

Beiträge zur Chemie des Bors, 213^[1]Reaktionen eines Amino-imino-borans mit Triboran(7) und Decaboran(14)[☆]

Gilbert Geisberger, Gerald Linti und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 24. Juli 1992

Key Words: Hydroboration / Tetraborane(8), μ -(*tert*-butylimino)- μ -(tetramethylpiperidino)- / *arachno*-Undecaboranates(13), 11-(organylamino)-11-(tetramethylpiperidino)-**Contributions to the Chemistry of Boron, 213^[1]. – Reactions of an Amino-imino-borane with Triborane(7) and Decaborane(14)[☆]**

Triborane(7)-THF hydroborates (*tert*-butylimino)(tetramethylpiperidino)borane **1** slowly to form μ -(*tert*-butylamino)- μ -(tetramethylpiperidino)tetraborane(8) **5**. This molecule shows fluxional behaviour at ambient temperature in solution. In the solid state, an X-ray structure analysis reveals the presence of the asymmetric 1104-styx valence tautomer. **1** does not react at ambient temperature with pentaborane(9) in dichloromethane/hexane solution. However, **1** reacts rapidly with decaborane(14) to produce a tetramethylpiperidine adduct of an 11-(*tert*-butylamino)undecaborane(14) as determined by an X-ray structure analysis. The same kind of reaction occurs between decaborane(14) and (2,6-diisopropylphenylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane. Thus, decaborane(14) acts as a diprotic acid towards amino-imino-boranes.

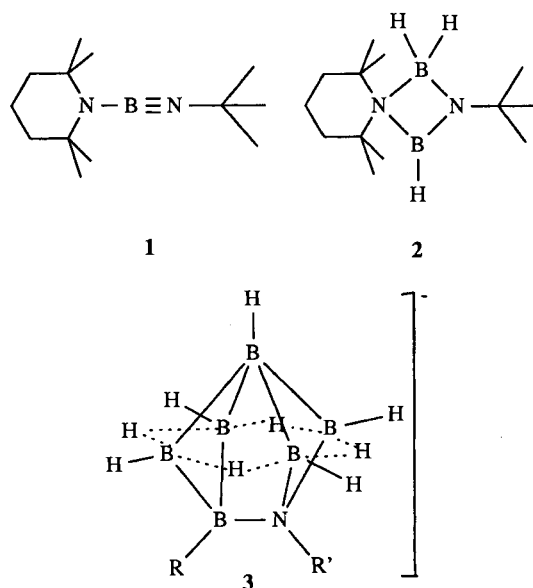
ane/hexane solution. However, **1** reacts rapidly with decaborane(14) to produce a tetramethylpiperidine adduct of an 11-(*tert*-butylamino)undecaborane(14) as determined by an X-ray structure analysis. The same kind of reaction occurs between decaborane(14) and (2,6-diisopropylphenylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane. Thus, decaborane(14) acts as a diprotic acid towards amino-imino-boranes.

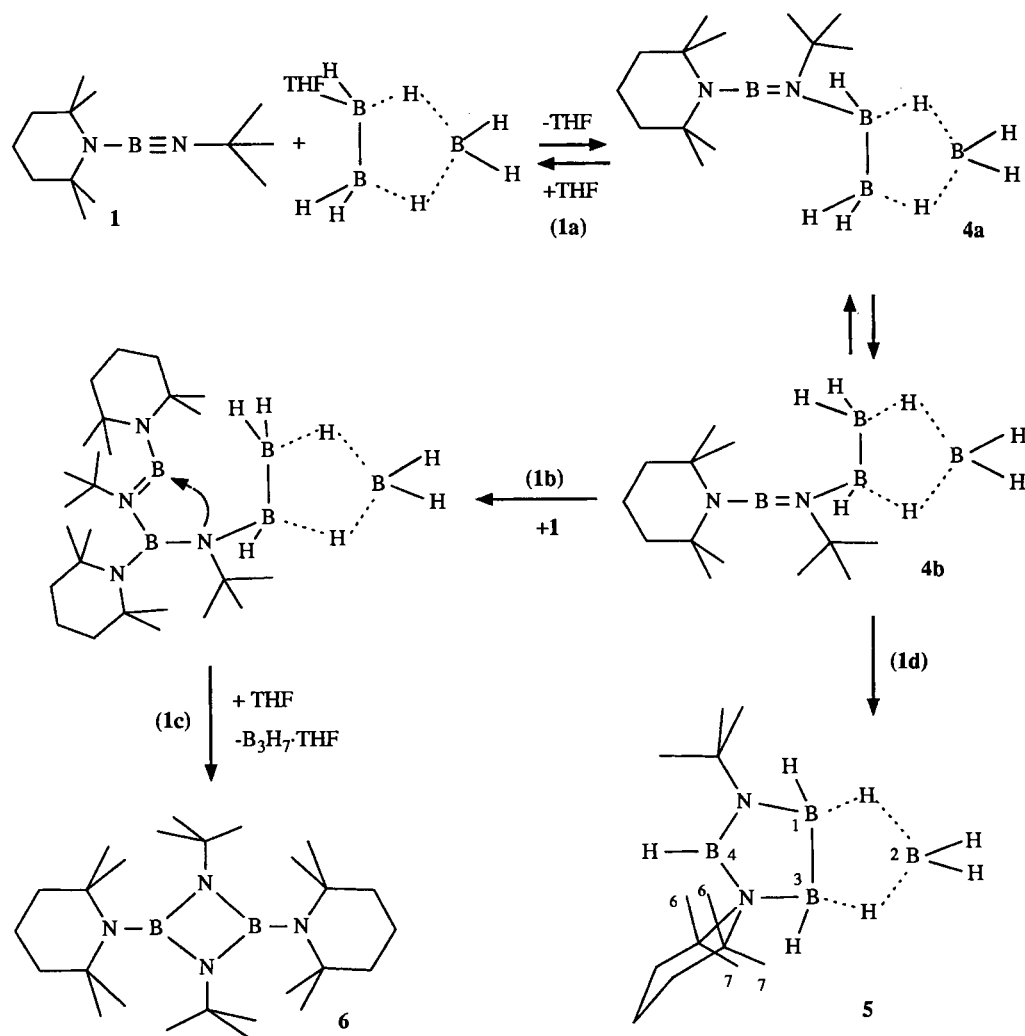
Die BN-Dreifachbindung von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) unterliegt der Hydroborierung durch $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ^[2] oder $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ^[3], wobei sich das Hydroborierungsprodukt unter cyclischer BN-Koordination zu **2** stabilisiert. Allerdings ist diese Hydroborierungsreaktion nicht chemospezifisch, da sie von BN-Spaltungsreaktionen, die zu $t\text{BuNH}_2 \cdot \text{BH}_3$, $\text{tmpH} \cdot \text{BH}_3$, tmpBH_2 und $\mu\text{-tmpB}_2\text{H}_5$ ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino-Gruppe}$) führen, begleitet wird^[2-4]. Umsetzungen von Polyboranen mit Acetylenen, den Isosteren der Iminoborane, ergeben Carborane^[5]. Daß sich Iminoborane $\text{RB} \equiv \text{NR}'$ gegenüber Polyboranen im Prinzip wie Acetylene $\text{RC} \equiv \text{CR}$

verhalten, zeigten Paetzold et al.^[6] mit der Base-katalysierten Umsetzung von Pentaboran(9). Sie erhielten dabei *arachno*-Azaheptaborate(9) **3**. Da die Chemie der Amino-imino-borane^[7] im Vergleich mit den Iminoboranen $\text{RB} \equiv \text{NR}'$ ^[8] durch die zusätzliche Amino-Funktion gesteuert wird, interessierte uns das Verhalten von **1** gegenüber Polyboranen.

