um. Man erhält 1.7 g (79%, bezogen auf **1d**) **3d**. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.00, 0.04, 0.41, 2.73$ (4 s im Verhältnis 9:9:2:2). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 35.6$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.1, 1.6$ (2 q), 7.7, 38.7 (2 t). — $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_6$ (597.7): ber. C 48.22, H 11.13, N 7.03; gef. C 47.85, H 11.20, N 6.86.

{Bis[(trimethylsilyl)methyl]boryl}{chlor[(trimethylsilyl)methyl]boryl}[(trimethylsilyl)methyl]amin (**9d**): Aus 3.05 g (13.4 mmol) **7d** stellt man **1d** her. Hierzu tropft man bei -78°C 2.75 g (12.5 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{BCl}$. Man bringt die Mischung auf Raumtemp. und gewinnt durch Destillation bei Sdp. $82^\circ\text{C}/0.002$ Torr 3.3 g (63%) **9d**. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.04, 0.07, 0.11, 0.77, 0.99, 3.08$ (6 s im Verhältnis 9:18:9:4:2:2). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 47.6$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.0, 1.2, 1.5$ (3 q), 19.5, 20.0, 42.3 (3 t).

1-Benzyl-4,5-dihydro-4,5-bis[(trimethylsilyl)methyl]-1H-tetraza-borol (**10d**): Bei -78°C vereingt man 2.0 g (15.0 mmol) Benzylazid mit **1d**, das man aus 3.1 g (13.6 mmol) **7d** gewonnen hat. Die destillative Aufarbeitung erbringt bei Sdp. $112^\circ\text{C}/0.005$ Torr 2.8 g (62.5%) **10d**. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.01, 0.14, 0.35, 3.27, 5.00$ (5 s im Verhältnis 9:9:2:2:2), 7.24 (mc, 5H, Ph). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 24.5$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -2.2, 0.2$ (2 q), $-3.5, 37.3$ (2 t), 126.8, 128.0 (2 d, im Verhältnis 1:2), 138.4 (s). — $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BN}_4\text{Si}_2$ (332.4): ber. C 54.20, H 8.79, N 16.86; gef. C 53.82, H 9.00, N 16.25.

^[1] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.

^[2] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.

^[3] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 61–68.

^[4] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.

^[5] P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 298–305.

^[6] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1696–1701.

^[7] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.

^[8] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1069–1075.

^[9] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.

^[10] H.-A. Steuer, A. Meller, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 1–6.

^[11] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.

^[12] M. Pilz, H. Michel, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 438–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 401.

^[13] J. Fleischhauer, A. Schilcher, Techn. Hochschule Aachen, unveröffentlicht.

^[14] P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahé, H.-U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 853–860.

^[15] R. M. Pike, *J. Organ. Chem.* **1961**, *26*, 232–236.

^[16] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 54–57.

^[17] H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5802–5803.

^[18] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.

^[19] F. M. Rossi, P. A. McCusker, G. F. Hennion, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1233–1234.

^[20] D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1844–1847.