

# Enthalogenierung von Aminodihalogenboranen durch Na/K-Legierung in Gegenwart von Naphthalin, Bis(trimethylsilyl)butadiin und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien

Walter Maringele, Henning Knop, Dietmar Bromm, Anton Meller\*, Sven Dielkus, Regine Herbst-Irmer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 10. März 1992

**Key Words:** Aminoboranes / Diborylethyne / Diboryl oxide / 2,4,5-Triborabicyclo[1.1.1]pentane / 1,3-Diboretane

## Dehalogenation of Aminodihalogenoboranes by Na/K Alloy in the Presence of Naphthalene, Bis(trimethylsilyl)butadiyne, and 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene

Reaction of naphthalene with Na/K alloy and [(2,6-diisopropylphenyl)methylamino]difluoroborane (**1**) in 1,2-dimethoxyethane yields the aminodimethoxyborane **2**, the bis(amino)borane **3**, the diborylethyne **4**, and the diboryl oxide **5**. By addition of a mixture of bis(trimethylsilyl)butadiyne or 2,5-

dimethyl-2,4-hexadiene with dichloro(diisopropylamino)borane to Na/K alloy in hexane the 2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentane **7** and the diboretane **8**, resp., are obtained.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-, IR, and MS data are given. For **2**–**4**, **7** and **8** X-ray structure analyses are performed.

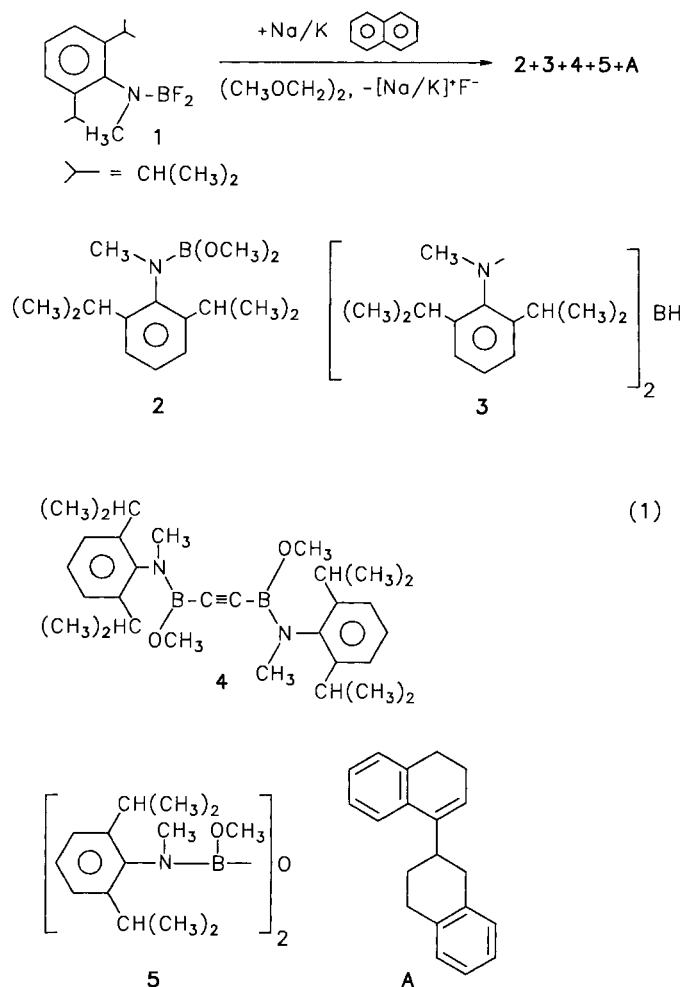
Klassische Strukturen von borreichen Bor-Kohlenstoff-Verbindungen sind dann stabil, wenn der Elektronenmangel am Bor über  $\pi$ -Bindungen von Aminogruppen ausgeglichen werden kann<sup>[1–3]</sup>. Ebenso sind Carben-analoge Borverbindungen mit Aminogruppen weniger reaktiv als Organyl-substituierte Species<sup>[4,5]</sup>. Eine zusätzliche Stabilisierung lassen sperrige Substituenten erwarten. Über die Borylierung aromatischer Verbindungen durch Dehalogenierungsprodukte von (Dialkylamino)dihalogenoboranen haben wir mehrfach berichtet<sup>[6,7]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

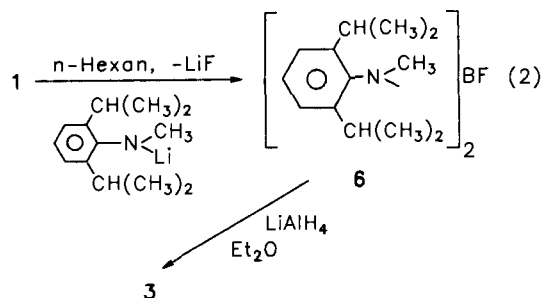
Als sterisch stark gehindertes Dihalogeno(diorganylaminobor)an haben wir [(2,6-Diisopropylphenyl)methylamino]difluorboran (**1**) gewählt, welches infolge der Unmöglichkeit von 1,4-Additionen an den substituierten Aromaten selbst nicht mit seinen Dehalogenierungsprodukten reagiert und unschwer aus  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  und 2,6-Diisopropyl-*N*-methylanilin in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin zugänglich ist.

Setzt man Naphthalin mit Na/K-Legierung und anschließend mit **1** in 1,2-Dimethoxyethan um, so erhält man nach Gl. (1) [(2,6-Diisopropylphenyl)methylamino]dimethoxyboran (**2**), Bis[(2,6-diisopropylphenyl)methylamino]boran (**3**), 1,2-Bis{[(2,6-diisopropylphenyl)methylamino]methoxyboryl}ethin (**4**) sowie das bereits bekannte 1',2',3,3',4,4'-Hexahydro-1,2'-binaphthyl (**A**)<sup>[8–10]</sup>. Massenspektrometrisch und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch wurde noch das Diboryloxid **5** nachgewiesen.

Verbindung **4** entsteht offenbar durch Einschubung der  $[\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{iC}_3\text{H}_7)_2]$ -Einheit in die  $\text{CH}_2-\text{O}$ -Bindungen von 1,2-Dimethoxyethan und nachfolgende Dehydrierung zum Alkinderivat (unter Wasserstoffübertragung an

