Ringerweiterungs- und -verengungsreaktionen bei BN-Vier- und -Sechsringen

Expansion and Contraction Reactions with BN Four- and Six-Membered Rings

Peter Paetzold^{a,*}, Jutta Kiesgen^a, Karl Krahé^a, Hans-Ulrich Meier^a und Roland Boese^b

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

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 853–860 (1991); eingegangen am 26. November 1990

Iminoboranes, Diazadiboretidines, Borazines, Ring Expansion, Ring Contraction

By the addition of iminoboranes $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ (**1a–d**) to the corresponding diazadiboretidines $(\text{RBNR}')_2$ (**2a–d**), a ring expansion is observed, borazines $(\text{RBNR}')_3$ (**3a–d**) being formed. The particular iminoborane $i\text{PrB}\equiv\text{N}i\text{Pr}$ (**1a**) can be added to the diazadiboretidines **2c–g** to give borazines $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_2i\text{Pr}_2$ with an unsymmetrical set of ligands. From $\text{PhB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ (**1j**) and $(\text{PhBN}t\text{Bu})_2$ (**2j**), the Dewar borazine **3j'** is formed, which crystallizes in the space group $P2_1/c$. The diazadiboretidines **2b–i**, the borazines **3b–d, f**, and the Dewar borazine **3e'** are split into the corresponding iminoboranes $\text{RB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ at 500–600 °C in the gas phase. The molten borazines **3b–d, f** and Dewar borazines **3e', j'** are contracted to the corresponding diazadiboretidines **2b–f, j** at 160–320 °C. [Ligands $\text{R/R}'$: $i\text{Pr}/i\text{Pr}$ (**a**), $\text{Me}/t\text{Bu}$ (**b**), $\text{Et}/t\text{Bu}$ (**c**), $\text{Pr}/t\text{Bu}$ (**d**), $i\text{Pr}/t\text{Bu}$ (**e**), $\text{Bu}/t\text{Bu}$ (**f**), $i\text{Bu}/t\text{Bu}$ (**g**), $t\text{Bu}/t\text{Bu}$ (**h**), $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}/t\text{Bu}$ (**i**), $\text{Ph}/t\text{Bu}$ (**j**).]

Einleitung

Die thermische Stabilisierung der Organo(organoimino)borane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ (**1**) führt im Fall großen Platzbedarfs der Liganden (z. B. $\text{R/R}' = t\text{Bu}/t\text{Bu}$, $neo\text{-C}_5\text{H}_{11}/neo\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_6\text{F}_5/t\text{Bu}$) zu den Cyclodimeren $(\text{RBNR}')_2$ (**2**) [1–3], im Fall mäßig großen Platzbedarfs (z. B. $\text{R/R}' = i\text{Pr}/i\text{Pr}$, $\text{Me}/t\text{Bu}$, $\text{Et}/t\text{Bu}$, $\text{Bu}/t\text{Bu}$) zu den Cyclotrimeren $(\text{RBNR}')_3$ (**3**) [4], im Fall eines zwischen mäßig groß und groß anzusiedelnden Platzbedarfs zu den Cyclotrimeren vom Dewar-Typ $(\text{RBNR}')_3$ (**3'**) [5, 6], in einem Sonderfall ($\text{R/R}' = t\text{Bu}/\text{Me}$) zum Cyclotetrameren $(\text{RBNR}')_4$ (**4**) [6] und schließlich im Fall relativ kleinen Platzbedarfs ($\text{R/R}' = \text{Et}/\text{Et}$, Pr/Pr , Bu/Bu , $i\text{Bu}/i\text{Bu}$) zu einem Gemisch von Cyclotrimeren $(\text{RBNR}')_3$ und Polymeren $(\text{RBNR}')_\infty$ (**5**) [7].

Gewisse Iminoborane, die sich thermisch durch Cyclotrimerisierung zu **3** oder **3'** stabilisieren, können mit Hilfe bestimmter Katalysatoren zur Cyclodimerisierung gezwungen werden ($\text{R/R}' = i\text{Pr}/i\text{Pr}$, $\text{Me}/t\text{Bu}$, $\text{Et}/t\text{Bu}$, $\text{Pr}/t\text{Bu}$, $\text{Bu}/t\text{Bu}$ [8–10]). Solchermaßen gewonnene Produkte **2**, die auch auf anderen, nicht von **1** ausgehenden Wegen zugänglich sind [11–13], zeigen keinerlei Tendenz, sich in

die thermodynamisch vermutlich stabileren Sechsringe **3** umzuwandeln, auch nicht beim Erhitzen auf 200 °C. In zwei Fällen ($\text{R/R}' = i\text{Pr}/i\text{Pr}$, $\text{Me}/t\text{Bu}$) allerdings cyclodimerisieren die Vierringe **2** bei Raumtemperatur langsam zu den Achtringen **4**, um bei Temperaturerhöhung im Rahmen eines reversiblen Gleichgewichts wieder in **2** überzugehen [9, 10, 12]. Wenn sich die Vierringe **2** auch nicht von selbst in die Sechsringe **3** umwandeln, so

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Paetzold.

sind doch zwei Beispiele bekannt, bei denen **2** durch die Hetero-Diels-Alder-Addition von **1** in **3** bzw. **3'** übergeht ($R/R' = \text{Bu}/t\text{Bu}$, $i\text{Pr}/t\text{Bu}$ [5, 9]). Umgekehrt ist ein Beispiel für die thermische Ringverengung eines Cyclotrimers vom Dewar-Typ **3'** zum Cyclodimer **2** bekannt ($R/R' = t\text{Bu}/i\text{Pr}$ [14]).