Präparative Ergebnisse

Das dem Diboran nächsthöhere Polyboran ist B_3H_7 . Es wird wie BH_3 durch Donormoleküle stabilisiert. Von dem leicht zugänglichen $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{THF}$ verdrängen stärkere Basen das Donormolekül THF^[9]. So erhält man mit Aminen die entsprechenden Amin-Triborane(7)^[10]. Da **1** eine relativ starke Base ist, erwarten wir bei seiner Umsetzung mit $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{THF}$ eine THF-Substitution. Diese läßt sich unterhalb von 0°C ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisen durch Signale bei $\delta = +15$, -14.3 und -18.0 (Verhältnis 1:2:1), wobei das Signal bei $\delta = 15$ dem **1**-Fragment im Molekül zuzuordnen ist. Das **1** · B_3H_7 -Addukt ist danach durch die Formeln **4a, b** zu beschreiben. Dem Adduktschritt folgt einerseits gemäß (1d) die Hydroborierung zu **5** (etwa 30% in 20 min), andererseits die Dimerisierung von **1** nach (1b, c) zu dem 1,3,2,4-Diazadiboretidin-Derivat **6**^[11]. Da **6** primär aus den Komponenten **4** entsteht, folgt, daß **1** mit dem Addukt im Gleichgewicht stehen muß und mit **4** unter Bildung von **6** weiterreagiert. Dies entspricht einer Lewis-Säure-katalysierten Dimerisierung von **1** und ist damit ein Pendant zur Base-katalysierten Dimerisierung von Iminoborane^[8]. Eine BH_3 -Abspaltung aus der B_3H_7 -Einheit durch die Base **1**, die zu **2** führen müßte, war ¹¹B-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar^[12].





Pentaboran(9) setzt sich mit **1** in Hexan/Dichloromethan-Lösung bei Raumtemperatur nicht um, trotz der beträchtlichen Basizität von **1**. Im Gegensatz dazu reagiert Decaboran(14) rasch mit **1**, desgleichen auch mit (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**7**)^[13]. Wie noch zu zeigen ist, bilden sich dabei die Verbindungen **8a, b**, d.h. es erfolgt eine doppelte Protonenübertragung aus der $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ -Einheit^[14] auf die Amino-imino-borane, wobei wahrscheinlich die Stufe eines Diaminoborinium-decaborats(13) **9** durchlaufen wird^[15]. Nucleophiler Angriff des $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ -Anions auf das Bor-Zentrum der $\text{tmp}(\text{RHN})\text{B}^+$ -Kationen^[4,15] führt zu der in Gl. (2) beschriebenen B–B-Verknüpfung.

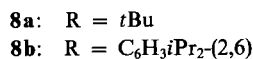
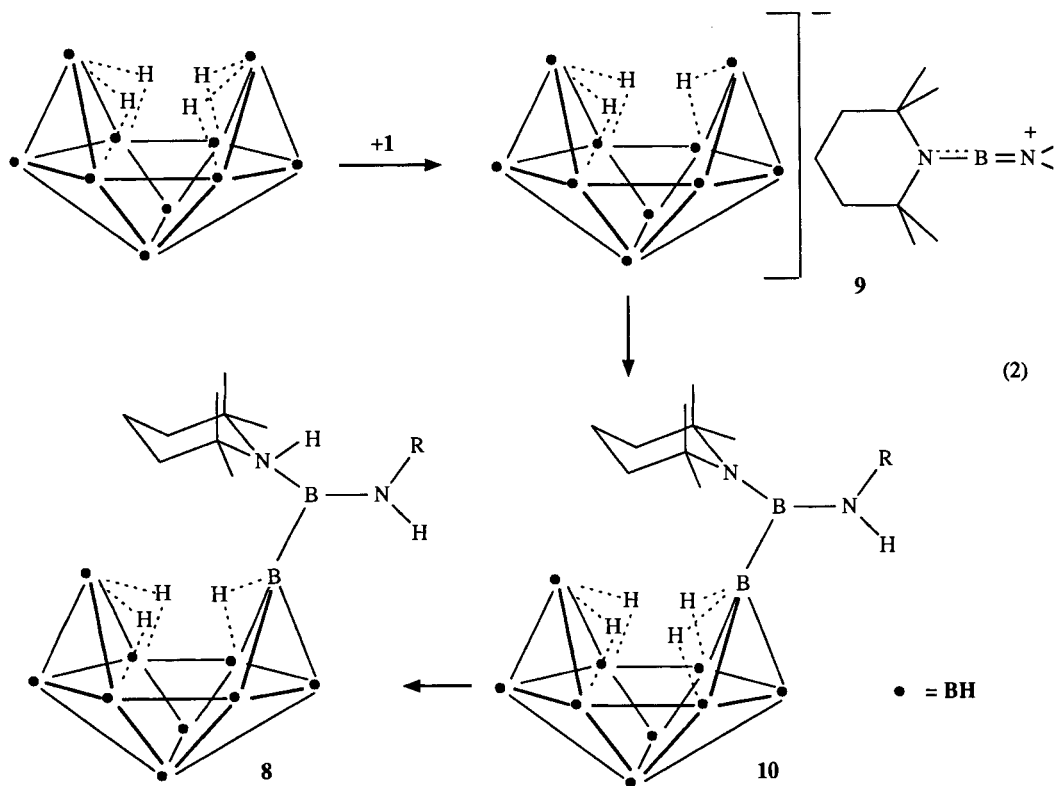
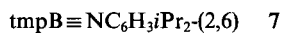
Spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung

Tetraboran-Derivat **5**

Das IR-Spektrum von **5** zeigt zwei starke, sehr scharfe Banden bei 2507 und 2451 cm^{-1} sowie eine mittelstarke Bande bei 2571 cm^{-1} . Die beiden zuerst genannten sind typisch für ein B_3H_6 -Fragment^[16,17], während die bei 2571 cm^{-1} liegende Bande der BH-Valenzschwingungen einer Diaminoboran-Einheit zuzuordnen ist. Das Vorliegen von Dreizentren-BHB-Brücken wird durch intensitätsschwä-

chere Banden bei 2297 und 2008 cm^{-1} angezeigt^[18]. Eine eindeutige Strukturzuordnung für **5** ist aber mit Hilfe der IR-Information alleine nicht möglich. Abzuleiten ist lediglich, daß eine Hydroborierung von **1** stattgefunden hat, erkennbar an der terminalen BH-Valenzschwingung der N_2BH -Einheit.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **5** zeigt vier intensitätsgleiche Signale bei $\delta = 35.1, -2.7, -9.6$ und -25.7 . Im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum spaltet nur das Signal bei $\delta = 35.1$ zu einem Dublett auf, die übrigen drei, bei höherem Feld liegende Signale (s.w.u.) werden auch unter ^1H -gekoppelnden Bedingungen nicht wesentlich breiter. Die in dem bei $\delta = 35.1$ liegenden Signal beobachtbare Kopplung mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 140\text{ Hz}$ ist typisch für ein Proton an einem dreifach koordinierten Bor-Atom^[19]. $\delta^{11}\text{B}$ entspricht einem $(\text{N})\text{B}(\text{N})\text{BH}$ -Strukturelement. Die drei übrigen Signale belegen, daß das B_3 -Fragment unsymmetrisch substituiert sein muß. Bekannt sind unseres Wissens bisher aber nur symmetrisch substituierte Triborane vom Typ $\text{B}_3\text{H}_6\text{L}_2$ ^[20]. Durch Gauß-Aufschärfung läßt das Signal bei $\delta = -2.7$ eine Art Triplet-Struktur erkennen. Nach einer Intensitätsabschätzung kann es sich aber nicht um ein einfaches 1:2:1-Triplett handeln, d.h. es liegt ein komplizierteres, wegen der Linienbreite jedoch nicht weiter auflösbares Kopplungsmuster vor.



