

- [1] R. Tschesche, *Heterocycles* 4/1 (1976) 107.  
 [2] R. J. Stonard, R. J. Andersen, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3687; *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2121.  
 [3] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Bökens, H. Griesser, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2680.  
 [4] U. Schmidt, U. Schanbacher, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 1205.  
 [5] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, J. Häusler, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 2153.  
 [6] U. Schmidt, A. Lieberknecht, J. Wild, *Synthesis* 1984, 53.  
 [7] R. J. Andersen, R. J. Stonard, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 2325.  
 [8] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, H. Bökens, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4911.  
 [9] T. L. Gilchrist, D. A. Lingham, T. G. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1089.  
 [10] Durch *N*-Acylierung des 6-Bromindol-3-carbaldehyds: A. Da Settino, M. F. Saettone, E. Nannipieri, P. Barili, *Gazz. Chim. Ital.* 97 (1967) 1304.  
 [11] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2567; 99 (1977) 5946.  
 [12] W. Steglich, H.-G. Bath, *Angew. Chem.* 83 (1971) 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 75.  
 [13] Die Konfiguration an der Doppelbindung der Dehydrotripeptide 11 ließ sich durch einen Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmen. Charakteristische  $\delta$ -Werte (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Z-11: 4.42–4.46 (m, 1H; CH-Leu); 4.85 (dd, 1H, *J* = 15, *J'* = 5.4 Hz; CH-Trp); E-11: 4.50–4.59 (m, 2H; CH-Leu und CH-Trp).

### Kationen mit Bor der Koordinationszahl drei: 1,3,2,4-Diazadiboretidinium-Salze

Von Heinrich Nöth\* und Siegfried Weber

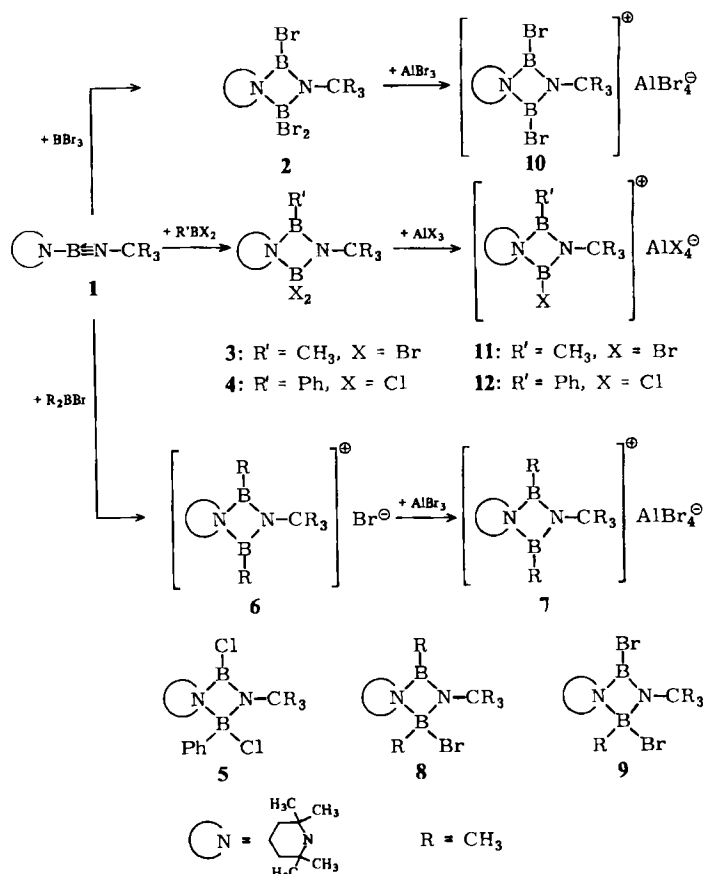
Das leicht zugängliche *tert*-Butylimino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran **1** wird von Borhalogeniden halogenboriert: Mit BBr<sub>3</sub> entsteht der Vierring-Heterocycus **2**<sup>[1]</sup>. Die Addition von Dibrom(methyl)boran an **1** führt unter Methylborierung<sup>[2]</sup> zum Heterocycus **3**, dessen Struktur eindeutig aus den NMR-Daten ableitbar ist. Bei der Einwirkung von Dichlor(phenyl)boran auf **1** beobachtet man eine Phenylborierung zu **4** und eine Chlorborierung zu **5**. Eine Trennung dieser Isomere gelang bisher nicht.

Die Addition von Bromdimethylboran an **1** ergibt ein unerwartetes 1:1-Addukt: Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt es nur ein einziges Signal bei  $\delta$  = 48.9; ferner findet man nur je ein <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signal für die *B*-Methylgruppen und die Methylgruppen am Piperidinring. Diese Daten legen eine höhere Symmetrie als z. B. in **2** nahe. In Zusammenhang mit einer erheblichen elektrischen Leitfähigkeit in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung sprechen die spektroskopischen Daten für das spirocyclische 1,3,2,4-Diazadiboretidiniumbromid **6**. Diese Zuordnung wird durch die Addition von AlBr<sub>3</sub> gestützt: Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Parameter von **6** ändern sich dabei kaum, da die Lewis-Säure AlBr<sub>3</sub> das Bromid **6** nur in das Tetrabromoaluminat **7** überführt.

