

- [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*-Aclylierung 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 ¹H-NMR-Spektren bestimmen. Charakteristische δ -Werte (300 MHz, CDCl₃): *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

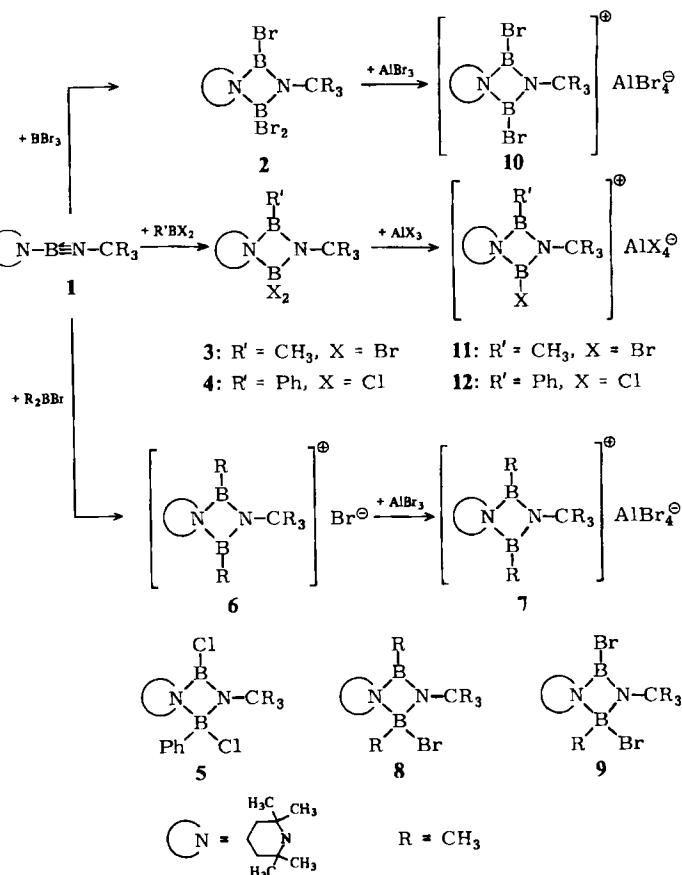
Das leicht zugängliche *tert*-Butylimino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1 wird von Borhalogeniden halogeniert: Mit BBr₃ entsteht der Vierring-Heteroclycus 2^[1]. Die Addition von Dibrom(methyl)boran an 1 führt unter Methylborierung^[2] zum Heteroclycus 3, dessen Struktur eindeutig aus den NMR-Daten 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 ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt es nur ein einziges Signal bei δ =48.9; ferner findet man nur je ein ¹H- und ¹³C-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 CH₂Cl₂-Lösung sprechen die spektroskopischen Daten für das spirocyclische 1,3,2,4-Diazadiboretidiniumbromid 6. Diese Zuordnung wird durch die Addition von AlBr₃ gestützt: Die ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Parameter von 6 ändern sich dabei kaum, da die Lewis-Säure AlBr₃ das Borid 6 nur in das Tetrabromoaluminat 7 überführt.

Diese Ergebnisse legen nahe, daß das zu erwartende Addukt 8 wegen der zu schwach aciden CH₃BN₂-Gruppe instabil ist. Damit erklärt sich auch, daß 1 durch CH₃BBR₂ methyl- und nicht bromboriert wird^[2]: Zunächst entsteht das Bromborierungsprodukt 9, das sich unter Bromid-Wanderung rasch in das stabilere 3 umlagert.

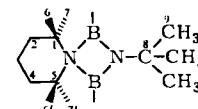
Die hohe Beweglichkeit von Halogenid in 2, 3, 4 und 5 wird auch dadurch unterstrichen, daß mit Aluminiumhalogeniden ein Halogenid-Ion aus den Heterocyclen abgespalten wird. Dabei entstehen die Tetrahalogenoaluminate 10, 11 und 12; erwartungsgemäß führt das Isomergemisch 4, 5 zum gleichen Kation. Charakteristische 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—N—B<); sie sind isoelektronisch mit Alkyl-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 Tetrahalogenoaluminate aus diesen Verbindungen und der äquivalenten Menge AlX₃ in CH₂Cl₂-Lösung [3].



- 3: Fp=99–100°C; $\delta^{11}\text{B}$ 38.1, 0.0; $\delta^1\text{H}$ 1.38–0.95 (H2–4), 1.71 (H7), 1.65 (H6), 1.47 (H9), 0.52 (BCH₃)
 4: $\delta^{11}\text{B}$ 36.8, 9.6; $\delta^{13}\text{C}$ 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
 5: $\delta^{11}\text{B}$ 29.0, 21.9; $\delta^{13}\text{C}$ 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
 6: Fp=108–110°C (Zers.); $\delta^{11}\text{B}$ 48.9; $\delta^1\text{H}$ 1.86 (H2–4), 1.53 (H6, 7), 1.49 (H9), 1.37 (BCH₃); $\delta^{13}\text{C}$ 5.7 (BCH₃) und weitere Signale
 7: Fp=151–152°C (Zers.); $\delta^{11}\text{B}$ 47.8; $\delta^{27}\text{Al}$ 79.9, h_{1/2}, 15 Hz; $\delta^1\text{H}$ 1.83 (H2–4), 1.48 (H6, 7), 1.41 (H9), 1.30 (BCH₃)
 10: Zersp. 74–76°C; $\delta^{11}\text{B}$ 36.8; $\delta^{27}\text{Al}$ 79.7, h_{1/2}, 15 Hz; $\delta^1\text{H}$ 2.02 (H2–4), 1.70 (H6, 7), 1.58 (H9)
 11: Zersp. 117–118°C; $\delta^{11}\text{B}$ 47.8, 36.5; $\delta^{27}\text{Al}$ 79.9, h_{1/2}, 15 Hz; $\delta^1\text{H}$ 1.92 (H2–4), 1.66, 1.52 (H6, 7), 1.51 (H9), 1.44 (BCH₃)
 12: $\delta^{11}\text{B}$ 46.4, 37.6; $\delta^{27}\text{Al}$ 103.7, h_{1/2}, 25 Hz; $\delta^1\text{H}$ 1.97 (H2–4), 1.72, 1.56 (H6, 7), 1.34 (H9), 7.52–7.70 (BC₆H₅)

Eingegangen am 3. August 1984 [Z 946]

- [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. Thijssen, S. Würtzenberg, *ibid.* 112 (1979) 3811.
 [3] Präparative Details siehe S. Weber, Dissertation, Universität München 1984.

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. S. Weber

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2