Da weder bei -35 noch bei $+60^\circ\text{C}$ eine weitere Signalaufschärfung festzustellen war, gehen wir in Anlehnung an die ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{B}_3\text{H}_6\text{L}_2$ -Derivaten davon aus^[21], daß dieses Signal einer BH_2 -Gruppe (Atom B2) im Triboran-Fragment entspricht. Das bei $\delta = -9.6$ liegende ^{11}B -NMR-Signal weist auf das Vorhandensein eines tetrakoordinierten Bor-Atoms hin, das einen elektronegativen Substituenten trägt (Atom B1), während das dritte Signal bei $\delta = -25.7$ eine noch höhere Elektronendichte anzeigt und dem Atom B3 zugeordnet wird. Das temperaturabhängige Verhalten von **5** im ^{11}B -NMR-Experiment legt fluktuierendes Verhalten der H-Atome im B_3H_6 -Fragment nahe, wie es von anderen Triboranen^[16,21,22] her bekannt ist. Dies bestätigen die ^1H -NMR-Spektren: es sind keine Signale von B-gebundenen Protonen erkennbar. Bei ^{11}B -Entkopplung tritt jedoch ein Signal bei $\delta = 2.14$ auf, das der HBN_2 -Gruppe zuzuschreiben ist, dessen H-Atom offensichtlich nicht an der Fluktuation der übrigen, borständigen Wasserstoffe teilnimmt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **5** zeichnen sich durch zwei stark entschirmte C-Kerne aus, die unmittelbar an das N-Atom der tmp-Einheit gebunden sind, wie die Resonanzen bei $\delta = 64.3$ und 53.0 lehren. Sie liegen im Vergleich mit $\text{tmpH} \cdot \text{BH}_3$ ^[4] um 7 ppm bei tieferem Feld. Hieraus folgt, daß die tmp-Gruppe Ammonium-Charakter haben muß, d. h. ihr N-Atom ist tetrakoordiniert^[23]. Dies ist zu erwarten, wenn die tmp-Gruppe zusätzlich an ein B-Atom der B_3H_6 -

Einheit koordiniert. Dem entspricht der Befund, daß auch für die H-Atome der Methylgruppen C-6,7 des tmp-Ringes drei (statt vier) ^1H -NMR-Signale beobachtet werden, ferner vier ^{13}C -NMR-Signale. Somit tritt im ^1H -NMR-Spektrum entweder zufällige Entartung auf, oder wir haben es mit einer unter unseren Meßbedingungen ungenügenden Auflösung zu tun. Die Anzahl der Signale spricht jedoch eindeutig dafür, daß die tmp-BH-NCMe₃-Einheit in **5** so an das B_3H_6 -Fragment gebunden ist, daß alle vier tmp-Methyl-Gruppen magnetisch inäquivalent sind. Dementsprechend kann die B_3H_6 -Gruppe nicht coplanar zu den Gerüstatom NBN des tmp-BH-NR-Molekülteils stehen. Folglich muß eine Abwinkelung der beiden Einheiten um die B-B-Achse, an deren B-Atome das tmp-BH-NR-Gerüst gebunden ist, d. h. eine „butterfly“-Struktur, vorliegen. Aus den NMR-spektroskopischen Daten können aber keine Aussagen zur Position der H-Atome im B_3H_6 -Fragment abgeleitet werden. Aus diesem Grunde war eine Röntgenstrukturbestimmung erforderlich.

5 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$. Abb. 1 zeigt ein Molekül in ORTEP-Darstellung. Man erkennt das Vorliegen eines bicyclischen Systems bestehend aus einem B_3 -Dreiring (ohne H-Atome) und einem B_3N_2 -Fünfring. Diese beiden Struktureinheiten, deren Fünfring nahezu planar ist (Summe der Ringinnenwinkel: 538.1° statt der idealen 540°), sind um die zentrale B-B-

Bindung um 114° gefaltet. Das strukturanalytisch sicher wichtigste Ergebnis ergibt sich aus der Lage der borgebundenen H-Atome. Danach ist das B_3H_6 -Fragment stark asymmetrisch gebaut. Es liegt nur eine einzige und noch dazu sehr unsymmetrische $B \cdots H \cdots B$ -Brücke vor. Das Atom H12 ist signifikant stärker an B1 [1.24(4) Å] gebunden als an B2 [1.40(4) Å]. Ebenfalls zur Hydridbrückenbindung fähig könnte das Atom H23 sein. Es ist jedoch von B2 1.70(4) Å entfernt und an B3 mit einem Abstand von 1.17(4) Å gebunden, steht also nicht in normaler Bindungsbeziehung zu B2. In Übereinstimmung damit sind die Abstände B1–B3 und B2–B3 mit 1.84 Å gleich lang, während die H-überbrückte B1–B2-Bindung um 0.09 Å länger ist. Verständlich ist auch, daß der BN-Abstand zum Ammonium-Stickstoff der tmp-Gruppe länger ist als der BN-Abstand zur tert-Butylamino-Gruppe. Der Unterschied beträgt fast 0.11 Å, zu dem dreifach koordinierten B4-Atom sogar 0.2 Å. Dies weist auf einen erheblichen Doppelbindungscharakter der B4–N2-Bindung hin.

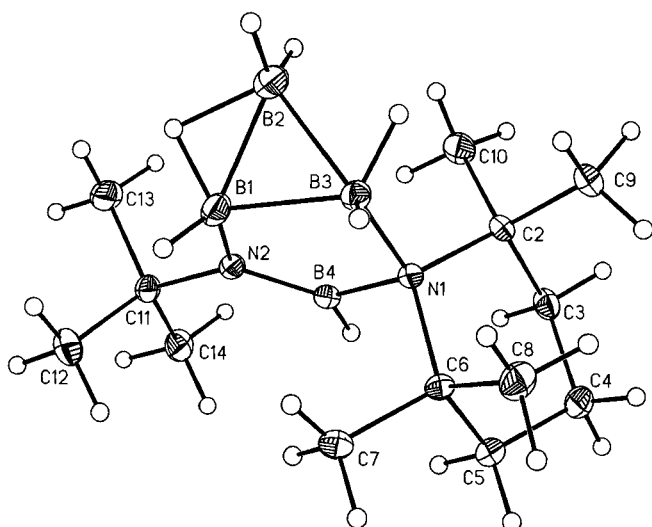


Abb. 1. ORTEP-Plot eines Moleküls **5** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind im 25%-Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Å angegeben (Standardabweichungen stehen in Klammern). – Bindungsabstände: B1–B2 1.756(4), B2–B3 1.844(4), B1–B3 1.842(4), B1–N2 1.530(4), B4–N2 1.366(3), B4–N1 1.558(3), B3–N1 1.638(3), B1–H1 1.20(4), B1–H12 1.24(4), B2–H2 1.19(3), B2–H21 1.21(3), B2–H12 1.40(4), B3–H3 1.12(4), B3–H23 1.17(4), B4–H4 1.08(4). – Ausgewählte Bindungswinkel in Grad: B1–B2–B3 61.5(2), B2–B3–B1 56.9(2), B3–B1–B2 61.6(2), N2–B1–B3 101.3(2), B1–B3–N1 101.1(2), B3–N1–B4 104.7(2), N1–B4–N2 116.4(2), B4–N1–B1 114.5(3), N2–B1–B2 116.4(2), N1–B3–B2 126.5(2), B1–H12–B2 84(2).

Undecaboran-Derivate **8**

Die IR-Spektren von **8** zeichnen sich durch jeweils zwei scharfe IR-Banden im NH-Valenzschwingungsbereich bei 3416 und 3211 cm^{-1} für **8a** und bei 3410 und 3285 cm^{-1} für **8b** aus. Dies weist auf das Vorliegen entweder einer NH_2 -Gruppe hin oder auf zwei verschiedene NH-Gruppen. Letzteres trifft zu (s.w.u.). BH-Valenzschwingungen finden sich für beide Verbindungen als intensitätsstarke Banden zwischen 2580 und 2440 cm^{-1} , hinzu kommen schwache Ban-

den im Bereich um 1900 cm^{-1} , die BHB-Brückenschwingungen zuzuordnen sind^[24]. Abzuleiten ist daraus, daß eine Protonierung der N-Atome der Amino-imino-borane stattgefunden hat und das Decaboran-Molekülgerüst offenbar weitgehend erhalten geblieben ist, wie ein Vergleich mit IR-Daten von Decaboran-Derivaten ergibt^[24]. Da hieraus aber kein Strukturmodell ableitbar war, sollten NMR-Spektren zu weiteren Strukturinformationen verhelfen.