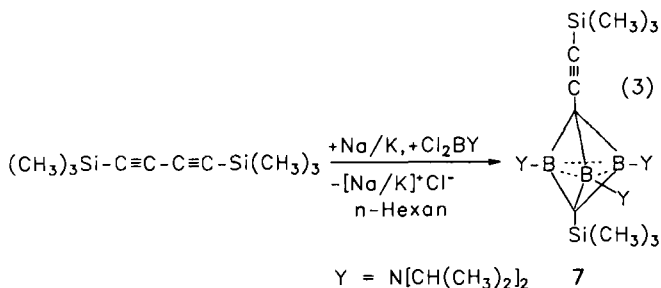


das Naphthalin). Der  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert für **3** liegt im Erwartungsbereich von 23,0, für **5** bei 18,5. Die Aufspaltung der Resonanzlinien der  $\text{NCH}_3$ - und  $\text{OCH}_3$ -Gruppen in drei Signale und der Aromaten-C-Atome in jeweils zwei Signale für **4** deuten auf ein Gemisch von zwei Isomeren hin. Um die Bildung der Verbindungen **2**, **4** und **5**, welche unter Mitwirkung des Lösungsmittels entstehen, auszuschalten, wurde die Reaktion auch in *n*-Hexan durchgeführt. Dabei wurde nur **3** isoliert. Es zeigt sich, daß das oder die Enthalogenisierungsprodukt(e) von **1** möglicherweise aus sterischen Gründen nicht in der Lage sind, sich an das Ringsystem des Naphthalins zu addieren, wie wir das im Falle von (Diisopropylamino)difluorboran beobachtet haben<sup>[11,12]</sup>. **3** wurde in besserer Ausbeute erhalten, wenn **1** zunächst mit 2,6-Diisopropyl-*N*-lithio-*N*-methylanilin zu Bis[(2-6-diisopropylphenyl)methylamino]fluorboran (**6**) umgesetzt wurde, welches anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  zu **3** hydriert wurde [Gl. (2)].



Bei der Enthalogenisierung von Dichlor(diisopropylamino)boran mit Na/K-Legierung in Gegenwart von Norbornenderivaten wurden 1,2,3-Triborolane erhalten<sup>[2]</sup>. Das mit 2,5-Norbornadien gebildete Triborolanderivat setzt sich in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu 2,4,5-Tris(diisopropylamino)-2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentan um<sup>[2]</sup>.

Dieser Verbindungstyp wurde nun auch bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)butadiin mit Na/K-Legierung und Dichlor(diisopropylamino)boran nach Gl. (3) erhalten.



2,4,5-Tris(diisopropylamino)-1-(trimethylsilyl)-3-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]-2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentan (**7**) ist, wie der  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 22,8 zeigt, nicht als 1,5-Dicarba-closo-pentaboran(**5**), sondern eher als klassisch gebundener Bicyclus zu betrachten<sup>[2,13,14]</sup>. B—B-Wechselwirkungen sind aber doch wahrscheinlich, da man sonst das  $\delta^{11}\text{B}$ -Signal (für eine  $\text{C}_2\text{BN}$ -Gruppierung) bei wesentlich tieferem Feld erwarten müßte<sup>[15,16]</sup>.

Führt man die Enthalogenisierung von Dichlor(diisopropylamino)boran mit Na/K-Legierung in Gegenwart von 2,5-

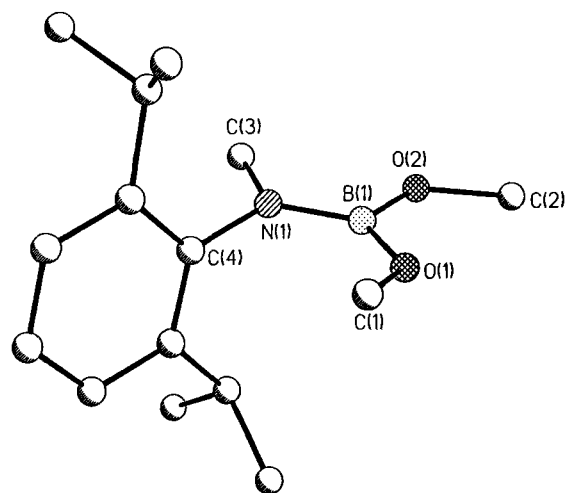


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)—N(1) 141,0(2), B(1)—O(1) 136,5(2), B(1)—O(2) 136,8(2); N(1)—B(1)—O(1) 127,1(1), N(1)—B(1)—O(2) 116,1(1), O(1)—B(1)—O(2) 116,8(1)

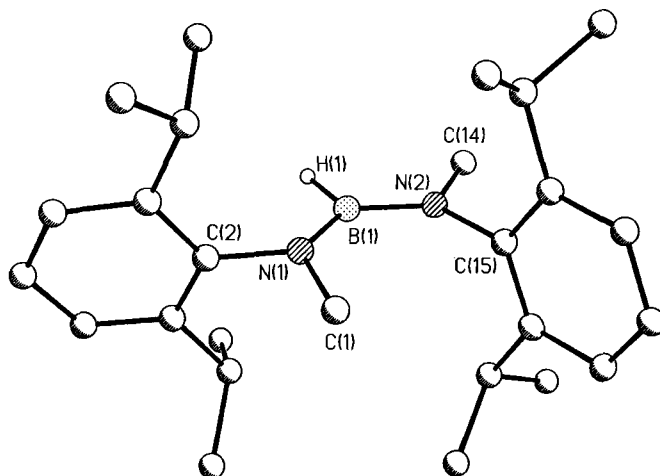
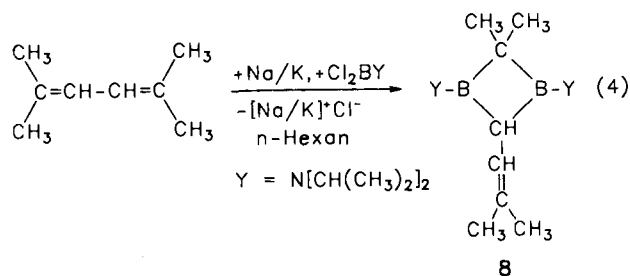


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)—N(1) 141,3(2), B(1)—N(2) 141,2(2), B(1)—H(1) 111,5(20); N(1)—B(1)—N(2) 128,7(2), N(1)—B(1)—H(1) 115,7(7), N(2)—B(1)—H(1) 115,6(7)

Dimethyl-2,4-hexadien durch, entsteht nach Gl. (4) das Diboretanderivat **8**, das nur in geringer Ausbeute durch Kristallisation aus einer Fraktion der Destillate erhalten wurde.



#### Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **2–4**, **7** und **8**<sup>[17]</sup>

Abb. 1–5 zeigen die Strukturen der Verbindungen **2–4**, **7** und **8** im Kristall. Die Atomkoordinaten sind in den

Tab. 1–5 zusammengestellt. In Struktur 7 sind die Abstände der Boratome untereinander mit ca. 197 pm relativ kurz, aber für B–B-Bindungen zu lang. Schwache bindende (BB)-Wechselwirkungen werden auch durch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wahrscheinlich gemacht<sup>[2]</sup>.