In der vorliegenden Arbeit wird über die Ringerweiterung von Vierringen **2** mit Hilfe von Iminoboranen **1** zu Sechsringen **3** bzw. **3'** sowie über die thermische Ringverengung solcher Sechsringe zu Vierringen **2** und die Spaltung der Vierringe **2** in Iminoborane **1** berichtet.

Erweiterung der BN-Vier- zu BN-Sechsringen

Die Vierring-Verbindungen ($i\text{PrBN}i\text{Pr}$)₂ (**2a**) und ($\text{MeBN}t\text{Bu}$)₂ (**2b**), die sich aus den entsprechenden Achtring-Verbindungen **4a,b** in Toluol bei 100 °C [10] oder in Hexan bei 60 °C [9] bilden, ergeben augenblicklich das Borazin **3a** bzw. **3b**, wenn man bei jenen Temperaturen das entsprechende Iminoboran **1a,b** aus einem auf -78 °C gekühlten Tropftrichter zutropft (Gl. (1)). Ebenso reagieren die bei Raumtemperatur stabilen Vierring-Verbindungen **2c,d**, wenn man sie bei 55 °C in Hexan

vorlegt und **1c,d** zutropft. Wie erwähnt, sind die gebildeten Borazine **3a–d** als Produkte der thermischen, die Vierringe **2a–d** als Produkte der katalytischen Stabilisierung der Iminoborane **1a–d** wohl bekannt [7, 9, 10, 15]. – Geht man bei der Ringerweiterung von Iminoboranen **1** und Vierringen **2** mit jeweils verschiedenen Ligandsätzen aus, so kann man zu gemischt substituierten Borazinen gelangen. Wir haben zu den bekannten Vierringen ($\text{RBN}t\text{Bu}$)₂ (**2c–g**, $R = \text{Et}$, Pr , $i\text{Pr}$, Bu , $i\text{Bu}$ [5, 8, 9, 11, 13]) das Iminoboran $i\text{PrB}\equiv\text{NiPr}$ (**1a**) gegeben und dabei nach Gl. (2) die gemischt substituierten Borazine **3k–o** erhalten.

Schließlich haben wir zum bekannten, von uns auf anderem Wege hergestellten Vierring ($\text{PhBN}t\text{Bu}$)₂ (**2j**) [12] das bekannte Iminoboran **1j** [6] gegeben und nach Gl. (3) das Dewar-Borazin **3j'** erhalten. – Wir hatten **3j'** früher schon durch thermische Stabilisierung aus **1j** dargestellt [6]. Dabei hatten wir aufgrund der Hochfeldlage des ¹¹B-NMR-Signals bei 30,0 ppm (zum Vergleich: $\delta(^{11}\text{B}) = 38,7$ für (PhBNMe)₃ in CCl_4 [16]) das Vorliegen eines nach Gl. (4) fluktuierenden Dewar-Borazins mit einer Mittelung der ¹¹B-NMR-Verschiebungen des einen vierfach und der beiden dreifach koordinierten B-Atome zwar erwogen,

	R	R'
1,2,3a	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr
b	Me	<i>t</i> Bu
c	Et	<i>t</i> Bu
d	Pr	<i>t</i> Bu

	R
2c,3k	Et
d, l	Pr
e, m	<i>i</i> Pr
f, n	Bu
g, o	<i>i</i> Bu

diese Erwägung aber zugunsten der Annahme eines gewöhnlichen Borazins **3j** mit drei dreifach koordinierten B-Atomen zurückgestellt, da wir auch beim Abkühlen bis auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht die zu erwartende 1:2-Aufspaltung der ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -Signale für B, *t*Bu und Ph beobachten konnten. Beim Dewar-Borazin (*t*BuBN*i*Pr)₃ [14] wird die entsprechende Aufspaltung bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefunden und auf ein Einfrieren der Fluktuation nach Gl. (4) zurückgeführt. Wir haben jetzt eine Röntgenstrukturanalyse des vermeintlichen Produkts **3j** durchgeführt und dabei dessen Dewar-Struktur **3j'** im Kristall bewiesen (Abb. 1). In Lösung liegt entweder – unserer früheren Annahme entsprechend und anders als im Kristall – ein Borazin mit auffallend Hochfeld-verschobenem ^{11}B -Signal oder aber ein Dewar-Borazin vor, dessen Fluktuation nach Gl. (4) eine so unerwartet geringe Aktivierungsenergie beansprucht, daß sie auch noch bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ schnell gegenüber der NMR-Zeitskala abläuft.