Tab. 1. ^{11}B -NMR-Daten von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ und einigen $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ -Derivaten (δ -Werte)

	B11	B6	B9	B5,7	B8,10	B1,3	B4	B2 ^[*]
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$		9.7		0.7		11.3		–35.8
$\text{Et}_3\text{NH}[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^{[a]}$		6.8		–5.0		2.5		–35.2
$\text{Et}_3\text{NH}[\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{R}]^{[b]}$		16.5	8.8	–4.4	–6.5	1.9	–33.8	–35.8
8a ^[c]	46.3	26.1	3.3 ^[e]	1.7 ^[e]		–3.0 ^[e]	–27.1	–36.5
8b ^[d]	50	29	2.9 ^[e]			–3.5 ^[e]	–23.5	–35.4

[*] Atombezeichnung wie im ORTEP-Plot der Abb. 2. – ^[a] Lit. J. O. Chambers, A. D. Norman, M. R. Bickell, S. H. Cadle, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6056–6062. – ^[b] Lit. A. R. Siedle, G. M. Bodner, L. J. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 371–376. – ^[c] Die Signale stehen im Verhältnis 1:1:3:1:3:1:1 (CD_2Cl_2 -Lösung). – ^[d] Die Signale stehen im Verhältnis 1:1:7:1:1 ($[\text{D}_7]\text{DMF}$ -Lösung). – ^[e] Zuordnung nicht voll gesichert.

Die ^{11}B -NMR-Spektren von **8a, b** zeichnen sich durch sechs Signale im ^1H -entkoppelten NMR-Spektrum aus (vgl. Tab. 1), von denen drei bei Protonenkopplung als Dubletts aufscheinen. Die Intensitäten der Signale von **8a** bei $\delta = 46.3, 26.1, 3.3, 1.7, 1.7, -3, -27.1$ und -36.5 stehen im Intensitätsverhältnis 1:1:3:1:3:1:1. Dabei schärft das sehr breite ($h_{1/2} = 480$ Hz), bei $\delta = 50$ liegende Signal bei ^{11}B -Entkopplung nicht auf. Danach trägt dieses Bor-Atom kein Wasserstoffatom. Seine Form legt eine direkte B–B-Bindung zur BN_2 -Untereinheit des ehemaligen Amino-imino-borans nahe, seine Abschirmung entspricht einem dreifach koordinierten Borenium-Kation^[25] oder einem Diboran(4)-Derivat $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$ [$\delta^{11}\text{B}$ von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4 = 36.6$ ^[26]]. Verständlicherweise ist das B-Atom einer $t\text{BuNH}(\text{tmpH})\text{B}$ -Einheit aus sterischen Gründen stärker entschirmt als in den Vergleichsverbindungen (stärkere Verdrillung der NC_2 - bzw. NHC -Ebene gegen die BN_2 -Ebene). Das übrige Muster der ^{11}B -NMR-Spektren entspricht weitgehend dem einer $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ -Einheit^[27]. Danach wird das Signal bei $\delta = 26.1$ ($h_{1/2} = 290$ Hz) dem B6-Atom und die beiden Hochfeldsignale den Atomen B2 und B4 zugeschrieben. Die übrigen ^{11}B -Resonanzen liegen in dem teilstrukturierten Bereich von $\delta = 3$ bis -3 . Dieser wird durch Gauß-Aufschärfung in drei Signale zerlegt: ein breites Signal findet sich dann bei $\delta = 1.7$ mit Schulter bei $\delta = 0.7$, ferner ein scharfes Signal bei $\delta = -3.0$ ($h_{1/2} = 158$ Hz). Letzteres ordnen wir den Atomen B1,3 zu, während die beiden anderen von B5,7,8,10 stammen müssen. Tab. 1 zeigt einen Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten mit jenen von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ^[28], $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ und einem $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{R}^-$ -Anion^[29]. Nach unserer Analyse sind **8a, b** als $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ -Derivate aufzufassen, in denen ein am B6-Atom gebundener terminaler Wasserstoff gegen die $\text{B}(\text{NHR})\text{Htmp}$ -Gruppe ersetzt ist.

Aus den IR-Spektren von **8a**, **b** war entweder das Vorliegen einer H_2NR -Einheit oder die Gegenwart von zwei verschiedenen NH -Bindungen abzuleiten. Daß eine $tmpH$ -Gruppe mit tetrakoordiniertem N-Atom in **8a** vorhanden ist, ergibt sich aus ihren 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. 1H -NMR-Resonanzen bei $\delta = 1.69$ und 1.74 (1.78 und 1.82 für **8b**) sind nur mit einer Tetramethylpiperidinium-Struktur vereinbar^[30]. Bestätigt wird dies durch die ^{13}C -NMR-Spektren von **8a**, **b** mit je zwei Resonanzen für deren Methylgruppen, die stärker entschirmt sind als in $[tmpH_2]Cl$ ^[30]. Ferner sind auch die $C1,5$ -Kerne kräftig entschirmt ($\delta = 62.8$ in **8a**, 62.5 in **8b**). Der aus den spektroskopischen Daten folgende Strukturvorschlag ist in Gl. (2) bereits berücksichtigt. Er läßt in Lösung ein Fluktuieren der Brückenwasserstoffatome erwarten, die die offene Käfigseite umfaßt. Diese Fluktuation war weder NMR-spektroskopisch eindeutig zu belegen, noch die genaue Molekülkonfiguration. Bei gehinderter Rotation um die terminale $B-B$ -Bindung ergeben sich mindestens zwei geometrische Isomere ($tmpH$ - oder RNH -Gruppe ist der B_{10} -Cluster-Seite zugewandt). Welche der beiden Alternativen vorliegt, ist den NMR-Daten nicht zu entnehmen. Demnach war auch hier zur Festlegung der Molekülkonstitution und -konfiguration eine Röntgenstrukturanalyse erforderlich, die an **8a** durchgeführt wurde.

Die hellgelben Kristalle von **8a** kristallisieren orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. In zwei voneinander unabhängigen Messungen wurde eine Fehlordnung der Moleküle im Kristall festgestellt. Die Art der Fehlordnung läßt sich aus Abb. 2 ableiten. Die Molekülkonformation folgt aus Abb. 3, in der beide Enantiomere dargestellt sind.

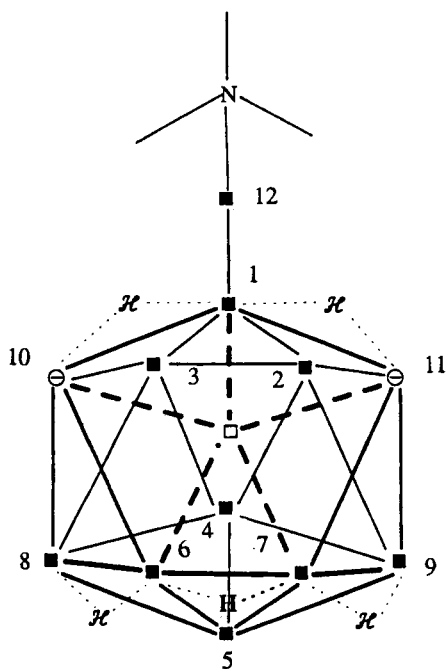


Abb. 2. Projektion eines substituierten B_{12} -Ikosaeders zur Erklärung des Auftretens von Fehlordnung und von Enantiomeren von **8a**. Die im Ikosaeder bei beiden Enantiomeren unbesetzte Bor-Position ist mit einem leeren Kreis gezeichnet, die beiden partiell besetzten Positionen mit einem halbgefüllten Kreis. \mathcal{H} entspricht einer partiell besetzten H-Position