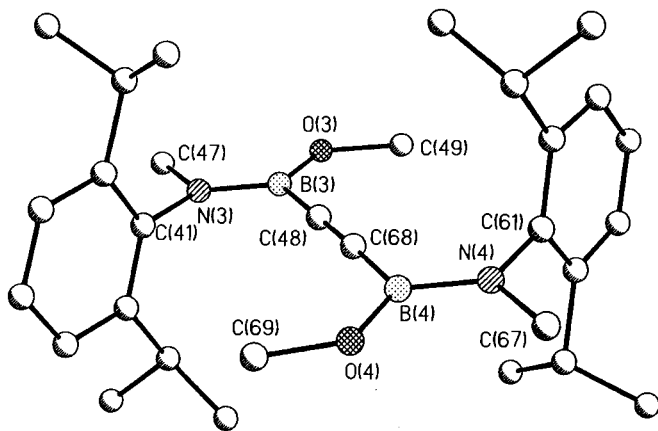


Abb. 3. Struktur eines Moleküls von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)–O(1) 136.7(4), B(2)–O(2) 136.6(4), B(3)–O(3) 136.9(4), B(4)–O(4) 137.4(4), B(1)–C(8) 154.2(5), B(2)–C(28) 154.0(5), B(3)–C(48) 153.2(5), B(4)–C(68) 153.6(5), C(8)–C(8a) 121.9(6), C(28)–C(28a) 121.9(6), C(48)–C(68) 121.6(5); O(1)–B(1)–N(1) 119.2(3), O(2)–B(2)–N(2) 119.2(3), O(3)–B(3)–N(3) 118.7(3), O(4)–B(4)–N(4) 117.9(3), O(1)–B(1)–C(8) 120.5(3), O(2)–B(2)–C(28) 122.1(3), O(3)–B(3)–C(48) 121.9(3), O(4)–B(4)–C(68) 121.8(3), N(1)–B(1)–C(8) 120.3(3), N(2)–B(2)–C(28) 118.8(3), N(3)–B(3)–C(48) 119.4(3), N(4)–B(4)–C(68) 120.4(3)

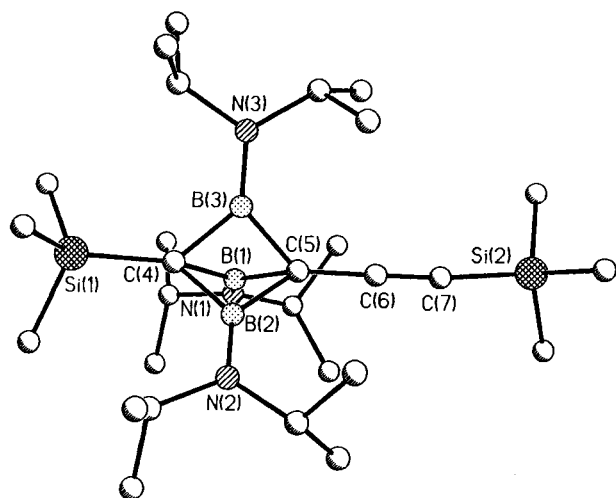


Abb. 4. Struktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)–C(4) 160.1(4), B(2)–C(4) 160.1(5), B(3)–C(4) 160.0(5), B(1)–C(5) 160.3(4), B(2)–C(5) 160.8(5), B(3)–C(5) 159.3(5), B(1)–N(1) 139.4(4), B(2)–N(2) 139.1(5), B(3)–N(3) 140.2(4), C(4)–Si(1) 184.6(3), C(5)–C(6) 142.7(4), C(6)–C(7) 120.8(4), B(1)–C(4)–B(2) 76.1(2), B(1)–C(4)–B(3) 76.1(2), B(2)–C(4)–B(3) 76.2(2), B(1)–C(5)–B(2) 75.9(2), B(1)–C(5)–B(3) 76.2(2), B(2)–C(5)–B(3) 76.2(2), C(4)–B(1)–C(5) 89.2(2), C(4)–B(2)–C(5) 89.0(2), C(4)–B(3)–C(5) 89.6(2), N(1)–B(1)–C(4) 135.1(3), N(2)–B(2)–C(4) 135.6(3), N(3)–B(3)–C(4) 134.5(3), N(1)–B(1)–C(5) 135.7(3), N(2)–B(2)–C(5) 135.4(3), N(3)–B(3)–C(5) 135.9(3)

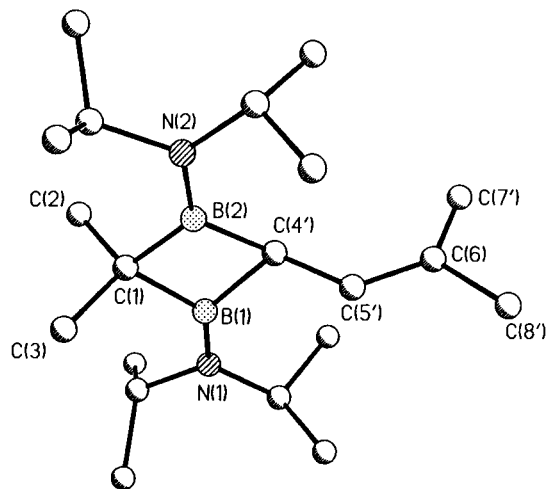


Abb. 5. Struktur von 8 im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)–C(1) 161.4(3), B(1)–C(4') 163.1(5), B(1)–C(4'') 163.6(5), B(2)–C(1) 161.6(3), B(2)–C(4') 163.9(5), B(2)–C(4'') 163.2(5), C(4')–C(5') 148.5(5), C(4'')–C(5'') 148.4(6), C(5')–C(6) 136.7(4), C(5'')–C(6) 138.2(4); C(1)–B(1)–C(4'), 96.3(2), C(1)–B(1)–C(4'') 95.8(2), C(1)–B(2)–C(4') 96.0(2), C(1)–B(2)–C(4'') 95.9(2), C(1)–B(1)–N(1) 129.7(2), C(1)–B(2)–N(2) 130.0(2), C(4')–B(1)–N(1) 133.0(2), C(4'')–B(1)–N(1) 133.7(2), C(4')–B(2)–N(2) 133.3(2), C(4'')–B(2)–N(2) 133.2(2), B(1)–C(4')–C(5') 123.1(4), B(1)–C(4'')–C(5'') 122.9(4), B(2)–C(4')–C(5') 122.7(4), B(2)–C(4'')–C(5'') 121.7(4), C(4')–C(5')–C(6) 127.4(4), C(4'')–C(5'')–C(6) 126.5(4)

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter trockenem  $\text{N}_2$  ausgeführt. – Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen und Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Göttingen. – NMR (Standards):  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  (TMS, int.),  $^{11}\text{B}$  ( $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  ext.),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{F}_6$  int.); Bruker AM 250. – MS: EI (70 eV), FI: Varian MAT CH5. – Ausgangsverbindungen: 2,6-Diisopropyl-*N*-methylanilin<sup>[18,19]</sup>,  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{iPr})_2$ <sup>[20]</sup>.