Struktur von **3j'** im Kristall

Das Dewar-Borazin **3j'** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Tab. I, II, Abb. 1). Die beiden trapezartigen, nahezu planaren Hälften des BN-Sechsrings grenzen unter einem Winkel von $61,6^{\circ}$ aneinander. Die Ebenen der Ph-Reste an B1 und B3 bilden mit den Trapezflügeln B1–N1–B2–N2 und B3–N1–B2–N3 Winkel von $85,5$ bzw. $64,9^{\circ}$ und die des Ph-Rests an B2 mit der Ebene B1–N2–N3–B3 einen Winkel von $60,8^{\circ}$. Die Bindungsabstände gleichen denen des Dewar-Borazins (*i*PrBN*t*Bu)₃ (**3e'**) [5]. Der mit $174,1\text{ pm}$ extralangen zentralen Bindung B2–N1 (**3e'**: $175,2\text{ pm}$) stehen mit $137,0$ und $137,6\text{ pm}$ besonders kurze BN-Doppelbindungen gegenüber (**3e'**: $136,4$ und $138,4\text{ pm}$). Die vier restlichen BN-Einfachbindungen repräsentieren mit $153,9$ – $155,6\text{ pm}$ Ab-

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter U ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors) von **3j'** (Atome in starren Gruppen ohne Standardabweichung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
N(1)	2911(1)	5252(1)	2334(2)	40(1)
N(3)	2596(1)	4419(1)	756(2)	48(1)
N(2)	1850(1)	4580(1)	2934(2)	50(1)
B(1)	2063(2)	5282(2)	2943(3)	45(1)
B(2)	2663(2)	4359(2)	2308(3)	45(1)
B(3)	2818(2)	5117(2)	808(3)	45(1)
C(1)	3714(2)	5633(2)	3029(3)	46(1)
C(2)	3626(2)	6414(2)	2749(3)	63(1)
C(3)	3824(2)	5504(2)	4541(3)	62(1)
C(4)	4510(2)	5347(2)	2504(3)	60(1)
C(6)	994(1)	6279(1)	2309(2)	57(1)
C(7)	505	6860	2589	69(1)
C(8)	588	7123	3899	78(2)
C(9)	1160	6805	4929	76(2)
C(10)	1649	6225	4649	62(1)
C(5)	1566	5962	3339	48(1)
C(11)	1078(2)	4220(2)	3300(4)	73(2)
C(12)	936(3)	4466(2)	4701(5)	135(3)
C(13)	1214(2)	3427(2)	3381(5)	96(2)
C(14)	303(2)	4377(3)	2262(6)	161(3)
C(16)	3320(1)	3704(1)	4517(2)	55(1)
C(17)	3890	3223	5234	63(1)
C(18)	4472	2848	4580	61(1)
C(19)	4484	2954	3209	59(1)
C(20)	3914	3435	2492	52(1)
C(15)	3333	3810	3146	44(1)
C(21)	2266(2)	3966(2)	– 413(3)	68(1)
C(22)	1487(3)	4318(2)	– 1242(4)	110(2)
C(23)	2965(3)	3852(2)	– 1298(4)	109(2)
C(24)	2000(3)	3255(2)	64(4)	104(2)
C(26)	3646(1)	5602(1)	– 1045(2)	62(1)
C(27)	3773	6102	– 2011	70(1)
C(28)	3221	6681	– 2235	74(2)
C(29)	2540	6760	– 1493	74(1)
C(30)	2413	6259	– 526	61(1)
C(25)	2966	5681	– 303	48(1)

Abb. 1. Molekülstruktur von **3j'** ohne Wasserstoffatome (Ellipsoide mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen).

B1–N2	137,6(4)	N3–B3–C25	133,6(3)	N2–C11–C14	109,4(3)
B3–N3	137,0(4)	N2–B2–N3	117,0(2)	C12–C11–C13	107,0(3)
B1–N1	153,9(4)	N1–B2–C15	119,9(2)	C12–C11–C14	111,2(4)
B3–N1	154,0(4)	N2–B2–N1	85,6(2)	C13–C11–C14	109,0(3)
B2–N2	155,6(4)	N2–B2–C15	117,7(2)	N3–C21–C22	109,1(3)
B2–N3	155,2(4)	N3–B2–N1	85,6(2)	N3–C21–C23	110,7(3)
B2–N1	174,1(4)	N3–B2–C15	120,5(2)	N3–C21–C24	110,3(3)
B1–C5	158,9(4)	B1–N1–B3	116,6(2)	C22–C21–C23	109,0(3)
B2–C15	161,8(4)	B2–N1–C1	129,6(2)	C22–C21–C24	109,5(3)
B3–C25	159,9(4)	B1–N1–B2	80,8(2)	C23–C21–C24	108,3(3)
N1–C1	152,0(3)	B1–N1–C1	119,7(2)	B1–C5–C5	116,5(1)
N2–C11	148,0(4)	B3–N1–B2	80,6(2)	B1–C5–C10	123,4(1)
N3–C21	148,3(4)	B3–N1–C1	118,7(2)	B2–C15–C16	120,1(1)
C1–C2	151,4(4)	B1–N2–B2	93,1(2)	B2–C15–C20	119,9(1)
C1–C3	152,2(4)	B1–N2–C11	130,8(3)	B3–C25–C26	120,5(1)
C1–C4	152,1(4)	B2–N2–C11	135,9(2)	B3–C25–C30	119,5(1)
C11–C12	153,2(7)	B2–N3–B3	93,2(2)	B1–N2–B2–N1	– 0,1
C11–C13	152,4(5)	B2–N3–C21	135,6(2)	B2–N3–B3–N1	– 2,0
C11–C14	149,9(6)	B3–N3–C21	130,4(2)	B1–N1–B3–N3	– 72,9
C21–C22	151,9(5)	N1–C1–C2	109,8(2)	B3–N3–B2–N2	84,4
C21–C23	152,4(6)	N1–C1–C3	109,9(2)	C1–N1–B3–C25	– 47,6
C21–C24	151,4(5)	N1–C1–C4	109,1(2)	C5–B1–N1–C1	53,6
N1–B1–N2	100,5(2)	C2–C1–C3	109,6(2)	C5–B1–N2–C11	– 0,3
N1–B1–C5	127,7(2)	C2–C1–C4	110,0(2)	C11–N2–B2–C15	– 63,1
N2–B1–C5	131,6(3)	C3–C1–C4	108,4(2)	C15–B2–N3–C21	69,6
N1–B3–N3	100,6(2)	N2–C11–C12	109,0(3)	C21–N3–B3–C25	– 11,8
N1–B3–C25	125,8(2)	N2–C11–C13	111,2(3)		