Diese Ergebnisse legen nahe, daß das zu erwartende Addukt **8** wegen der zu schwach aciden CH<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-Gruppe instabil ist. Damit erklärt sich auch, daß **1** durch CH<sub>3</sub>BBr<sub>2</sub> methyl- und nicht bromboriert wird<sup>[2]</sup>. Zunächst entsteht das Bromborierungsprodukt **9**, das sich unter Bromid-Wanderung rasch in das stabilere **3** umlagert.

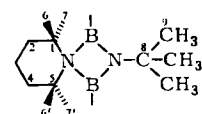
Die hohe Beweglichkeit von Halogenid in **2**, **3**, **4** und **5** wird auch dadurch unterstrichen, daß mit Aluminiumhalogeniden ein Halogenid-Ion aus den Heterocyclen abgespalten wird. Dabei entstehen die Tetrahalogenoaluminat **10**, **11** und **12**; erwartungsgemäß führt das Isomerengemisch **4**, **5** zum gleichen Kation. Charakteristische Daten finden sich in Tabelle 1.

Die neuartigen Kationen **6**, **7**, **10**, **11** und **12** mit Bor der Koordinationszahl 3 enthalten ein Diborylamin-Struk-



turelement ( $>B-\dot{N}-B<$ ); sie sind isoelektronisch mit Al-lyl-Kationen, und dies sehen wir als Ursache für ihre hohe Bildungstendenz an.

Tabelle 1. Einige charakteristische NMR-Daten der Verbindungen **3**–**7** und **10**–**12**. Die Verbindungen **2**–**6** wurden aus äquimolaren Mengen **1** und Halogen(organo)boran in Pentan erhalten, die Tetrahalogenoaluminat aus diesen Verbindungen und der äquivalenten Menge AlX<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung [3].



<b>3</b> :	Fp = 99–100°C; $\delta^{11}B$ 38.1, 0.0; $\delta^1H$ 1.38–0.95 (H2–4), 1.71 (H7), 1.65 (H6), 1.47 (H9), 0.52 (BCH <sub>3</sub> )
<b>4</b> :	$\delta^{11}B$ 36.8, 9.6; $\delta^{13}C$ 62.4 (C1, 5), 53.3 (C8), 40.6 (C2, 4), 34.2, 32.0, 27.6, 27.4 (C6, 7), 30.7 (C9), 16.5 (C3) sowie Signale im Phenylgruppen-Bereich
<b>5</b> :	$\delta^{11}B$ 29.0, 21.9; $\delta^{13}C$ 59.9 (C1, 5), 53.8 (C8), 39.9 (C2, 4), 32.5, 27.8 (C6, 7), 31.2 (C9), 16.3 (C3) sowie Signale im Phenylgruppen-Bereich
<b>6</b> :	Fp = 108–110°C (Zers.); $\delta^{11}B$ 48.9; $\delta^1H$ 1.86 (H2–4), 1.53 (H6, 7), 1.49 (H9), 1.37 (BCH <sub>3</sub> ); $\delta^{13}C$ 5.7 (BCH <sub>3</sub> ) und weitere Signale
<b>7</b> :	Fp = 151–152°C (Zers.); $\delta^{11}B$ 47.8; $\delta^{27}Al$ 79.9, $h_{(1/2)}$ 15 Hz; $\delta^1H$ 1.83 (H2–4), 1.48 (H6, 7), 1.41 (H9), 1.30 (BCH <sub>3</sub> )
<b>10</b> :	Zersp. 74–76°C; $\delta^{11}B$ 36.8; $\delta^{27}Al$ 79.7, $h_{(1/2)}$ 15 Hz; $\delta^1H$ 2.02 (H2–4), 1.70 (H6, 7), 1.58 (H9)
<b>11</b> :	Zersp. 117–118°C; $\delta^{11}B$ 47.8, 36.5; $\delta^{27}Al$ 79.9, $h_{(1/2)}$ 15 Hz; $\delta^1H$ 1.92 (H2–4), 1.66, 1.52 (H6, 7), 1.51 (H9), 1.44 (BCH <sub>3</sub> )
<b>12</b> :	$\delta^{11}B$ 46.4, 37.6; $\delta^{27}Al$ 103.7, $h_{(1/2)}$ 25 Hz; $\delta^1H$ 1.97 (H2–4), 1.72, 1.56 (H6, 7), 1.34 (H9), 7.52–7.70 (BC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

Eingegangen am 3. August 1984 [Z 946]

\* Prof. Dr. H. Nöth, Dr. S. Weber  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

- [1] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1460.  
 [2] Organoborierungen von Iminoboranen: P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* 114 (1981) 298; P. Paetzold, A. Richter, T. Thijsen, S. Württemberg, *ibid.* 112 (1979) 3811.  
 [3] Präparative Details siehe S. Weber, Dissertation, Universität München 1984.