

# Reaktionen eines Amino-imino-borans mit Triboran(7) und Decaboran(14)<sup>☆</sup>

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),  $\mu$ -(*tert*-butylimino)- $\mu$ -(tetramethylpiperidino)- / *arachno*-Undecaboranates(13), 11-(organylarnino)-11-(tetramethylpiperidinio)-

## Contributions to the Chemistry of Boron, 213<sup>[1]</sup>. – Reactions of an Amino-imino-borane with Triboran(7) and Decaborane(14)\*

Triboran(7)-THF hydroborates (*tert*-butylimino)(tetramethylpiperidino)borane **1** slowly to form  $\mu$ -(*tert*-butylamino)- $\mu$ -(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 dichlorometh-

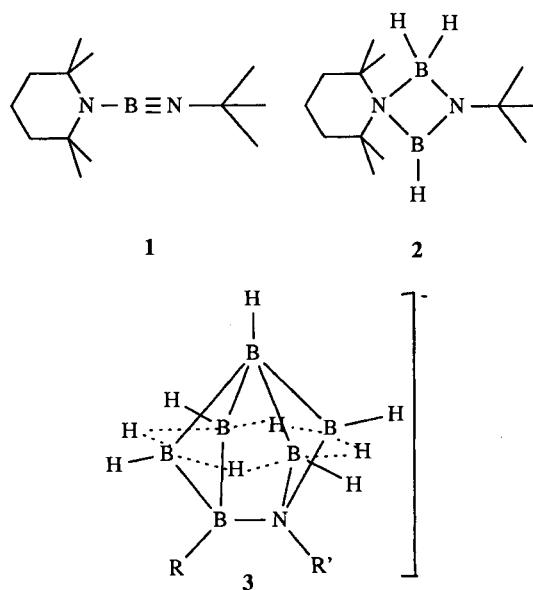
ane/hexane solution. However, **1** reacts rapidly with decaborane(14) to produce a tetramethylpiperidine adduct of an 11-(*tert*-butylamino)undecaborane(14) as determined by an X-ray structure analysis. The same kind of reaction occurs between decaborane(14) and (2,6-diisopropylphenylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane.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

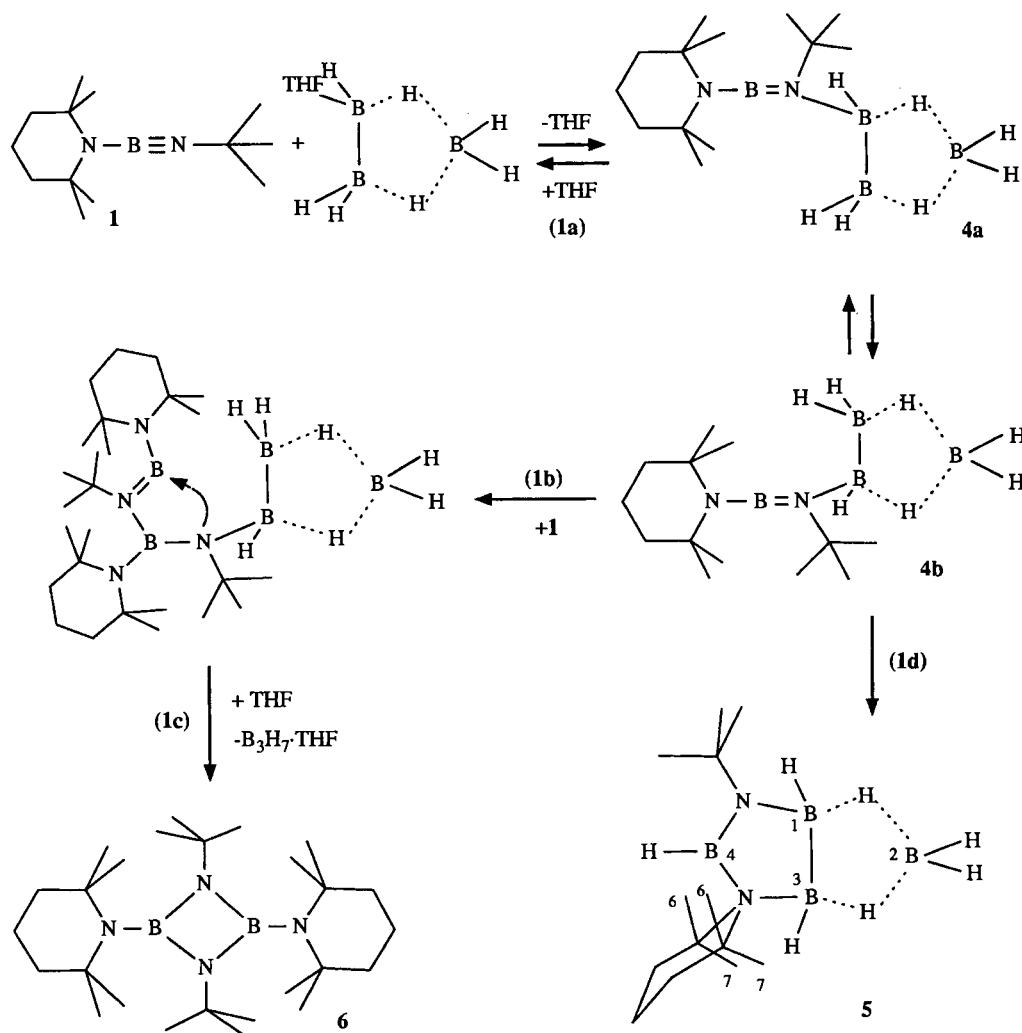
Die BN-Dreifachbindung von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) unterliegt der Hydroborierung durch  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ <sup>[2]</sup> oder  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ <sup>[3]</sup>, wobei sich das Hydroborierungsprodukt unter cyclischer BN-Koordination zu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