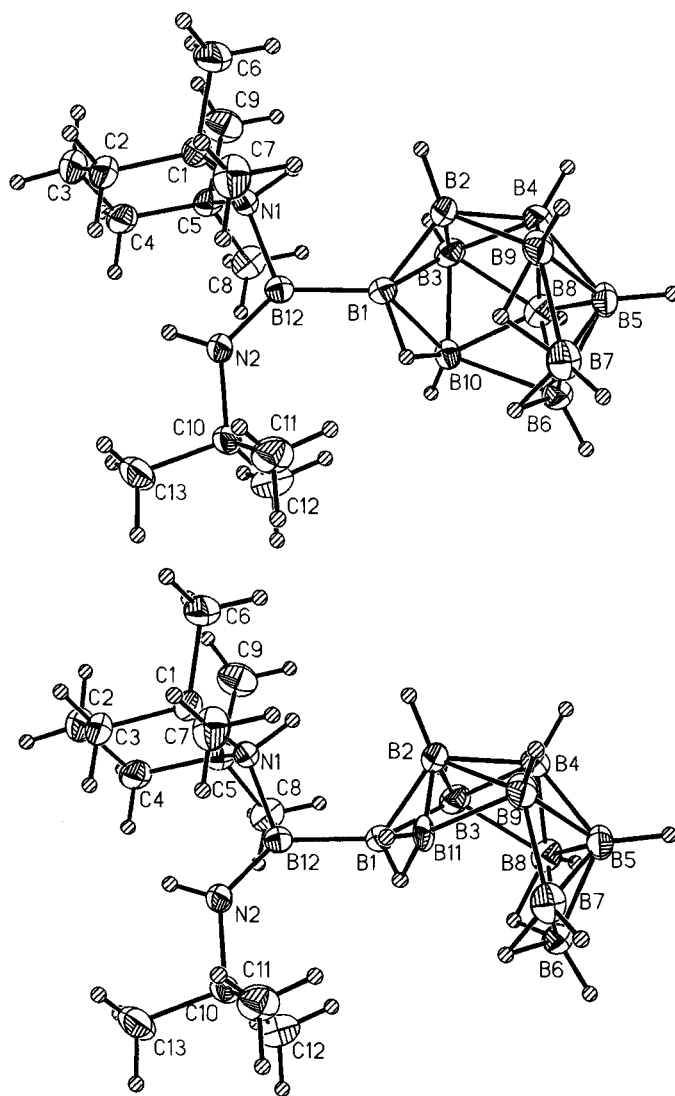


Abb. 3. ORTEP-Plots der beiden Enantiomere des **8a**-Moleküls. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 25proz. Wahrscheinlichkeit. — Ausgewählte Bindungsabstände in Å (Standardabweichungen in Klammern): $N1-H$ 1.08(3), $N2-H$ 0.87(3), $N1-C5$ 1.557(4), $N2-C10$ 1.493(5), $N1-B12$ 1.590(5), $N2-B12$ 1.370(5), $B1-B12$ 1.681(6), $B1-B2$ 1.686(6), $B1-B10$ 1.837(7), $B1-B11$ 1.87(1), $B2-B4$ 1.729(6), $B2-B9$ 1.821(7), $B2-B11$ 1.66(1), $B3-B4$ 1.740(7), $B4-B8$ 1.779(7), $B4-B9$ 1.785(7), $B5-B6$ 1.750(7), $B5-B9$ 1.788(7), $B6-B10$ 2.096(8), $B9-B11$ 1.63(1). — Ausgewählte Bindungswinkel in Grad: $C10-N2-B12$ 130.8(3), $H-N2-B12$ 118(2), $H-N2-C10$ 112(2), $C1-N1-B12$ 115.1(2), $C1-N1-C5$ 116.4(3), $C5-N1-B12$ 113.3(2), $H-N1-C1$ 100.4(2), $N1-B12-B1$ 111.4(3), $N1-B12-N2$ 115.1(3), $N2-B12-B1$ 133.4(3), $B12-B1-B10$ 128.1(3), $B12-B1-B2$ 124.4(3), $B12-B1-B3$ 132.7(3)

Die Projektion in Abb. 2 zeigt ein B_{12} -Ikosaeder-Gerüst. Von diesem wird, um die Fehlordnung zu interpretieren, ein Bor-Atom entfernt, nämlich B. Vom verbleibenden Gerüst ist die Atomlage B_{10} im Kristall von **8a** zu 68% besetzt, die Atomlage B_{11} zu 32%. Aus Abb. 2 wird ersichtlich, daß durch diese Fehlordnung zwei Spiegelbild-Isomere resultieren. Die geforderte Spiegelebene wird durch die Atome $Me_3C, N2, B12, B1$ und $B5$ festgelegt. Dabei gehen die beiden Enantiomere aus dem B_{11} -Fragment durch eine 72° -Drehung um die $B1-B5$ -Achse hervor. Konsequenterweise werden die Atome $H1,10$ in $H1,11$ und $H7,9$ in $H6,8$ sowie

B10 in B11 übergeführt. Diese Betrachtung ist allerdings nur dann gültig, wenn Bindungsabstände und Bindungswinkel sich innerhalb des B_{10} -Clusters nicht unterscheiden. Dies scheint weitgehend erfüllt zu sein, da die Standardabweichungen für die Gerüst-Boratome nur geringfügig größer sind (um 0.006 \AA) als für die Atome der $B(NHR)NH\text{tmp}$ -Gruppe (0.004 \AA). Für das Auftreten der beiden Enantiomere im Verhältnis 68:32 haben wir derzeit keine Erklärung.

Das Polyboran-Gerüst in **8a** entspricht mehr einem $B_{10}H_{13}$ -Anion^[24] als dem $B_{10}H_{14}$ -Grundkörper^[31]. Die Lagen der Brückenwasserstoffatome ergaben sich aus der Differenz-Fourier-Synthese. Sie mußten deshalb nicht aus den B—B-Abständen abgeleitet werden, denn H-verbrückte B—B-Abstände sind meist deutlich kürzer als jene ohne H-Brücke. Von den nicht verbrückten B—B-Abständen sind B1—B2 und B6—B10 mit 1.686 und 2.096 \AA hervorzuheben. Beide sind im Vergleich mit den entsprechenden Abständen im $B_{10}H_{13}$ -Anion (1.648 , 2.034 \AA) bzw. Decaboran (1.788 , 1.973 \AA) relativ lang, was bei der B6—B10-Bindung besonders auffällig ist.

Die $\mu\text{-H}$ —B-Abstände von **8a** liegen in dem dafür zu erwartenden Bereich^[14]. Alle sind in **8a** unsymmetrisch. Allerdings ist diese Aussage nur mit Vorbehalt zu machen, da wegen der Fehlordnung die Genauigkeit der Bestimmung naturgemäß zu wünschen übrig läßt. Dies trifft allerdings weniger für die B6—H6,7—B7-Brücke zu, die in beiden Enantiomeren vorliegt. Der Bindungslängenunterschied zu den beiden Bor-Atomen beträgt 0.13 \AA , der Bindungswinkel etwa 90° , wie er für ein Brückenwasserstoff-Atom zu erwarten ist^[28]. Die terminalen BH-Bindungen liegen mit etwa 1.10 \AA im erwarteten Bereich.

Mit 1.681 \AA enthält **8a** eine relativ kurze terminale B—B-Bindung. Damit ist sie vergleichbar mit dem B—B-Abstand in B_2F_4 (1.697 \AA)^[32] bzw. $[B(NMeCH_2)_2]_2$ (1.692 \AA)^[33]. Sie ist dennoch als besonders kurz einzustufen, da eines der beiden B-Atome hexakoordiniert ist.

Wie die Strukturbestimmung von **8a** lehrt, sind zwei Protonen des Decaborans an die Amino-imino-boran-Gruppe gewandert unter Ausbildung einer *tert*-Butylamino- und einer Tetramethylpiperidin-Gruppe. Die Raumerfüllung der dadurch entstandenen $B(NHR)\text{tmpH}$ -Einheit dürfte für die erhebliche Aufweitung des Bindungswinkels B12—B1—B3 auf 132.7° verantwortlich zeichnen.