Tab. II. Wichtige Bindungsabstände $X-Y$ (pm), Bindungswinkel $X-Y-Z$ ($^\circ$) und Torsionswinkel $W-X-Y-Z$ ($^\circ$) von **3j**.

stände, die für die Verknüpfung eines trigonal-planaren B- und eines vierfach koordinierten N-Atoms und umgekehrt charakteristisch sind (**3e'**: 154,8–156,4 pm). Typischerweise sind auch die von den vierfach koordinierten B- und N-Atomen ausgehenden BC- und NC-Bindungen (162 bzw. 152 pm) länger als die von den dreifach koordinierten ausgehenden (159 bzw. 148 pm). Sowohl die stumpfen als auch die spitzen Winkel der trapezförmigen Molekülfragmente sind jeweils beim Bor deutlich größer als beim Stickstoff, ein Befund, der ähnlich auch für die planaren, ungesättigten Vierringe vom Typ **2** zutrifft [3, 11].

Thermische Ringfragmentierung der BN-Vierringe

Wir haben die Vierringe **2b–j** in der Gasphase durch ein heißes Rohr geleitet und im Falle von **2b–i** am Ende des Rohrs Iminoborane als Produkte der $-(2+2)$ -Cycloreversion der Vierringe ausgefroren. Dabei werden die Iminoborane **1c–i** rein, also frei von den Edukten **2c–i** gefunden. Die Thermolysetemperatur hängt von der Sperrigkeit von R in $(RBNtBu)_2$ ab. Im Fall der besonders sperrigen Gruppen tBu und $N(SiMe_3)tBu$ genügt eine Temperatur von 500 $^\circ C$, um die Vierringe **2h, i**

vollständig zu zersetzen. Die weniger sperrigen Gruppen iPr und iBu machen eine Temperatur von 620 $^\circ C$ und die unverzweigten Gruppen Et, Pr und Bu eine Temperatur von 650 $^\circ C$ nötig, um keine unzersetzten Vierring-Verbindungen mehr in der gekühlten Vorlage zu finden. Der Vierring **2b** mit dem kleinen Liganden $R = Me$ liefert selbst bei 700 $^\circ C$ eine Mischung aus Iminoboranen **1b** und unzersetztem **2b**. Der einzige Vierring in unserer Reihe mit aromatischem Rest R, **2j**, findet sich bei einer Thermolysetemperatur von 600 $^\circ C$ zu 61% unzersetzt wieder; daneben werden nicht weiter aufgeklärte, ölige, vermutlich unter Beteiligung der Phenylgruppen gebildete Produkte isoliert, aber kein Iminoboran **1j**.

Zur Charakterisierung des aus **2g** thermolytisch erhaltenen, noch nicht beschriebenen Iminoborans **1g** lassen sich das ^{11}B -NMR-Signal bei 4,1 ppm und die BN-IR-Valenzschwingungen bei 1012, 2029 und 2076 cm^{-1} heranziehen. Erwartungsgemäß stabilisiert sich **1g** thermisch zum Borazin **3g**.

Die thermische Spaltung der Vierringe in Iminoborane verläuft offenbar als entropiegetriebene endotherme und endotrope Reaktion. Umgekehrt halten wir die exotherme und exotrope Cyclodimerisierung von Iminoboranen **1** zu den Vierringen **2**

für den ersten Reaktionsschritt bei der Stabilisierung der Iminoborane, die eintritt, wenn man diese bei genügend tiefer Temperatur metastabil lagerfähigen Verbindungen auf Raumtemperatur bringt [4]. Im allgemeinen reagieren die Vierringe **2** im Zuge der Stabilisierung mit unverbrauchten Iminoborane in einem schnellen Folgeschritt zu den Borazinen **3** weiter, also nach eben der Hetero-Diels-Alder-Reaktion, die wir auch gezielt gemäß Gl. (1) durchgeführt haben. Eine solche Diels-Alder-Reaktion wird zunächst zum Dewar-Borazin **3'** führen, das sich entweder schnell zum Borazin **3** isomerisiert oder – beim oben skizzierten speziellen Raumanspruch der Liganden – als das gegenüber dem Borazin stabilere Produkt isoliert wird. Im Fall zu großer Liganden unterbleibt die Hetero-Diels-Alder-Reaktion von **2** mit **1**, und der Vierring **2** wird als Stabilisierungsprodukt von **1** gefaßt.