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

## Präparative Ergebnisse

Das dem Diboran nächsthöhere Polyboran ist  $\text{B}_3\text{H}_7$ . Es wird wie  $\text{BH}_3$  durch Donormoleküle stabilisiert. Von dem leicht zugänglichen  $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{THF}$  verdrängen stärkere Basen das Donormolekül THF<sup>[9]</sup>. So erhält man mit Aminen die entsprechenden Amin-Triboran(7)<sup>[10]</sup>. 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  $^{11}\text{B}$ -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**– $\text{B}_3\text{H}_7$ -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**<sup>[11]</sup>. 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 Iminoboranen<sup>[8]</sup>. Eine  $\text{BH}_3$ -Abspaltung aus der  $\text{B}_3\text{H}_7$ -Einheit durch die Base **1**, die zu **2** führen müßte, war  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar<sup>[12]</sup>.





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**)<sup>[13]</sup>. Wie noch zu zeigen ist, bilden sich dabei die Verbindungen **8a, b**, d.h. es erfolgt eine doppelte Protonenübertragung aus der  $B_{10}H_{14}$ -Einheit<sup>[14]</sup> auf die Amino-imino-borane, wobei wahrscheinlich die Stufe eines Diaminoborinium-decaborats(**9**) durchlaufen wird<sup>[15]</sup>. Nucleophiler Angriff des  $B_{10}H_{13}$ -Anions auf das Bor-Zentrum der tmp(RHN) $B^+$ -Kationen<sup>[4,15]</sup> führt zu der in Gl. (2) beschriebenen B—B-Verknüpfung.