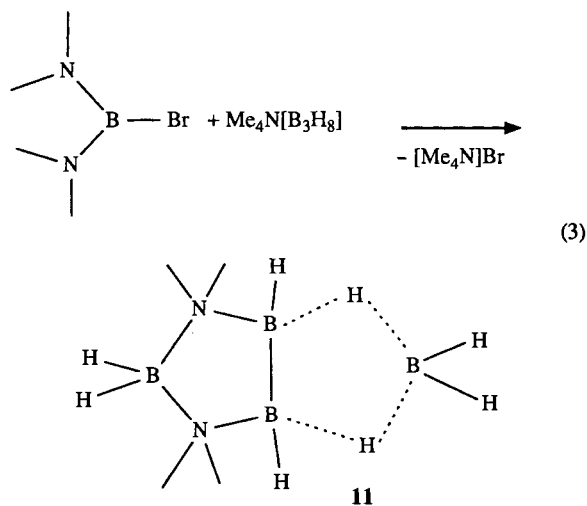
Das dreifach koordinierte B12-Atom ist unsymmetrisch von N1, N2 und B1 umgeben. Dies legt bereits der N2—B12—B1-Winkel von 133.4° nahe. Wie Abb. 3 zeigt, weist die *tert*-Butylamino-Gruppe in Richtung des B_{10} -Käfigs, die tmpH-Gruppe von ihm weg. Mit 1.590 \AA liegt eine relativ lange BN-Bindung zu dem tmpH-Donor vor, während die B12—N2-Bindung zur *tert*-Butylamino-Gruppe mit 1.370 \AA kurz ist und einer BN-Doppelbindung entspricht. Damit stimmt die Anordnung der B12—N2—C10-Ebene überein, die praktisch koplanar zur B12—B1—N1—N2-Ebene angeordnet ist im Gegensatz zu der fast orthogonalen Einstellung der C1—N1—C5-Ebene des tmp-Molekülteils. Dies erklärt auch die lange BN-Bindung, der Einfachbindungscharakter zukommt. Die Strukturparameter der BBN_2 -Einheit des **8a**-Moleküls und damit die Bindungs-

verhältnisse entsprechen dem Kation in dem Boreniumtriflat **9** (1.547 und 1.386 \AA)^[34].

Diskussion

In der Reihe $BH_3 \cdot THF$, $B_3H_7 \cdot THF$, $B_{10}H_{14}$ nimmt die Hydroborierungsaktivität gegenüber **1** ab, die Protonierungstendenz hingegen zu. Während es bei der Hydroborierung von **1** mit $BH_3 \cdot THF$ oder $BH_3 \cdot SMe_2$ schwierig ist, BN-Spaltungsreaktionen zu unterdrücken, gelingt es bei der Umsetzung von **1** mit $B_3H_7 \cdot THF$ nicht, die Dimerisierung von **1** zu verhindern. Wesentlicher Grund dafür ist unseres Erachtens die relative Langlebigkeit der Adduktstufe **4**, dessen elektrophiles Borinium-Zentrum mit weiterem **1** zu **6** weiterreagiert, während die Hydroborierung zu **5** langsamer verläuft. Damit in Übereinstimmung steht die größere Lewis-Acidität von $B_3H_7 \cdot THF$ im Vergleich zu $BH_3 \cdot THF$ ^[35]. Durch die Hydridübertragung wird, ausgehend vom Addukt **4**, eine Koordinationslücke am Boratom 2 erzeugt, die durch die Koordination mit dem Stickstoffatom der tmp-Gruppe geschlossen wird. Dieser Schritt entspricht der koordinativen Absättigung der BH_2 -Gruppe im BH_3 -Hydroborierungsaddukt von **1**, der Verbindung **2**. Anstelle eines B_2N_2 -Vierrings entsteht bei der Hydroborierung von **1** mit Triboran(7) jedoch ein weniger gespanntes Fünfringsystem. Dies geht u. a. daraus hervor, daß die koordinative BN-Bindung zur tmp-Gruppe in **5** nur 1.638 \AA beträgt gegenüber 1.7 \AA in **10**^[36].

Die in Gl. (1a, d) beschriebene Reaktionsfolge ist mit der Umsetzung von $Me_4N[B_3H_8]$ mit $(Me_2N)_2BBr$ vergleichbar, die mit 10% Ausbeute zu **11** führt^[21]. So kann man annehmen, daß das Triboranat das Aminoboran zunächst zu $(Me_2N)_2BH$ hydriert und dieses sich dann mit gebildetem B_3H_7 unter Hydroborierung zu **11** weiter umsetzt, wie dies Gl. (3) verdeutlicht.

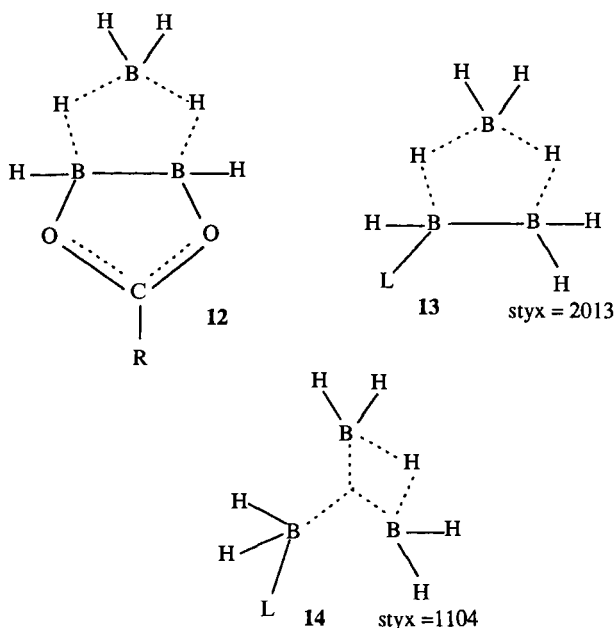


Strukturell mit **5** verwandt ist ferner das von Binder und Brellochs beschriebene Tetraboran-Derivat **12**, das bei der Umsetzung von $B_3H_7 \cdot THF$ mit Carbonsäuren unter Wasserstoffentwicklung entsteht^[7]. Wie **12** zeigt auch **5** fluktuierendes Verhalten in der B_3H_6 -Teilstruktur, die alle H-

Atome dieses Fragments in den Austauschprozeß einschließt.

5 kann sowohl als Tetraboran-Derivat als auch als $B_3H_7 \cdot L$ -Verbindung aufgefaßt werden, in der ein H-Atom des B_3H_7 -Teils gegen die *t*BuN–BH–tmp-Gruppe ausgetauscht ist und die tmp-Gruppe den Donor-Liganden L stellt.

Für $B_3H_7 \cdot L$ -Verbindungen kommen nach Lipscomb^[37] die beiden styx-Valenztautomeren 2012 und 1104, repräsentiert durch die Valenzformeln 13 und 14 in Frage. Im Falle von $B_3H_7 \cdot L = B_3H_8^-$ findet man im Kristall die Struktur des 2013-Isomeren^[38]. $B_3H_7 \cdot NH_3$ ^[39] und $B_3H_7NCS^-$ ^[40] besitzen eine Struktur, die zwischen den beiden Valenztautomeren anzusiedeln ist, während das in Lösung nicht fluktuierende $B_3H_7 \cdot CO$ ^[41] im Kristall eindeutig dem 1104-Isomer entspricht. 5 entspricht mehr dem 1104-Isomer und zählt zu dem „Zwischentyp“.