Thermische Ringfragmentierung der BN-Sechsringe

Sind Hetero-Diels-Alder-Reaktionen vom Typ (1) oder (3) bei höherer Temperatur umkehrbar? Eine direkte Antwort hierauf haben wir im Fall des Dewar-Borazins **3j'** gefunden: Im heißen Rohr zersetzt sich bei 530 °C etwa die Hälfte der eingesetzten Menge an **3j'** in Umkehrung von Gl. (3) in **1j** und **2j**; der Vierring **2j** zerfällt, wie wir durch einen weiteren Versuch festgestellt haben, bei 530 °C nicht.

Auch im Fall der Thermolyse des Borazins **3b** bei 650 °C gelangen wir nebeneinander zu **1b** und **2b**, aber im Verhältnis 3:1. Auch dies läßt sich im Lichte eines Retro-Diels-Alder-Primärschritts deuten, da – wie oben gezeigt – ein Teil des Primärprodukts **2b** sekundär in **1b** zerfällt.

Um die Borazine **3c, d, f** in der Gasphase so vollständig zu zerlegen, daß kein Borazin wiedergewonnen wird, braucht man – wie auch bei **3b** – eine Temperatur von 650 °C. Man erhält ausschließlich die entsprechenden Iminoborane **1c, d, f**. Wieder vermuten wir eine Retro-Diels-Alder-Reaktion als Primärschritt. Für die Primärprodukte **2c, e, f** muß man sekundär einen vollständigen Zerfall in die Iminoborane **1c, d, f** erwarten. Auch das Dewar-Borazin **3e'** geht bei 620 °C ausschließlich in das Iminoboran **1e** über.

Um die Borazine **3b–d, f** mit unverzweigten Resten R in ihrer eigenen Schmelze vollständig zu

zersetzen, muß man die Schmelze 1–2 h auf 200–320 °C erhitzen. Man isoliert die Vierringe **2b–d, f** als Produkte in Ausbeuten zwischen 53 und 83%. Ebenso gehen die Dewar-Borazine **3e', j'** nach 1 bzw. 3 h Erhitzen auf 160 bzw. 300 °C mit einer Ausbeute von 85 bzw. 64% in die Vierringe **2e, j** über. – Borazine (RBNR')₃ mit der Ligandkombination R/R' = Me/Me, Me/Ph, Ph/Me, Ph/Ph sind thermisch wesentlich stabiler als unsere *N-tert*-Butylborazine; beispielsweise erhält man (MeBNMe)₃ nach 3 h bei 435–475 °C unzersetzt zurück [17].

Auch für den Zerfall der Borazine in flüssiger Phase ist die Retro-Diels-Alder-Reaktion als Reaktionsschritt wahrscheinlich, nachdem die Borazine zunächst in Dewar-Borazine übergegangen sind. Von den Retro-Diels-Alder-Produkten **2** und **1** ist unter den Thermolysebedingungen der Vierring **2** stabil, während sich die Iminoborane **1** in einem Folgeschritt zu **2** cyclodimerisieren.

Experimentelles

NMR-Spektren (in CDCl₃ bei üblichem Standard): Bruker WP 80 (¹H), Jeol JNM-PS-100 (¹¹B), Bruker WH 270 (¹³C). Massenspektren: Varian MAT CH 5 (80 eV).

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

Zu 14,8 mmol des Iminoborans **1i** [11] in 10 ml CHCl₃ tropft man unter Rühren bei R.T. 14,8 mmol Chlordiphenylboran [18]. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt bei 110 °C/0,001 Torr sublimiert und dann aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 5,41 mmol (37%) **2j**, Schmp. 94 °C. Die NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein [12].

Darstellung der Borazine 3a–d, k–o und des Dewarborazins 3j' durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Die Diazadiboretidine **2a** und **2b** werden aus den entsprechenden Octahydrotetrazatetraborocinen (iPrBNiPr)₄ [10] bzw. (MeBNtBu)₄ [9] durch 1 h Erhitzen in 5 ml Toluol auf 100 °C bzw. durch 6 h Erhitzen in 5 ml Hexan auf 60 °C gewonnen und die erhaltenen Lösungen ohne Temperaturänderung vorgelegt. Die Diazadiboretidine **2c, e–g, j** wurden nach Literaturvorschriften [11, 13] bzw. nach obiger Vorschrift (**2j'**) gewonnen; die auf anderem Wege schon dargestellte Verbindung **2d** [9] erhielten wir jetzt, einer bekannten Vor-