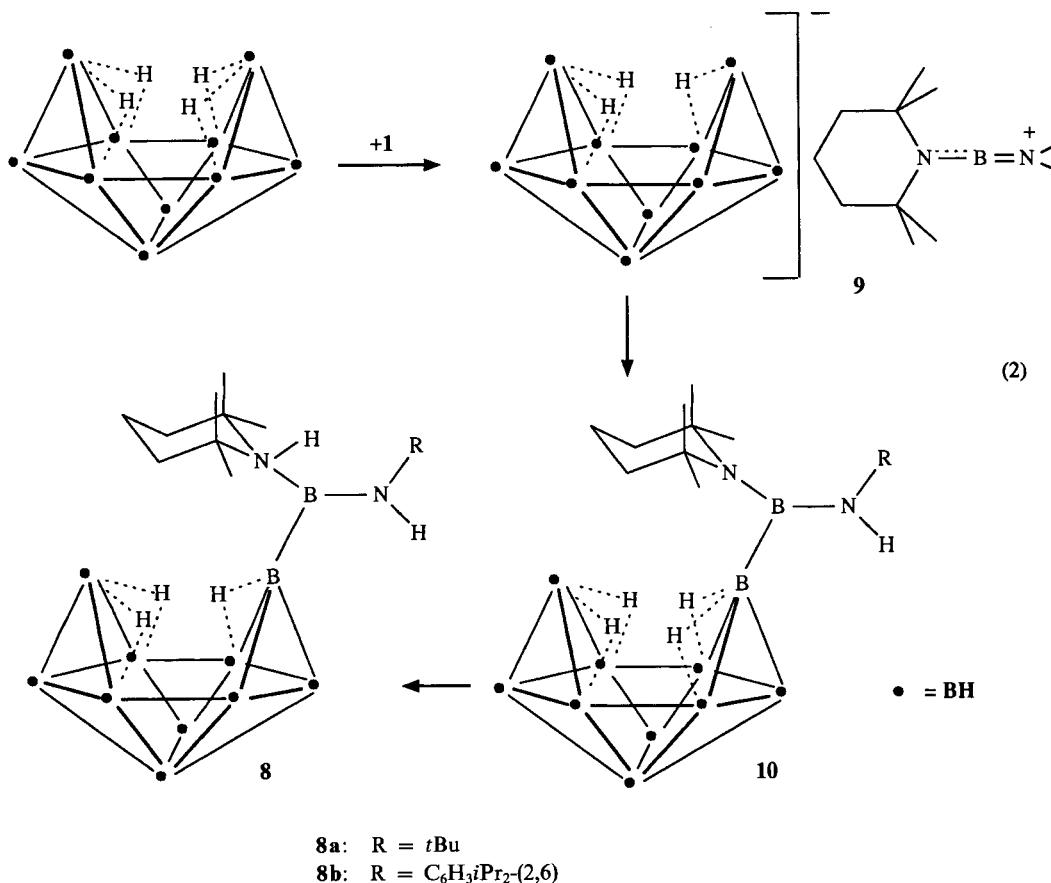
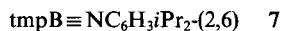
#### Spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung

##### Tetraboran-Derivat **5**

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

chere Banden bei  $2297$  und  $2008\text{ cm}^{-1}$  angezeigt<sup>[18]</sup>. 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  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt vier intensitätsgleiche Signale bei  $\delta = 35.1, -2.7, -9.6$  und  $-25.7$ . Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{11}\text{B-NMR}$ -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  $^1\text{H}$ -koppelnden 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<sup>[19]</sup>.  $\delta^{11}\text{B}$  entspricht einem  $(\equiv\text{N})(\text{C}\text{H})\text{BH}$ -Strukturelement. Die drei übrigen Signale belegen, daß das  $B_3$ -Fragment unsymmetrisch substituiert sein muß. Bekannt sind unseres Wissens bisher nur symmetrisch substituierte Triborane vom Typ  $B_3H_6L_2$ <sup>[20]</sup>. Durch Gauß-Aufschärfung läßt das Signal bei  $\delta = -2.7$  eine Art Triplett-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 auflösbare Kopplungsmuster vor.



Da weder bei  $-35$  noch bei  $+60^\circ\text{C}$  eine weitere Signalaufschärfung festzustellen war, gehen wir in Anlehnung an die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von  $\text{B}_3\text{H}_6\text{L}_2$ -Derivaten davon aus<sup>[21]</sup>, daß dieses Signal einer  $\text{BH}_2$ -Gruppe (Atom B2) im Triboran-Fragment entspricht. Das bei  $\delta = -9.6$  liegende  $^{11}\text{B}$ -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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Experiment legt fluktuierendes Verhalten der H-Atome im  $\text{B}_3\text{H}_6$ -Fragment nahe, wie es von anderen Triboranen<sup>[16,21,22]</sup> her bekannt ist. Dies bestätigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: es sind keine Signale von  $B$ -gebundenen Protonen erkennbar. Bei  $^{11}\text{B}$ -Entkopplung tritt jedoch ein Signal bei  $\delta = 2.14$  auf, das der  $\text{HBN}_2$ -Gruppe zuzuschreiben ist, dessen H-Atom offensichtlich nicht an der Fluktuation der übrigen, borständigen Wasserstoffe teilnimmt.