Der diprotische Charakter von Decaboran(14)^[28] äußert sich auch bei seiner Umsetzung mit 1. Die beiden Protonen werden schrittweise abgegeben wie die Umsetzung von NEt_3 mit $B_{10}H_{14}$ zu $[Et_3NH]B_{10}H_{13}$ ^[27] lehrt, dessen Deprotonierung zum $B_{10}H_{12}^{2-}$ -Anion aber nur durch sehr starke Basen wie NaH erfolgt. Da 1 keine sehr starke Base ist, wird zunächst nur die $B_{10}H_{13}^-$ -Stufe 9 erreicht, aus der heraus sich der Aufbau des B_{11} -Gerüsts der Verbindungen 8 zwanglos erklären läßt.

Die neu gebildete B–B-Bindung in 8 ist vergleichsweise kurz (s.o.), was sicher auch darauf zurückgeht, daß die im Vergleich mit den anderen polyedrischen B–B-Abständen kurze B–B-Bindung auf den sp^2 -Charakter des Bor-Atoms der ehemaligen Amino-imino-boran-Einheit zurückzuführen ist. Da damit eine denkbare *closo*-Polyboranstruktur schon präformiert wird, ist nicht einsichtig, warum die Komplettierung der *closo*-Struktur nicht stattfindet. Nach vorläufigen Ergebnissen^[42] liefert die Pyrolyse von 8a kein *closo*-Azadodecaboran mit Ikosaeder-Struktur, die Paetzold et

al.^[43] jüngst bei der Umsetzung von Decaboran(14) mit HN_3 bzw. Aziden realisieren konnte. Mit der Synthese von 8 gelang es somit nicht, die Vorstufe eines NB_{11} -Cluster-Moleküls darzustellen. Die Bildung von Verbindungen des Typs 8 repräsentieren unseres Wissens aber die ersten Beispiele zur Knüpfung einer B–B-Bindung über ein B-haltiges Kation mit einem Borat-Anion. Es gilt zu prüfen, ob dies eine Reaktion ist, die sich verallgemeinern läßt.

Wir danken Dr. K. Polborn für die röntgenographische Aufnahme eines Datensatzes von 5. Unser Dank gilt dem Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau U. Stara sowie Frau Dr. Böck für die Aufnahme von zahlreichen IR-Spektren. Hilfreich waren Diskussionen mit Dr. W. Storch. Dank gilt ferner dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF-Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Decaboran wurde frisch sublimiert eingesetzt. — Geräte: Bruker AP 200, Jeol FX 270 (Standards: int. TMS, ext. $BF_3 \cdot OEt_2$), Varian CH7, Perkin-Elmer FT-IR-Gerät.

μ -(*tert*-Butylimino)- μ -(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)tetraboran (5): 2.8 mmol $B_3H_7 \cdot THF$ wurden bei $-20^\circ C$ aus $[Bu_4N]B_3H_8$ ^[44] (0.80 g, 2.8 mmol) und elementarem Iod (0.35 g, 1.4 mmol) in 50 ml THF dargestellt. Da ausfallendes $[Bu_4N]I$ bei der weiteren Umsetzung nicht stört, ist ein Abfiltrieren nicht erforderlich. Zu der $B_3H_7 \cdot THF$ -Lösung tropfte man unter Rühren bei $0^\circ C$ in 1 h 10 ml einer Hexanlösung von 1 (0.62 g, 2.8 mmol). Da nach ca. 20 min nur 30% des $B_3H_7 \cdot THF$ gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum reagierte hatten, 1 jedoch nicht mehr nachzuweisen war, sondern als Dimeres 6 vorlag^[11], wurden insgesamt 1.40 g 1 (6.3 mmol) zur Lösung gegeben. Danach war kein $B_3H_7 \cdot THF$ mehr zu finden. Nach Verdampfen alles Flüchtigen i. Vak. wurde der feste Rückstand mit 20 ml Hexan digeriert, Unlösliches abgetrennt und die Lösung auf $-20^\circ C$ gekühlt. Im Laufe von 14 d kristallisierten 0.34 g 5 (1.3 mmol, ber. für $B_3H_7 \cdot THF$: 46%), Schmp. $62-65^\circ C$.

$C_{13}H_{34}B_4N_2$ (261.7) Ber. C 59.67 H 13.10 N 10.71
Gef. C 57.94 H 13.08 N 9.72

11-(*tert*-Butylamino)-11-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)-arachno-undecaboranat (13) (8a): Zu $B_{10}H_{14}$ (0.615 g, 5.0 mmol), gelöst in 30 ml Toluol, tropfte man langsam unter Rühren eine Lösung von 1 (1.11 g, 5.0 mmol) in 40 ml Hexan. Der ausgefallene, gelbe Niederschlag wurde nach 1 h abfiltriert, dreimal mit wenig Hexan gewaschen und aus 70 ml Hexan/Dichlormethan (1:1) umgelöst. Ausb. 1.31 g 8a (76%), Schmp. $185-187^\circ C$.

$C_{13}H_{41}B_{11}N_2$ (344.4) Ber. C 45.34 H 12.00 N 8.37
Gef. C 43.75 H 12.17 N 7.67

11-(2,6-Diisopropylanilino)-11-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinio)-arachno-undecaboranat (13) (8b): Wie vorstehend aus $B_{10}H_{14}$ (0.615 g, 5.0 mmol) in 20 ml Toluol und $C_9H_{18}N-B \equiv N-C_6(iPr)_2H_3$ ^[13] (1.61 g, 5.0 mmol) in 10 ml Hexan, 1.97 g Rohprodukt, das aus Dichlormethan/THF/Dimethylformamid (5:5:2) bei $-78^\circ C$ umgelöst wurde und dabei als hellgelbes, mikrokristallines Pulver anfiel. Ausb. 0.56 g 8b (25%), Schmp. (Zers.) $245-250^\circ C$.

$C_{21}H_{49}B_{11}N_2$ (448.6) Ber. C 56.23 H 11.01 N 6.25
Gef. C 55.19 H 11.06 N 6.74

Röntgenstrukturbestimmungen^[45]

5: Nicolet-Vierkreisdiffraktometer R3m, graphitmonochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, Messung bei $-80^\circ C$, Einkristalle aus To-

luol. — *Kristalldaten*: $C_{13}H_{34}B_4N_2$, $M_r = 261.7$, farbloser Quader der Dimension $0.3 \times 0.35 \times 0.5$ mm, $a = 15.909(3)$, $b = 11.894(4)$, $c = 17.926(3)$ Å, $V = 3392(1)$ Å³, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} 1.025$ Mg/m³, $\mu = 0.52$ cm⁻¹, $F(000) = 1168$. — *Datensammlung*: ω -Reflexabtafung im Bereich $2^\circ < 2\theta < 47^\circ$ in $-17 < h < 0$, $-13 < k < 2$, $-1 < l < 20$, variable Meßgeschwindigkeit (1.7–29.3°/min), Reflexbreite: 0.8° , 2 Kontrollreflexe nach je 48 Intensitätsmessungen, 3061 gemessene Reflexe, davon 2398 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.02$) und 1993 beobachtete mit $F > 3\sigma(F)$. — *Strukturlösung und Verfeinerung*: SHELXTL-Programmsystem, Direkte Methoden, Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, anisotrope Beschreibung der Nicht-H-Atome, isotrope der Bor-ständigen H-Atome, alle übrigen H-Atome mit

Tab. 2. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente thermische Parameter U_{eq} ($\cdot 10^3$ Å²) von **5**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
B(1)	5267(2)	3492(3)	5754(2)	376(10)
B(2)	6223(2)	3559(3)	5267(2)	468(11)
B(3)	6256(2)	3407(2)	6289(2)	303(9)
B(4)	5333(2)	1679(2)	6385(1)	259(8)
N(1)	6108(1)	2245(2)	6762(1)	236(6)
C(2)	6870(1)	1404(2)	6724(1)	264(7)
C(3)	6720(2)	381(2)	7233(1)	349(8)
C(4)	6495(2)	676(3)	8035(1)	401(9)
C(5)	5724(2)	1421(2)	8038(1)	364(9)
C(6)	5833(1)	2520(2)	7593(1)	284(7)
C(7)	4983(2)	3124(3)	7579(2)	376(9)
C(8)	6460(2)	3289(3)	7993(1)	412(9)
C(9)	7717(2)	1946(3)	6930(2)	382(9)
C(10)	6935(2)	977(3)	5920(2)	394(9)
N(2)	4901(1)	2318(2)	5882(1)	257(6)
C(11)	4088(1)	1995(2)	5518(1)	293(7)
C(12)	3421(2)	2860(3)	5720(2)	418(10)
C(13)	4213(2)	1968(3)	4672(1)	448(10)
C(14)	3790(2)	840(2)	5777(2)	388(9)