[2,6-Diisopropylphenyl)methylamino]difluorboran (1): Zu 2.32 mol (327.9 g)  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  wurden unter Eiskühlung 1.26 mol (162.8 g) Ethyldiisopropylamin und anschließend 1.26 mol (241.1 g) 2,6-Diisopropyl-*N*-methylanilin getropft. Nach Erwärmen auf 20 °C und 2stdg. Rühren werden die gebildeten Salze in der Drucknutsche abgetrennt, gewaschen, aus dem Filtrat wird der Ether abdestilliert und die Mischung dann über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält 239.2 g (79%, bezogen auf Diisopropylmethyl-anilin) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 47 °C/0.0013 mbar. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.18 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 12H,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.69 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.07 (sept,  $^3J$  = 6.9 Hz, 2H,  $\text{CHCH}_3$ ), 7.08 (m, 3H, 3- bis 5-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.06, 24.47, 24.48 ( $\text{CHCH}_3$ ), 28.02 ( $\text{CHCH}_3$ ), 37.08 ( $\text{NCH}_3$ ), 123.99 (C-3,5), 127.63 (C-4), 138.14, 138.18 (C-1), 145.90, 145.92 (C-2,6). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 17.2 ( $h_{1/2}$  = 356 Hz). –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 30.3 [dd,  $^2J(\text{FF})$  = 370,  $^1J(\text{BF})$  = 46 Hz]. – MS (EI).  $m/z$  (%) = 239 (46) [ $\text{M}^+$ ], 224 (100); (FI): 239 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{N}$  (239.2) Ber. C 65.15 H 8.61 N 6.50  
Gef. C 65.30 H 8.43 N 6.86

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2–5 und A: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 1 mol Na/K-Legierung (26.1 g K,

7.6 g Na) in 1000 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) bzw. *n*-Hexan werden innerhalb 1 h 128.2 g (1.0 mol) Naphthalin gegeben. Die Suspension in DME (ockerfarbig) wird noch 6 h nachgerührt, jene in *n*-Hexan (schwarz) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zutropfen von jeweils 119.6 g (0.5 mol) **1** wird noch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Für DME resultiert zunächst eine blaue, für *n*-Hexan eine violette Suspension, die sich beide beim Erhitzen nach Schwarz verfärben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand fraktionierend destilliert. Zuerst gehen jeweils etwa 64 g Naphthalin bei 80°C/0.002 mbar über, danach werden bei höherer Temperatur Fraktionen gewonnen, die dann jeweils nochmals über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert werden. Man erhält schließlich aus der Reaktion mit DME 17 g (13%) **2** (Sdp. 75°C/0.002 mbar, Schmp. 36°C), 8.2 g (8%) **3** (Sdp. 175°C/0.002 mbar, Schmp. 145°C) und 37 g (29%, hier bezogen auf C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) **A** (Sdp. ≈ 200°C/0.002 mbar). **5** wurde massenspektroskopisch in einer Fraktion bei 125°C/0.002 mbar nachgewiesen (*m/z* 480), konnte aber nicht rein erhalten werden. **4** fiel in farblosen, prismatischen Kristallen an, als eine bei 190°C/0.002 mbar siedende Fraktion mit Toluol zum Sieden erhitzt und langsam abgekühlt wurde. Schmp. 190°C. Von **2** und **3** wurden Einkristalle durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Bei der Reaktion in *n*-Hexan fiel als einziges Reaktionsprodukt **3**, 24.8 g (25%), Sdp. 165°C/0.002 mbar, an.

**Darstellung von 6:** 0.11 mol (20.9 g) 2,6-Diisopropyl-*N*-methyl-anilin werden in 200 ml *n*-Hexan gelöst und mit 0.11 mol *n*-Butyllithium lithiiert (2 h unter Rückfluß). Die erhaltene Suspension wird in kleinen Portionen zu 26.3 g (0.11 mol) **1** in 100 ml *n*-Hexan gegeben. Man erhitzt noch 2 h unter Rückfluß, trennt von Ungelöstem in der Drucknutsche heiß ab, destilliert das Lösungsmittel in eine Kühlfalle und trocknet nach nochmaligem Umkristallisieren aus Hexan den gelblichen Feststoff i. Vak. Ausb. 38.6 g (85%) **6**, Schmp. 151°C.

**Darstellung von 3 ausgehend von 6:** Eine Suspension von 0.094 mol (38.6 g) **6** in 100 ml Diethylether wird unter Rühren zu 0.15 ml (5.7 g) LiAlH<sub>4</sub> in 300 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Dann wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Salze werden abgefrittet, der Ether wird im Rotationsverdampfer entfernt und **3** durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan erhalten, das i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 30.5 g (83%), Schmp. 145°C.

**[ (2,6-Diisopropylphenyl)methylamino]dimethoxyboran (2):** Schmp. 36°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.17 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 2.91 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.34 (sept, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 3.60 (s, br, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.02–7.09 (m, 3H, 3- bis 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 24.00, 25.76 (CHCH<sub>3</sub>), 28.29 (CHCH<sub>3</sub>), 39.60 (NCH<sub>3</sub>), 51.14, 52.59 (OCH<sub>3</sub>), 124.16 (C-3,5), 127.12 (C-4), 143.24 (C-1), 147.12 (C-2,6). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 645 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 263 (100) [M<sup>+</sup>]; (FI): 263 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>BNO<sub>2</sub> (263.2) Ber. C 68.23 H 10.00 B 4.10 N 5.41  
Gef. C 68.45 H 9.96 B 4.11 N 5.32

**Bis[ (2,6-diisopropylphenyl)methylamino]boran (3):** Schmp. 145°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.39 (dd, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.50 (vt, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.08 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.61 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 3.78 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 7.24–7.33 (m, 6H, 3- bis 5-H, 3'- bis 5'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 25.16, 26.11 (CHCH<sub>3</sub>), 28.31, 28.51 (CHCH<sub>3</sub>), 37.98, 45.77 (NCH<sub>3</sub>), 124.32, 124.45 (C-3,5,3',5'), 127.05, 127.47 (C-4,4'), 143.90, 146.37, 146.75, 148.17 (C-1,2,6,2',6',1'). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 27.8 (*h*<sub>1/2</sub> = 525 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 391 (100) [M<sup>+</sup> – H]; (FI): 392 (100). — IR (KBr): ν(BH) 2502 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>BN<sub>2</sub> (392.4) Ber. C 79.52 H 10.65 B 2.62 N 7.06  
Gef. C 79.58 H 10.53 B 2.75 N 7.14

**1,2-Bis[ (2,6-diisopropylphenyl)methylamino]methoxyboryl-ethin (4):** Schmp. 190°C. Keine Analyse, da zu wenig Reinsubstanz. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (d), 1.12 (d), 1.15 (d), 1.23 (d), 1.27 (d) (CHCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, insgesamt 8 CH<sub>3</sub>CH), 2.51 (s), 2.88 (s), 2.99 (s), 3.14 (s) (OCH<sub>3</sub>, NCH<sub>3</sub>). Im Fuß der Signale bei 2.8–3.1 finden sich die CHCH<sub>3</sub>-Signale als m (4H), 7.1–7.3 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.08, 24.22, 24.27, 24.34, 24.40, 24.61, 24.70, 24.95 (CHCH<sub>3</sub>); 27.66, 27.70, 27.72, 27.94 (CHCH<sub>3</sub>); 36.60,