Die  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{tmpH} \cdot \text{BH}_3$ <sup>[4]</sup> um 7 ppm bei tieferem Feld. Hieraus folgt, daß die tmp-Gruppe Ammonium-Charakter haben muß, d.h. ihr N-Atom ist tetrakoordiniert<sup>[23]</sup>. Dies ist zu erwarten, wenn die tmp-Gruppe zusätzlich an ein B-Atom der  $\text{B}_3\text{H}_6$ -

Einheit koordiniert. Dem entspricht der Befund, daß auch für die H-Atome der Methylgruppen C-6,7 des tmp-Ringes drei (statt vier)  $^1\text{H}$ -NMR-Signale beobachtet werden, ferner vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale. Somit tritt im  $^1\text{H}$ -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-NCMe<sub>3</sub>-Einheit in **5** so an das  $\text{B}_3\text{H}_6$ -Fragment gebunden ist, daß alle vier tmp-Methyl-Gruppen magnetisch inäquivalent sind. Dementsprechend kann die  $\text{B}_3\text{H}_6$ -Gruppe nicht coplanar zu den Gerüstatomen 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  $\text{B}_3\text{H}_6$ -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  $\text{B}_3$ -Dreiring (ohne H-Atome) und einem  $\text{B}_3\text{N}_2$ -Fünfring. Diese beiden Struktureinheiten, deren Fünfring nahezu planar ist (Summe der Ringinnensinkel:  $538.1^\circ$  statt der idealen  $540^\circ$ ), sind um die zentrale B-B-

Bindung um  $114^\circ$  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.

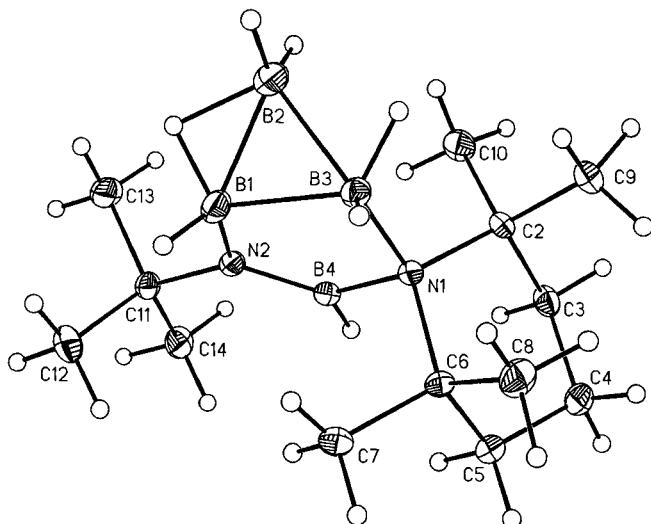


Abb. 1. ORTEP-Plot eines Moleküls 5 im Kristall. Thermische Ellipsoide sind im 25-%-Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Å angegeben (Standardabweichungen stehen in Klammern). – Bindungsabstände: B1–B2 1.756(4), B2–B3 1.844(4), B1–B3 1.842(4), B1–N2 1.530(4), B4–N2 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  $\text{cm}^{-1}$  für **8a** und bei 3410 und 3285  $\text{cm}^{-1}$  für **8b** aus. Dies weist auf das Vorliegen entweder einer  $\text{NH}_2$ -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  $\text{cm}^{-1}$ , hinzu kommen schwache Ban-

den im Bereich um 1900  $\text{cm}^{-1}$ , die BHB-Brückenschwingungen zuzuordnen sind<sup>[24]</sup>. 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<sup>[24]</sup>. Da hieraus aber kein Strukturmodell ableitbar war, sollten NMR-Spektren zu weiteren Strukturinformationen verhelfen.