Tab. 3. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente thermische Parameter U_{eq} ($\cdot 10^3$ Å²) von **8a**

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1989(2)	522(2)	5503(1)	39(1)
N(2)	1421(3)	-1325(3)	6071(2)	44(1)
C(1)	1035(3)	1331(3)	5901(2)	52(1)
C(2)	-312(4)	995(3)	5712(2)	62(1)
C(3)	-565(4)	860(4)	4909(3)	75(2)
C(4)	325(4)	12(3)	4588(2)	61(1)
C(5)	1714(3)	280(3)	4688(2)	48(1)
C(6)	1313(4)	2557(3)	5688(3)	79(2)
C(7)	1251(4)	1212(4)	6714(2)	72(2)
C(8)	2537(4)	-710(3)	4458(2)	63(1)
C(9)	2105(5)	1305(4)	4232(2)	80(2)
C(10)	1414(3)	-2425(3)	6465(2)	48(1)
C(11)	1761(4)	-2242(4)	7253(2)	70(2)
C(12)	2313(5)	-3235(3)	6111(2)	76(2)
C(13)	72(4)	-2860(4)	6416(3)	89(2)
B(12)	2382(4)	-572(3)	5947(2)	40(1)
B(1)	3910(4)	-519(4)	6204(2)	45(1)
B(2)	4664(4)	666(4)	6465(3)	52(1)
B(3)	5274(5)	-152(4)	5755(2)	54(2)
B(4)	6285(4)	518(4)	6363(3)	59(2)
B(5)	7004(4)	-404(4)	7005(2)	52(2)
B(6)	6443(4)	-1776(4)	6868(3)	53(1)
B(7)	5918(5)	-953(5)	7606(3)	62(2)
B(8)	6629(4)	-897(4)	6111(2)	52(1)
B(9)	5652(4)	416(4)	7259(3)	58(2)
B(10)	5177(5)	-1536(5)	6006(3)	42(2)
B(11)	4238(12)	-124(12)	7170(7)	42(5)

fixiertem isotropen Auslenkungsparameter in die Verfeinerung einbezogen. $R = 0.0545$, $R_w = 0.0627$ (alle Daten $R = 0.0633$) mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$, GOOF = 2.0, Reflexe/Variable = 7.1:1, $\Delta = 0.36/-0.17$ e/Å³.

8a: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, Messung bei 20°C. — *Kristalldaten*: $C_{13}H_{41}B_{11}N_2$, $M_r = 344.4$, hellgelbe Prismen aus Dichlormethan/THF, Dimension $0.3 \times 0.35 \times 0.5$ mm, $a = 10.548(2)$, $b = 11.863(2)$, $c = 18.439(3)$ Å, $V = 2307(1)$ Å³, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $Z = 4$, $\mu = 0.5$ cm⁻¹, $F(000) = 748$. — *Datensammlung*: ω -Reflexabtafung im Bereich $2^\circ < 2\theta < 44^\circ$ in $0 < h < 11$, $0 < k < 13$, $0 < l < 20$, variable Meßgeschwindigkeit (2.0–29.3°/min), 2 Kontrollreflexe nach je 50 Intensitätsmessungen, 1750 unabhängige Reflexe, davon 1341 als beobachtet eingestuft [$F > 3\sigma(F)$]. — *Strukturlösung und Verfeinerung*: Direkte Methoden, SHELXTL-Programmsystem, Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, Bor-gebundene H-Atome frei verfeinert mit fixierten isotropen Temperaturparametern, die übrigen an berechneten Positionen (Riding-Model). $R = 0.0377$, $R_w = 0.0461$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0009 F^2$, GOOF = 1.25, Reflexe/Variable = 4.6:1, $\Delta = 0.11, -0.14$ e/Å³.

Die Ortskoordinaten zu den beiden Strukturbestimmungen finden sich in den Tab. 2 und 3.

☆ Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] 212. Mitteilung: B. Ederer, H. Ederle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2213–2222.

[2] D. Männig, M. Schwartz, H. Nöth, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 998–999.

[3] M. Schwartz, Dissertation, Universität München, **1987**.

[4] S. Weber, Dissertation, Universität München, **1984**.

[5] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.

[6] S. Küppers, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 479–480.

[7] H. Nöth, *Angew. Chem.* **1989**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1663–1683.

[8] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1987**, *31*, 123–170.

[9] G. Kodama, R. W. Parry, J. C. Carta, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3534–3538.

[10] G. Kodama, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6250–6255.

[11] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4716–4724.

[12] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1116–1120.

[13] P. Kölle, Diplomarbeit, Universität München, **1984**.

[14] E. L. Muettterties, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, London, **1975**.

[15] Kationen dieses Typs erhält man durch Chlorid-Abspaltung aus $\text{tmp(RHN)BCl}^{[4]}$ oder durch HCo(CO)_4 -Addition an $\text{tmpB} \equiv \text{NR}$ (U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, **1986**).

[16] C. W. Heitsch, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 863–866.

[17] B. Brellocks, H. Binder, B. Frei, A. Simon, B. Hettich, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1049–1056.

[18] D. E. Coons, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1985–1986.

[19] Bei Diaminoboranen findet man $\delta^{11}\text{B}$ im Bereich 25–30 mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 120\text{--}132$ Hz. Überführung einer Aminogruppe in den tetrakoordinierten Zustand führt zu einem Abschirmungsverlust am Bor-Kern und einer etwas größeren Kopplungskonstante.

[20] D. F. Gaines, J. C. Kunz, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2871–2873.

[21] D. F. Gaines, J. C. Kunz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1839–1840.

[22] B. Brellocks, Dissertation, Universität Stuttgart, **1986**.

[23] H. Nöth, S. Weber, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 994.

[24] W. E. Keller, H. Johnston, *J. Chem. Phys.* **1951**, *20*, 1749–1751.

[25] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418.

[26] W. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 225–230.

[27] N. J. Blay, R. J. Pace, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3416–3424.

[28] G. M. Bodner, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1421–1423.

- [29] J. Q. Chambers, A. D. Norman, M. R. Bichell, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6056–6062.
- [30] R. Staudigl, Dissertation, Universität München, **1984**.
- [31] A. Tippe, W. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 464–470.
- [32] L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 45–47.
- [33] H. Fußstetter, H. Nöth, J. C. Huffman, R. Schaeffler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1976**, *31*, 1441–1446.
- [34] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4147–4152.
- [35] R. Schaeffer, F. Tebbe, C. Phillips, *Inorg. Chem.* **1964**, *2*, 1475–1479.
- [36] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1460–1465.
- [37] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin Inc., New York, Amsterdam, **1963**.
- [38] C. R. Peters, C. E. Nordman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5758.
- [39] C. E. Nordman, C. Riemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3538–3543.
- [40] S. J. Andrews, A. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 153–160.
- [41] J. D. Glöckle, J. W. Rathke, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2175–2178.
- [42] G. Geisberger, Dissertation, Universität München, **1989**.
- [43] J. Müller, J. Runsich, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [44] B. Brellochs, Dissertation, Universität Stuttgart, **1986**.
- [45] Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56498, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[290/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 89201-97-8 / 5: 143371-70-4 / 8a: 143371-71-5 / 8b: 143371-72-6 / $B_3H_7 \cdot THF$: 52842-96-3 / $B_{10}H_{14}$: 17702-41-9 / $C_9H_{18}NB \equiv NC_6(iPr)_2H_3$: 113748-54-2