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von **2**. *U*(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub>-Tensors

|       | x       | y       | z       | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| B(1)  | 3338(1) | 1792(2) | 6117(1) | 28(1) |
| O(1)  | 4383(1) | 2304(2) | 6060(1) | 42(1) |
| C(1)  | 4753(1) | 2819(3) | 5343(1) | 53(1) |
| O(2)  | 3250(1) | 969(2)  | 6831(1) | 37(1) |
| C(2)  | 4225(1) | 571(3)  | 7458(1) | 51(1) |
| N(1)  | 2332(1) | 2035(1) | 5521(1) | 27(1) |
| C(3)  | 1277(1) | 1404(2) | 5687(1) | 36(1) |
| C(4)  | 2165(1) | 3185(2) | 4836(1) | 25(1) |
| C(5)  | 2094(1) | 4881(2) | 4996(1) | 27(1) |
| C(51) | 2183(1) | 5558(2) | 5875(1) | 31(1) |
| C(52) | 3164(2) | 6746(3) | 6119(1) | 53(1) |
| C(53) | 1095(1) | 6399(2) | 5964(1) | 43(1) |
| C(6)  | 1931(1) | 5967(2) | 4320(1) | 33(1) |
| C(7)  | 1822(1) | 5399(2) | 3508(1) | 36(1) |
| C(8)  | 1864(1) | 3727(2) | 3357(1) | 34(1) |
| C(9)  | 2028(1) | 2593(2) | 4009(1) | 28(1) |
| C(91) | 2045(1) | 766(2)  | 3811(1) | 34(1) |
| C(92) | 3004(2) | 315(2)  | 3385(1) | 51(1) |
| C(93) | 925(1)  | 234(2)  | 3257(1) | 43(1) |

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von **3**. *U*(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub>-Tensors

|       | x        | y       | z       | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| B(1)  | 4409(2)  | 1501(2) | 4488(2) | 26(1) |
| N(1)  | 4975(1)  | 2704(1) | 5502(1) | 25(1) |
| C(1)  | 4915(2)  | 3853(1) | 5402(2) | 34(1) |
| C(2)  | 6005(2)  | 2966(1) | 6818(1) | 26(1) |
| C(3)  | 5441(2)  | 3038(1) | 7686(1) | 30(1) |
| C(4)  | 6477(2)  | 3348(2) | 8964(2) | 36(1) |
| C(5)  | 8010(2)  | 3565(2) | 9370(2) | 37(1) |
| C(6)  | 8541(2)  | 3480(2) | 8505(2) | 35(1) |
| C(7)  | 7560(2)  | 3187(1) | 7220(1) | 29(1) |
| C(8)  | 3738(2)  | 2720(2) | 7229(2) | 40(1) |
| C(9)  | 2888(3)  | 1330(2) | 6759(3) | 76(1) |
| C(10) | 3428(2)  | 3485(2) | 8243(2) | 54(1) |
| C(11) | 8188(2)  | 3071(2) | 6294(2) | 38(1) |
| C(12) | 8623(2)  | 1942(2) | 6067(2) | 58(1) |
| C(13) | 9555(2)  | 4268(2) | 6759(2) | 49(1) |
| N(2)  | 3572(1)  | 1093(1) | 3136(1) | 26(1) |
| C(14) | 3095(2)  | -208(2) | 2229(2) | 39(1) |
| C(15) | 3082(2)  | 1829(1) | 2482(1) | 25(1) |
| C(16) | 1627(2)  | 1864(1) | 2174(1) | 30(1) |
| C(17) | 1193(2)  | 2603(2) | 1567(2) | 38(1) |
| C(18) | 2149(2)  | 3273(2) | 1262(2) | 41(1) |
| C(19) | 3555(2)  | 3206(2) | 1541(2) | 37(1) |
| C(20) | 4051(2)  | 2482(1) | 2147(1) | 28(1) |
| C(21) | 551(2)   | 1146(2) | 2506(2) | 40(1) |
| C(22) | 288(3)   | 2031(2) | 3487(2) | 65(1) |
| C(23) | -1000(2) | 210(2)  | 1287(2) | 56(1) |
| C(24) | 5605(2)  | 2424(2) | 2429(2) | 36(1) |
| C(25) | 6932(2)  | 3720(2) | 3212(2) | 51(1) |
| C(26) | 5562(2)  | 1704(2) | 1165(2) | 62(1) |

36.97, 39.79, 40.35, 54.19, 54.23, 55.05 (NCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>); 123.52, 123.59, 123.68, 126.36, 126.54, 126.78 (C-3 bis -5), 145.34, 145.44, 146.32, 146.41 (C<sub>q</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.0 (h<sub>1/2</sub> = 400 Hz). — MS