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

	B11	B6	B9	B5,7	B8,10	B1,3	B4	B2 <sup>[a]</sup>
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$				9.7	0.7	11.3	–35.8	
$\text{Et}_3\text{NH}[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^{\text{[a]}}$				6.8	–5.0	2.5	–35.2	
$\text{Et}_3\text{NH}[\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{R}]^{\text{[b]}}$				16.5 8.8	–4.4	–6.5 1.9	–33.8 –35.8	
<b>8a</b> <sup>[c]</sup>				46.3 26.1 3.3 <sup>[e]</sup>	1.7 <sup>[e]</sup>		–3.0 <sup>[e]</sup> –27.1	–36.5
<b>8b</b> <sup>[d]</sup>				50 29 2.9 <sup>[e]</sup>			–3.5 <sup>[e]</sup> –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 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung). – [d] Die Signale stehen im Verhältnis 1:1:7:1:1 ( $[\text{D}_7]\text{DMF}$ -Lösung). – [e] Zuordnung nicht voll gesichert.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **8a**, **b** zeichnen sich durch sechs Signale im  $^1\text{H}$ -entkoppelten NMR-Spektrum aus (vgl. Tab. 1), von denen drei bei Protonenkopplung als Doublets 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  $^{11}\text{B}$ -Entkopplung nicht auf. Danach trägt dieses Bor-Atom kein Wasserstoffatom. Seine Form legt eine direkte B–B-Bindung zur  $\text{BN}_2$ -Untereinheit des ehemaligen Amino-imino-borans nahe, seine Abschirmung entspricht einem dreifach koordinierten Borenium-Kation<sup>[25]</sup> oder einem Diboran(4)-Derivat  $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$  [ $\delta^{11}\text{B}$  von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4 = 36.6$ <sup>[26]</sup>]. Verständlicherweise ist das B-Atom einer  $t\text{BuNH}(\text{tmpH})\text{B}$ –B-Einheit aus sterischen Gründen stärker entschirmt als in den Vergleichsverbindungen (stärkere Verdrillung der  $\text{NC}_2$ - bzw.  $\text{NHC}$ -Ebene gegen die  $\text{BN}_2$ -Ebene). Das übrige Muster der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren entspricht weitgehend dem einer  $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ -Einheit<sup>[27]</sup>. 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  $^{11}\text{B}$ -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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten mit jenen von  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ <sup>[28]</sup>,  $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$  und einem  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{R}^-$ -Anion<sup>[29]</sup>. 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  $\text{H}_2\text{NR}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 1.69$  und  $1.74$  ( $1.78$  und  $1.82$  für **8b**) sind nur mit einer Tetramethylpiperidinium-Struktur vereinbar<sup>[30]</sup>. Bestätigt wird dies durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **8a, b** mit je zwei Resonanzen für deren Methylgruppen, die stärker entschirmt sind als in  $[\text{tmpH}_2]\text{Cl}$ <sup>[30]</sup>. 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 Fluktuiieren 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  $\text{B}_{10}$ -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 orthorhomatisch, 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.

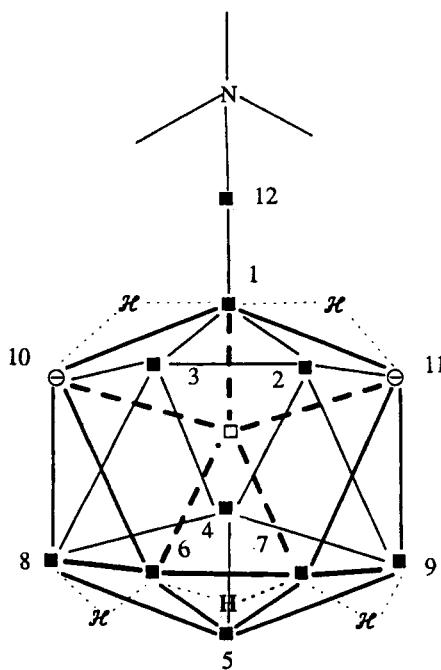


Abb. 2. Projektion eines substituierten  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeders zur Erklärung des Auftretens von Fehlordnung und von Enantiomeren von **8a**. Die im Ikosaeder bei beiden Enantiomeren unbesetzte Bor-Position ist mit einem leeren Kreis gezeichnet, die beiden partiell besetzten Positionen mit einem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