schrift [11] folgend, aus gleichen Mengen an $[\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}]\text{BN}(t\text{Bu})$ und Pr_2BCl in 84% Ausbeute. Die Verbindungen **2c–g** wurden ohne Lösungsmittel, **2j** in 20 ml Hexan bei *ca.* 50 °C, **2d** jedoch (zur Darstellung von **3d**) und **2c** (zur Darstellung von **3k**) bei R.T. vorgelegt. – Das Iminoboran **1a** wurde aus $i\text{Pr}_2\text{BN}_3$ [7] und die Iminoborane **1b–d, j** wurden aus $\text{Cl}(\text{R})\text{BN}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$ [6, 15] gasphasenthermolytisch gewonnen und – im Falle von **1b–d, j** ohne Abtrennung von Me_3SiCl – entweder ohne Lösungsmittel (zur Herstellung von **3b–d**) oder in 2 ml Hexan (zur Herstellung von **3k–o**) oder in 5 ml Toluol (zur Herstellung von **3a**) oder in 20 ml Hexan (zur Herstellung von **3j**) auf eine Temperatur von –78 °C, im Falle von **1j** von –45 °C gebracht. Nach dem Tropfen der gekühlten Iminoborane zum jeweilig vorgelegten Diazadiboretidin wurde im Falle der Darstellung von **3j** noch 12 h bei R.T. gerührt, ansonsten wurden die flüchtigen Reaktionsanteile ohne weiteres i. Vak. bei R.T. abkondensiert. – Zur weiteren Aufarbeitung wurde im Falle von **3a** das Reaktionsgut in Hexan aufgenommen und die Lösung 12 h auf –30 °C abgekühlt; die Lösung, die unumgesetztes **2a** enthielt, wurde vom gebildeten Niederschlag abpipettiert und der Niederschlag bei 0 °C mit Hexan digeriert, so daß der

größte Teil des Produkts **3a** sich löste, während eine kleine Menge des aus **2a** zurückgebildeten Vierrings **4a** neben wenig **3a** zurückblieb; die Hexanlösung wurde zur Trockne eingengt und i. Vak. bei 50 °C getrocknet, so daß reines **3a** entstand. – Das Dewar-Borazin **3j** wurde aus dem festen Reaktionsgut durch Umkristallisieren aus Hexan gewonnen. – Die übrigen Produkte **3b–d, k–o** wurden aus dem Reaktionsgut durch Vakuumdestillation abgetrennt. Im Falle des Produkts **3o** war dabei eine zweimalige Destillation nötig, um das Produkt **3a** – wegen des hier verwendeten Überschusses an Iminoboran **1a** ein notwendigerweise vorhandenes, bei 87 °C/0,003 Torr sublimierendes Nebenprodukt – sicher abzutrennen. – Die erhaltenen Produkte **3a–d, j** wurden anhand ihrer bekannten ^1H -, ^{11}B -NMR- und MS-Daten identifiziert. – Die zur Charakterisierung der neuen Produkte **3k–o** erhaltenen Daten sind in Tab. III wiedergegeben. Die ^1H -NMR-Daten lassen erkennen, daß zwei nicht äquivalente $\text{N}(t\text{Bu})$ -Gruppen in gleicher Menge vorhanden sind. Die drei bzw. zwei nichtäquivalenten B-Atome im Falle von **3k, l, n, o** bzw. **m** geben so ähnliche ^{11}B -NMR-Verschiebungen, daß jeweils nur ein Signal im typischen Bereich von 38–40 ppm gefunden wird. Die angegebenen Intensitäten der MS-Peaks

Borazin Nr. R	3k Et	3l Pr	3m <i>i</i> Pr	3n Bu	3o <i>t</i> Bu
Sdp./0,003 Torr (°C)	75	90	92	92	96–98
^1H -NMR, δ (R, $\text{B}i\text{Pr}$, NCHMe ₂)	0,65–	0,80–	0,77–	0,80–	0,80–
δ (<i>t</i> Bu I)	1,80	1,80	2,45	1,45	2,13
δ (<i>t</i> Bu II)	1,33	1,28	1,30	1,32	1,30
δ (NCHMe ₂)	1,40	1,32	1,30	1,40	1,38
^{11}B -NMR, δ	3,88	3,78	3,73	3,88	3,92
^{11}B -NMR, δ	39,3	38,8	38,6	38,5	39,2
M (ber.) (g/mol)	333,0	361,0	361,0	389,1	389,1
C, ber.	64,93	66,54	66,54	67,91	67,91
C, gef.	64,43	66,29	66,22	66,95	67,43
H, ber.	12,71	12,84	12,84	12,95	12,95
H, gef.	12,51	13,07	12,98	12,41	12,60
N, ber.	12,62	11,64	11,64	10,80	10,80
N, gef.	12,56	11,38	11,90	10,98	10,76
MS, M^+	30	1	5	7	3
$\text{M}-\text{CH}_3$	68	–	7	16	7
$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$	36	–	7	–	–
$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$	75	3	38	19	13
$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$	44	2	24	17	10
$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_3\text{H}_6$	91	6	24	–	–
$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6$	85	21	62	41	52
$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8$	–	–	33	37	61
C_4H_9^+	100	100	100	100	100

Tab. III. Siedepunkte, ^1H - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen δ (in ppm), Analysenwerte für C, H und N (nach mikroanalytischer Verbrennung) und Intensitäten wichtiger massenspektrometrischer Fragmente (in %)^a für die Borazine $[-\text{B}(i\text{Pr})-\text{N}(i\text{Pr})-\text{B}(\text{R})-\text{N}(\text{R})-\text{B}(t\text{Bu})-\text{N}(t\text{Bu})-]$ (**3k–o**).