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **4**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|       | x        | y        | z       | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|----------|---------|----------------|
| C(1)  | 3984(2)  | 1387(1)  | 6103(2) | 26(2)          |
| C(2)  | 3629(2)  | 1893(2)  | 6057(2) | 31(2)          |
| C(3)  | 3016(2)  | 1836(2)  | 6030(2) | 39(3)          |
| C(4)  | 2762(2)  | 1296(2)  | 6042(2) | 40(2)          |
| C(5)  | 3112(2)  | 804(2)   | 6081(2) | 36(3)          |
| C(6)  | 3725(2)  | 836(2)   | 6111(2) | 30(2)          |
| C(11) | 4089(2)  | 278(2)   | 6150(2) | 41(3)          |
| C(12) | 3755(2)  | -127(2)  | 5633(2) | 54(4)          |
| C(13) | 4208(2)  | -27(2)   | 6740(2) | 58(3)          |
| C(14) | 3896(2)  | 2495(2)  | 6044(2) | 37(3)          |
| C(15) | 3509(2)  | 2828(2)  | 5487(2) | 57(3)          |
| C(16) | 3949(2)  | 2836(2)  | 6602(2) | 52(3)          |
| N(1)  | 4622(1)  | 1432(1)  | 6133(1) | 25(2)          |
| C(7)  | 4697(2)  | 1458(2)  | 5556(2) | 34(2)          |
| B(1)  | 5128(2)  | 1453(2)  | 6660(2) | 26(3)          |
| C(8)  | 5028(2)  | 1448(2)  | 7258(1) | 32(2)          |
| O(1)  | 5715(1)  | 1480(1)  | 6641(1) | 35(2)          |
| C(9)  | 6249(2)  | 1541(2)  | 7173(2) | 48(3)          |
| C(21) | 1(2)     | 1806(1)  | 6141(2) | 25(2)          |
| C(22) | 338(2)   | 1298(2)  | 6137(2) | 29(2)          |
| C(23) | 929(2)   | 1357(2)  | 6112(2) | 35(3)          |
| C(24) | 1177(2)  | 1896(2)  | 6089(2) | 39(2)          |
| C(25) | 848(2)   | 2390(2)  | 6112(2) | 39(3)          |
| C(26) | 254(2)   | 2359(2)  | 6135(2) | 28(2)          |
| C(34) | -85(2)   | 2912(2)  | 6178(2) | 37(3)          |
| C(35) | -192(2)  | 3300(2)  | 5638(2) | 54(3)          |
| C(36) | 262(2)   | 3241(2)  | 6749(2) | 54(4)          |
| C(31) | 81(2)    | 696(2)   | 6176(2) | 37(3)          |
| C(32) | 120(2)   | 295(2)   | 5687(2) | 49(3)          |
| C(33) | 423(2)   | 418(2)   | 6779(2) | 53(3)          |
| N(2)  | -627(1)  | 1760(1)  | 6146(1) | 24(2)          |
| C(27) | -1112(2) | 1752(2)  | 5556(2) | 36(2)          |
| B(2)  | -758(2)  | 1750(2)  | 6667(2) | 25(3)          |
| C(28) | -214(2)  | 1773(2)  | 7263(1) | 30(3)          |
| O(2)  | -1364(1) | 1726(1)  | 6634(1) | 33(2)          |
| C(29) | -1516(2) | 1706(2)  | 7161(2) | 49(3)          |
| C(41) | 2775(2)  | -422(1)  | 8837(2) | 26(2)          |
| C(42) | 3284(2)  | -83(2)   | 8839(2) | 30(2)          |
| C(43) | 3225(2)  | 521(2)   | 8857(2) | 36(3)          |
| C(44) | 2691(2)  | 772(2)   | 8874(2) | 40(3)          |
| C(45) | 2193(2)  | 432(2)   | 8859(2) | 39(3)          |
| C(46) | 2223(2)  | -173(2)  | 8840(2) | 27(2)          |
| C(51) | 1658(2)  | -527(2)  | 8809(2) | 36(3)          |
| C(52) | 1117(2)  | -407(2)  | 8234(2) | 52(3)          |
| C(53) | 1471(2)  | -430(2)  | 9349(2) | 53(3)          |
| C(54) | 3874(2)  | -348(2)  | 8810(2) | 36(2)          |
| C(55) | 3946(2)  | -223(2)  | 8212(2) | 47(3)          |
| C(56) | 4448(2)  | -131(2)  | 9312(2) | 51(3)          |
| N(3)  | 2826(1)  | -1051(1) | 8836(1) | 26(2)          |
| C(47) | 3047(2)  | -1312(2) | 9426(2) | 35(3)          |
| B(3)  | 2652(2)  | -1380(2) | 8316(2) | 27(3)          |
| C(48) | 2424(2)  | -1068(2) | 7717(2) | 31(3)          |
| O(3)  | 2693(1)  | -1973(1) | 8358(1) | 35(2)          |
| C(49) | 2534(2)  | -2321(2) | 7831(2) | 49(3)          |
| C(61) | 1780(2)  | -1427(1) | 6080(2) | 25(2)          |
| C(62) | 2271(2)  | -1754(2) | 6030(2) | 30(2)          |
| C(63) | 2206(2)  | -2358(2) | 5999(2) | 38(3)          |
| C(64) | 1673(2)  | -2621(2) | 6013(2) | 38(3)          |
| C(65) | 1194(2)  | -2292(2) | 6055(2) | 39(3)          |
| C(66) | 1232(2)  | -1687(2) | 6093(2) | 30(2)          |
| C(71) | 689(2)   | -1346(2) | 6135(2) | 41(3)          |
| C(72) | 92(2)    | -1482(2) | 5619(2) | 54(3)          |
| C(73) | 604(2)   | -1460(2) | 6728(2) | 63(3)          |
| C(74) | 2867(2)  | -1480(2) | 6024(2) | 37(3)          |
| C(75) | 3413(2)  | -1631(2) | 6586(2) | 53(3)          |
| C(76) | 3003(2)  | -1657(2) | 5472(2) | 56(3)          |
| N(4)  | 1833(1)  | -797(1)  | 6113(1) | 25(2)          |
| C(67) | 1652(2)  | -504(2)  | 5540(2) | 33(3)          |
| B(4)  | 2041(2)  | -494(2)  | 6649(2) | 27(3)          |
| C(68) | 2246(2)  | -825(2)  | 7239(2) | 30(2)          |
| O(4)  | 2058(1)  | 103(1)   | 6628(1) | 34(2)          |
| C(69) | 2303(2)  | 438(2)   | 7166(2) | 46(3)          |

(EI):  $m/z$  (%) = 488 (100) [ $M^+$ ]. — Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten legen den Schluß nahe, daß **4** als Gemisch zweier rotationsisomerer Verbindungen vorliegt. Eine eindeutige Zuordnung der NMR-Signale war deshalb nicht möglich.

Bis[[(2,6-diisopropylphenyl)methylamino]methoxyboryl]oxid (**5**) C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (480.30) wurde massenspektrometrisch in der Fraktion 125 °C/0.002 mbar <EI:  $m/z$  (%) = 480 (10) [ $M^+$ ] und durch <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ = 18.5, h<sub>1/2</sub> = 130 Hz) nachgewiesen.

Bis[(2,6-diisopropylphenyl)methylamino]fluorboran (**6**): Schmp. 151 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.20 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.34 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, br, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.86 (s, br, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.42 (sept, unaufgelöst, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 3.59 (sept, unaufgelöst, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 7.07–7.15 (m, 6H, 3- bis 5-H, 3'- bis 5'-H). — <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.3 (h<sub>1/2</sub> = 500 Hz). — <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 33.2. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 410 (24) [ $M^+$ ], 191 (100); (FI): 410 (100).

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **7** und **8**: 0.1 mol (20 g) Bis-(trimethylsilyl)butadiin bzw. 0.1 mol (11 g) 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien wird zusammen mit 0.4 mol (74.7 g) Cl<sub>2</sub>BN(*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> in 500 ml *n*-Hexan gelöst und das Gemisch innerhalb von 30 min zu 1 mol Na/K-Legierung (26.2 g K, 7.6 g Na) in 1 l Hexan getropft. Dann wird 8 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich 2 d unter Rückfluß erhitzt. Danach wird abgefrittet, vom Filtrat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und schließlich in einer Mikrodestille destilliert. **7** [Sdp. 112–127 °C/0.002 mbar, 18.5 g (34%),

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **7**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|       | x        | y       | z       | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|---------|---------|----------------|
| C(4)  | 2575(2)  | 5228(2) | 2903(1) | 26(1)          |
| C(5)  | 1163(2)  | 5178(2) | 3670(1) | 26(1)          |
| C(6)  | 245(3)   | 5124(2) | 4142(1) | 30(1)          |
| C(7)  | -566(3)  | 5063(2) | 4519(2) | 36(1)          |
| Si(1) | 3728(1)  | 5257(1) | 2269(1) | 34(1)          |
| C(1)  | 5242(2)  | 5260(3) | 2644(2) | 46(1)          |
| C(2)  | 3602(3)  | 6225(2) | 1743(2) | 45(1)          |
| C(3)  | 3628(3)  | 4324(2) | 1707(2) | 49(1)          |
| Si(2) | -1901(1) | 4837(1) | 4976(1) | 40(1)          |
| C(8)  | -2354(4) | 3748(3) | 4783(2) | 71(2)          |
| C(9)  | -1609(3) | 4937(3) | 5865(2) | 73(2)          |
| C(10) | -3063(4) | 5583(3) | 4713(2) | 69(2)          |
| B(1)  | 1170(3)  | 5204(3) | 2887(2) | 27(1)          |
| N(1)  | 321(2)   | 5199(2) | 2396(1) | 31(1)          |
| C(11) | -959(2)  | 5170(3) | 2522(2) | 41(1)          |
| C(12) | -1378(3) | 5958(2) | 2883(2) | 49(1)          |
| C(13) | -1324(3) | 4357(3) | 2852(2) | 52(1)          |
| C(14) | 661(3)   | 5211(3) | 1703(1) | 40(1)          |
| C(15) | 220(4)   | 5997(3) | 1354(2) | 56(2)          |
| C(16) | 302(4)   | 4418(3) | 1350(2) | 57(2)          |
| B(2)  | 2195(3)  | 5830(2) | 3493(2) | 28(1)          |
| N(2)  | 2590(2)  | 6590(2) | 3748(1) | 30(1)          |
| C(21) | 3582(3)  | 7034(2) | 3445(2) | 35(1)          |
| C(22) | 3197(4)  | 7843(2) | 3111(2) | 52(1)          |
| C(23) | 4598(3)  | 7176(3) | 3919(2) | 54(2)          |
| C(24) | 2032(3)  | 7027(2) | 4307(2) | 40(1)          |
| C(25) | 2154(4)  | 6541(2) | 4942(2) | 52(1)          |
| C(26) | 757(3)   | 7269(2) | 4164(2) | 53(2)          |
| B(3)  | 2237(3)  | 4588(2) | 3476(2) | 28(1)          |
| N(3)  | 2694(2)  | 3820(2) | 3696(1) | 33(1)          |
| C(31) | 3725(3)  | 3432(2) | 3379(2) | 40(1)          |
| C(32) | 3424(4)  | 2583(2) | 3069(2) | 59(2)          |
| C(33) | 4779(3)  | 3361(3) | 3839(2) | 60(2)          |
| C(34) | 2201(4)  | 3347(2) | 4250(2) | 52(2)          |
| C(35) | 958(3)   | 3043(2) | 4108(2) | 59(2)          |
| C(36) | 2286(4)  | 3837(3) | 4884(2) | 65(2)          |

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **8**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|        | x        | y        | z        | $U(\text{eq})$ |
|--------|----------|----------|----------|----------------|
| C(2)   | 6122(4)  | 9205(2)  | 8657(1)  | 40(1)          |
| C(3)   | 2627(4)  | 10097(2) | 8630(1)  | 40(1)          |
| C(1)   | 3838(3)  | 8979(2)  | 8287(1)  | 30(1)          |
| B(1)   | 3630(4)  | 8630(2)  | 7365(1)  | 31(1)          |
| N(1)   | 4422(3)  | 9408(2)  | 6831(1)  | 29(1)          |
| B(2)   | 2504(4)  | 7473(2)  | 8228(1)  | 31(1)          |
| N(2)   | 1820(3)  | 6764(2)  | 8800(1)  | 29(1)          |
| C(4')  | 2641(9)  | 7037(5)  | 7303(3)  | 26(4)          |
| C(5')  | 752(7)   | 6350(4)  | 6786(2)  | 27(2)          |
| C(6)   | 538(4)   | 5143(2)  | 6303(1)  | 38(2)          |
| C(7')  | 2094(8)  | 4268(6)  | 6125(3)  | 40(3)          |
| C(8')  | -1673(8) | 4642(6)  | 5867(3)  | 39(3)          |
| C(4'') | 1899(1)  | 7236(5)  | 7309(3)  | 30(4)          |
| C(5'') | 2115(7)  | 5967(4)  | 6801(2)  | 30(3)          |
| C(7'') | 1232(1)  | 3878(6)  | 5870(4)  | 59(6)          |
| C(8'') | -1676(9) | 5257(7)  | 6186(4)  | 55(4)          |
| C(11)  | 4174(3)  | 9018(2)  | 5989(1)  | 33(1)          |
| C(12)  | 1862(4)  | 8793(3)  | 5690(1)  | 50(2)          |
| C(13)  | 5244(4)  | 7826(2)  | 5708(1)  | 46(2)          |
| C(14)  | 5644(3)  | 10780(2) | 7105(1)  | 34(1)          |
| C(15)  | 7954(4)  | 10933(3) | 6891(1)  | 47(1)          |
| C(16)  | 4527(4)  | 11864(2) | 6854(1)  | 45(2)          |
| C(21)  | 605(3)   | 5367(2)  | 8696(1)  | 33(1)          |
| C(22)  | 1887(4)  | 4351(2)  | 8309(1)  | 48(2)          |
| C(23)  | -1584(4) | 5243(3)  | 8291(1)  | 45(1)          |
| C(24)  | 2292(3)  | 7408(2)  | 9613(1)  | 33(1)          |
| C(25)  | 3726(4)  | 6682(2)  | 10044(1) | 41(1)          |
| C(26)  | 264(4)   | 7599(2)  | 10019(1) | 40(1)          |

bezogen auf das eingesetzte Diin)] und **8** (Sdp. 92–100°C/0.002 mbar, ca. 3 g) fielen als gelbe Öle an, aus denen sich bei längerer Lagerung farblose Kristalle abschieden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Für **7** wurden diese Kristalle auch NMR-spektroskopisch untersucht, bei **8** reichte deren Menge dafür nicht aus.

*2,4,5-Tris(diisopropylamino)-1-(trimethylsilyl)-3-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]-2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentan (7)*: Schmp. 126°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.102 [s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.104 [s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.02 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 18H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.25 (d,  $^3J$  = 6.9 Hz, 18H,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.18 (br, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 3.74 (br, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.03, 1.89 ( $\text{SiCH}_3$ ), 22.24, 25.14 ( $\text{CHCH}_3$ ), 44.43, 54.65 ( $\text{CHCH}_3$ ), 85.30, 113.63 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), die BC-Gruppen (C-1 und C-3) wurden nicht gefunden. —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.8 ( $h_{1/2}$  = 350 Hz). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -21.07 und -14.00 (Intensität 1:1). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 527 (1) [ $\text{M}^+$ ]; (FI) 527 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2$  (527.4) Ber. C 63.77 H 11.46 B 6.15 N 7.97  
Gef. C 63.82 H 11.51 B 6.30 N 8.25

*1,3-Bis(diisopropylamino)-2,2-dimethyl-4-(2-methyl-1-propenyl)-1,3-diboretan (8)*: Schmp. 72°C. Einkristalle gewinnt man direkt aus der bei 92–100°C/0.002 mbar erhaltenen Fraktion. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 332 (15) [ $\text{M}^+$ ]; (FI) 332 (100).