^a Weitere wichtige MS-Peaks: $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_2\text{H}_4$, 85 (**3k**), $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_6$, 33 (**3m**).

sind für alle 5 Borazine auf das $C_4H_9^+$ -Ion (100%) normiert; die Abspaltung von C_3H_7 , von C_4H_9 sowie von C_4H_9 und C_3H_6 ist allen 5 Borazinen gemeinsam; für Hexaalkylborazine typisch wird Seitengruppenabbau, aber keine Ringfragmentierung beim massenspektrometrischen Zerfall beobachtet. – Die folgenden Mengen an Iminoboranen **1a–d, j** (gewogen als jeweilige Iminoboran-Vorstufe iPr_2BN_3 bzw. $Cl(R)BN(tBu)SiMe_3$ bei nachweislich quantitativer Abspaltung von N_2 bzw. $ClSiMe_3$) und an Diazadiboretidinen **2a–g, j** (im Falle von **2a, b** wurden die entsprechenden Acht-ring-Vorstufen **4a, b** gewogen, die beim Erhitzen quantitativ in **2a, b** übergehen) ergeben die folgenden Ausbeuten an Borazinen und Dewar-Borazinen:

1,44 mmol **1a**, 2,25 mmol **2a**, 52% **3a** [7];
 4,77 mmol **1b**, 5,16 mmol **2b**, 54% **3b** [9];
 13,0 mmol **1c**, 12,6 mmol **2c**, 88% **3c** [15];
 4,45 mmol **1d**, 4,40 mmol **2d**, 85% **3d** [15];
 4,50 mmol **1j**, 2,19 mmol **2j**, 81% **3j'** [6];
 2,88 mmol **1a**, 3,15 mmol **2c**, 90% **3k** (Tab. III);
 3,60 mmol **1a**, 4,00 mmol **2d**, 85% **3l** (Tab. III);
 9,35 mmol **1a**, 6,00 mmol **2e**, 83% **3m** (Tab. III);
 3,60 mmol **1a**, 3,24 mmol **2f**, 79% **3n** (Tab. III);
 13,7 mmol **1a**, 8,99 mmol **2g**, 57% **3o** (Tab. III).

Gasphasenthermolyse der Diazadiboretidine **2b–j**

Die Diazadiboretidine **2b–j** wurden bei einem Druck von 0,001 Torr aus einem Vorratskolben in ein Thermolyserohr bekannter Bauart [3] destilliert bzw. – im Fall von **2h–j** – sublimiert. Die eingesetzte Stoffmenge, die Temperatur im Vorratskolben, die zum Durchsatz benötigte Zeit und die Temperatur der Thermolyse betragen dabei für

2b: 12,8 mmol, 60 °C, 6 h, 700 °C;
2c: 4,14 mmol, 40 °C, 1,5 h, 650 °C;
2d: 3,24 mmol, 55 °C, 2 h, 650 °C;
2e: 4,64 mmol, 45 °C, 4 h, 650 °C;
2f: 1,94 mmol, 65 °C, 4 h, 650 °C;
2g: 3,81 mmol, 60 °C, 2 h, 620 °C;
2h: 43,5 mmol, 95 °C, 6 h, 510 °C;
2i: 1,24 mmol, 140 °C, 1,5 h, 500 °C;
2j: 7,04 mmol, 110 °C, 2 h, 600 °C.

Die am Ende des Thermolyserohrs mit flüssigem N_2 ausgefrorenen Produkte wurden mit $CDCl_3$ beschickt; von einer Lösung der Produkte in $CDCl_3$ von –50 °C wurden 1H -, ^{11}B -NMR- und IR-Spektren angefertigt. Der Vergleich der Meßdaten mit literaturbekannten Daten ergab, daß bei der Zersetzung von **2c–i** jeweils nur Iminoborane entstanden war. Die relativ stabilen Iminoborane **1h** und

i wurden bei jeweils 20 °C/0,001 Torr aus der Kühlfalle in einen Kolben kondensiert und gewogen; man erhielt 94 bzw. 48% der gemäß Thermolyseprodukt möglichen Menge; der Rest des Iminoborans war in der Kühlfalle bei 20 °C zu **2h** bzw. **i** cyclodimerisiert. – Die Zersetzung von **2b** lieferte am Boden der vorgelegten Kühlfalle reines Iminoboran **1b**, das mit einer auf –50 °C gekühlten medizinischen Spritze in einen gekühlten Kolben umgefüllt, gewogen und anschließend spektroskopisch wie oben identifiziert wurde. Die Ausbeute an **1b** betrug 18%. Der Rest des Thermolyseguts hatte sich als unzersetztes **2b** am oberen Rand der Kühlfalle abgeschieden. – Das bei der Thermolyse von **2j** aufgefangene Produktgemisch enthielt kein bei –50 °C nachweisbares Iminoboran **1j**. Durch Sublimation bei 110 °C/0,001 Torr gewinnt man 61% des eingesetzten **2j** zurück. Die Natur des hellbraunen, schwerflüchtigen Rückstands wurde nicht aufgeklärt.

Gasphasenthermolyse der Borazine **3b–d, f** und der Dewar-Borazine **3e', j'**

Die Borazine und Dewar-Borazine wurden ebenso wie die Diazadiboretidine thermolysiert. Die eingesetzten Stoffmengen, die Temperatur im Vorratskolben, die zum Durchsatz benötigte Zeit und Thermolyse-Temperatur hatten die folgenden Werte:

1,68 mmol **3b**, 70 °C, 2 h, 650 °C;
 1,74 mmol **3c**, 100 °C, 2 h, 650 °C;
 1,17 mmol **3d**, 100 °C, 2 h, 650 °C;
 0,27 mmol **3e'**, 120 °C, 3 h, 600 °C;
 1,20 mmol **3f**, 110 °C, 3 h, 650 °C;
 2,54 mmol **3j'**, 160 °C, 1,5 h, 530 °C.

Wie die NMR- und IR-spektroskopische Charakterisierung der ausgefrorenen Produkte bei –50 °C ergab, waren aus **3c, d, e', f** nur die Iminoborane **1c–f** entstanden. – Die Thermolyse von **3b** ergab am Boden der Kühlfalle ein Produkt, das wie oben in einen Kolben überführt, gewogen und identifiziert wurde, nämlich 48% der gemäß **3b** → **1b** möglichen Menge an **1b**. Am oberen Fallrand hatte sich **2b** abgesetzt, das bei R.T. in **4b** überging, vom Fallrand mit Toluol weggelöst und bei 70 °C/10 Torr destilliert wurde, wobei man 31% der nach **2b** → **3b** möglichen Menge an **2b** erhält. – Bei der Thermolyse von **3j'** erhält man eine Mischung, deren 1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ bei –30 °C anzeigt, daß unzersetztes **3j'** neben den Produkten **2j** und **1j** im Verhältnis 1,15:1,03:1,00 vorliegt.

Thermolyse der Borazine **3b–d, f** und der Dewar-Borazine **3e', j'** in der Schmelze

Die Borazine bzw. Dewar-Borazine wurden in einer Falle, die in einen Röhrenofen eintauchte, unter N₂-Gas erhitzt. Die Produkte **2b–d** wurden durch Destillation, **2e, f** durch Sublimation und **2j** durch Kristallisation aus Hexan gewonnen. Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer ¹H-, ¹¹B-NMR- und Massenspektren mit bekannten Literaturdaten identifiziert; dabei fiel **2b** bei R.T. wie üblich als Achtring-Produkt **4b** an. – Die Mengen an Ausgangsstoffen, die Thermolyse-Zeiten und -Temperaturen, die Destillations- bzw. Sublimationstemperaturen der Produkte (bei 0,001 Torr; im Falle von **2b** bei 460 Torr) und deren Ausbeuten gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

3,82 mmol **3b**, 1,5 h, 320 °C, 320 °C, 83% **2b** bzw. **4b** [9];
 3,00 mmol **3c**, 1 h, 200 °C, 35 °C, 63% **2c** [9];
 2,83 mmol **3d**, 2 h, 250 °C, 60 °C, 53% **2d** [9];
 10,4 mmol **3e'**, 1 h, 160 °C, 50 °C, 85% **2e** [11];
 2,40 mmol **3f**, 1 h, 250 °C, 65 °C, 71% **2f** [8];
 1,05 mmol **3j'**, 3 h, 300 °C, –, 64% **2j** [12].

Röntgenstrukturanalyse von **3j**

Ein Kristall der Größe 0,44 × 0,51 × 0,53 mm³ wurde in einer Glaskapillare eingeschmolzen und mit einem Nicolet-R 3m/V-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. Zelldimensionen: *a* = 1559,5(6), *b* = 1907,9(2,7), *c* = 1004,8(4) pm, *β* = 98,94°, *V* = 2,954(4) nm³, *D*_{ber.} = 1,08 g/cm³, *μ* = 0,06 mm⁻¹, *Z* = 4, Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14), 4010 unabhängige Reflexe, davon 3138 beobachtet [*F*_o ≥ 4σ(*F*)]. Die Phenylgruppen wurden mit Ausnahme ihrer *ipso*-Atome starr gerechnet (CC 139,6 pm; CCC 120°), so daß die entsprechenden Atomkoordinaten in Tab. I ohne Standardabweichungen angegeben sind. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXTL-PLUS verwendet (295 Parameter). *R* = 0,064, *R*_w = 0,075, maximale Restelektronendichte 0,26 · 10⁻⁶ e/pm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 320241, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117**, 1089 (1984).
- [2] J. Münster, Diplomarbeit, TH Aachen (1989).
- [3] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **112**, 3811 (1979).
- [4] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31**, 123 (1987).
- [5] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid und R. Boese, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1069 (1984).
- [6] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho und P. Paetzold, *Z. Naturforsch.* **43b**, 61 (1988).
- [7] H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, *Chem. Ber.* **117**, 1954 (1984).
- [8] K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116**, 2994 (1983).
- [9] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold und C. von Plotho, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1696 (1984).
- [10] P. Paetzold, K. Delpy und R. Boese, *Z. Naturforsch.* **43b**, 839 (1988).
- [11] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, *Chem. Ber.* **118**, 3205 (1985).
- [12] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch und G. Winter, *Chem. Ber.* **119**, 900 (1986).
- [13] P. Schreyer, P. Paetzold und R. Boese, *Chem. Ber.* **121**, 195 (1988).
- [14] H. Steuer, A. Meller und G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **295**, 1 (1985).
- [15] P. Paetzold und C. von Plotho, *Chem. Ber.* **115**, 2819 (1982).
- [16] N. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR, Grundlagen und Fortschritt*, Bd. 14, Springer, Berlin (1978).
- [17] H. C. Newsom, W. D. English, A. L. McCloskey und W. G. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4134 (1961).
- [18] R. Köster und R. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 169 (1968).