*Kristallstrukturanalysen von 2–4, 7 und 8*: Eine Zusammenfassung der Datensammelungsverfahren und der Kristalldaten wird in Tab. 6 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm) bei einer Temperatur von -120°C. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst<sup>[21]</sup>. Die Verfeinerung erfolgte bei den Strukturen **2**, **3** und **7** nach  $F$  mit dem Programm SHELX-76<sup>[22]</sup> und bei den Strukturen **4** und **8** nach  $F^2$ -Werten mit dem

Tab. 6. Datensammlung und Kristalldaten der Strukturen **2–4**, **7** und **8**

| Verbindung                        | <b>2</b>                                 | <b>3</b>                                | <b>4</b>   | <b>7</b>  | <b>8</b>   |
|-----------------------------------|--|---|--|---|--|
| Molekülformel                     | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BNO}_2$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BN}_2$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_2$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2$ |
| M                                 | 263.2                                    | 392.4                                   | 488.31   | 527.4   | 332.2  |
| Kristallsystem                    | monoklin                                 | triklin                                 | monoklin   | orthorhombisch  | triklin  |
| Raumgruppe                        | $\text{P}2_1/\text{c}$                   | $\text{P}\bar{1}$                       | $\text{C}2/\text{c}$                                       | $\text{P}2_12_12_1$   | $\text{P}\bar{1}$                                |
| a [pm]                            | 1223.6(3)                                | 1027.1(3)                               | 2297.5(4)  | 1139.1(2)   | 634.6(1)   |
| b [pm]                            | 811.3(2)                                 | 1225.8(4)                               | 2298.5(6)  | 1589.9(3)   | 1022.3(2)  |
| c [pm]                            | 1633.0(3)                                | 1250.7(4)                               | 2415.9(4)  | 2046.4(3)   | 1776.5(4)  |
| $\alpha$ [°]                      | 90                                       | 107.88(2)                               | 90   | 90  | 99.37(1)   |
| $\beta$ [°]                       | 102.31(2)                                | 113.04(2)                               | 110.62(2)  | 90  | 92.15(2)   |
| $\gamma$ [°]                      | 90                                       | 103.45(2)                               | 90   | 90  | 99.44(2)   |
| V [ $\text{nm}^3$ ]               | 1.584                                    | 1.262                                   | 11.941   | 3.706   | 1.119  |
| Z                                 | 4  | 2                                       | 16   | 4   | 2  |
| $d_r$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]      | 1.104                                    | 1.032                                   | 1.087  | 0.945   | 0.986  |
| $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]        | 0.071                                    | 0.059                                   | 0.066  | 0.114   | 0.055  |
| Kristallgröße [mm]                | 0.5 x 0.7 x 0.8                          | 0.2 x 0.3 x 0.4                         | 0.4 x 0.4 x 0.5  | 0.3 x 0.5 x 0.5   | 0.3 x 0.4 x 0.5                                  |
| Reflexanzahl:                     |  |   |  |   |  |
| gemessen                          | 4581                                     | 4580                                    | 9872   | 5384  | 5278   |
| unabhängig                        | 3620                                     | 4410                                    | 7760   | 4732  | 3930   |
| beobachtet [ $F > \sigma(F)$ ]    | 2912                                     | 3562                                    | 7758   | 4002  | 3927   |
| p                                 | 3  | 3                                       | -  | 3   | -  |
| Max. $2\theta$ [°]                | 55                                       | 50                                      | 45   | 45  | 50   |
| R                                 | 0.051                                    | 0.047                                   | -  | 0.047   | -  |
| R1 (für $F > 4\sigma(F)$ )        | -  | -                                       | 0.070  | -   | 0.055  |
| $R_w$                             | 0.054                                    | 0.048                                   | -  | 0.043   | -  |
| wR2 (für alle Daten)              | -  | -                                       | 0.174  | -   | 0.148  |
| g bzw. g1/g2                      | 0.00035                                  | 0.0003                                  | 0.0543/15.7389   | 0.0004  | 0.0517/0.3912                                    |
| Anzahl der verfeinerten Parameter | 177                                      | 270                                     | 673  | 328   | 273  |

Programm SHELXL-92<sup>[23]</sup>. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffe an Kohlenstoffatomen wurden ideal positioniert ( $C_{sp^3}-H = 100$  pm und  $C_{sp^2}-H = 96$  pm) und nach dem Reitermodell verfeinert. Die  $U(H)$ -Werte wurden bei **4** auf den 1.2- bzw. 1.5fachen Wert der  $U(C)$ -Werte festgesetzt und bei den anderen Strukturen gruppenweise verfeinert. Das Wasserstoffatom am Bor in Struktur **3** wurde frei verfeinert. Bei Struktur **8** sind die Atome C(4'), C(5'), C(7') und C(8') ungeordnet. Das Besetzungsverhältnis beträgt 0.5:0.5. Bei Struktur **4** liegen ein ganzes und zwei halbe Moleküle in der asymmetrischen Einheit vor. Chemisch äquivalente 1–2- und 1–3-Abstände wurden mit Ähnlichkeitsrestraints verstehen. Das Gewichtungsschema betrug bei der  $F$ -Verfeinerung  $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$  und bei der  $F^2$ -Verfeinerung  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P)^2 + g_2 \cdot P]$  mit  $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_o^2]/3$ . Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima.

- <sup>[1]</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 969.  
<sup>[2]</sup> D. Bromm, U. Seebold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2645–2649.  
<sup>[3]</sup> A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 292.  
<sup>[4]</sup> O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, A. I. Ioffe, *J. Organomet. Chem. Rev. Library* **1977**, 5, 181.  
<sup>[5]</sup> R. Köster, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, **1982**, Bd. XIII/3a, S. 2–4.  
<sup>[6]</sup> A. Meller, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 395.  
<sup>[7]</sup> A. Meller, C. Böker, U. Seebold, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1907.

- <sup>[8]</sup> L. E. Harris, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 336.  
<sup>[9]</sup> J. J. de Vlieger, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1389.  
<sup>[10]</sup> F. Fink, M. Bilayet Hossein, D. van der Helm, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4769.  
<sup>[11]</sup> A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1437.  
<sup>[12]</sup> A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, D. Böhler, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 11.  
<sup>[13]</sup> T. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1686.  
<sup>[14]</sup> C.-C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4158.  
<sup>[15]</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.  
<sup>[16]</sup> Um eine bindungstheoretische Klärung wird sich Herr P. Botschwina (Institut für Physikalische Chemie, Göttingen) bemühen. Ergebnisse werden unter Bezugnahme auf diese Arbeit veröffentlicht werden.  
<sup>[17]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56297, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
<sup>[18]</sup> *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. Aufl., Berlin, **1986**, S. 201 ff.  
<sup>[19]</sup> J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, **1985**, S. 364 ff.  
<sup>[20]</sup> K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2653.  
<sup>[21]</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 467.  
<sup>[22]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Cambridge, **1976**.  
<sup>[23]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.

[116/92]

## CAS-Registry-Nummern

1: 142039-14-3 / 2: 142039-15-4 / 3: 142039-16-5 / 4: 142039-17-6 /  
 5: 142039-18-7 / 6: 142039-19-8 / 7: 142039-20-1 / 8: 142065-08-5 /

A: 23439-78-3 /  $Cl_2BN(i-C_3H_7)_2$ : 44873-49-6 / 2,6-Diisopropyl-N-methylanilin: 103110-98-1 / Naphthalin: 91-20-3 / Bis(trimethylsilyl)butadiin: 4526-07-2 / 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien: 764-13-6