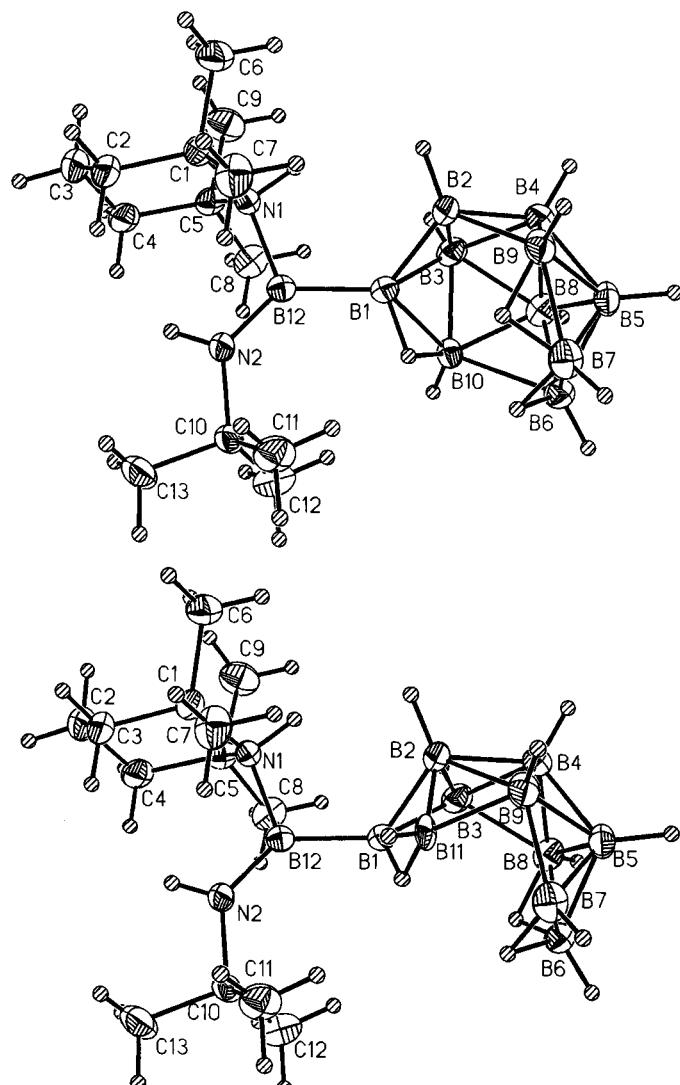


Abb. 3. ORTEP-Plots der beiden Enantiomeren des **8a**-Moleküls. Die Schwingellipsoide entsprechen einer 25proz. Wahrscheinlichkeit. — Ausgewählte Bindungsabstände in Å (Standardabweichungen in Klammern): N1–H 1.08(3), N2–H 0.87(3), N1–C5 1.557(4), N2–C10 1.493(5), N1–B12 1.590(5), N2–B12 1.370(5), B1–B12 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  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder-Gerüst. Von diesem wird, um die Fehlordnung zu interpretieren, ein Bor-Atom entfernt, nämlich B. Vom verbleibenden Gerüst ist die Atomlage B10 im Kristall von **8a** zu 68% besetzt, die Atomlage B11 zu 32%. Aus Abb. 2 wird ersichtlich, daß durch diese Fehlordnung zwei Spiegelbild-Isomere resultieren. Die geforderte Spiegellebene wird durch die Atome  $\text{Me}_3\text{C}, \text{N}2, \text{B}12, \text{B}1$  und  $\text{B}5$  festgelegt. Dabei gehen die beiden Enantiomere aus dem  $\text{B}_{11}$ -Fragment durch eine  $72^\circ$ -Drehung um die  $\text{B}1–\text{B}5$ -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<sub>10</sub>-Clusters nicht unterscheiden. Dies scheint weitgehend erfüllt zu sein, da die Standardabweichungen für die Gerüst-Boratome nur geringfügig größer sind (um 0.006 Å) als für die Atome der B(NHR)NHtmp-Gruppe (0.004 Å). Für das Auftreten der beiden Enantiomere im Verhältnis 68: 32 haben wir derzeit keine Erklärung.

Das Polyboran-Gerüst in **8a** entspricht mehr einem B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>-Anion<sup>[24]</sup> als dem B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Grundkörper<sup>[31]</sup>. 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 Å hervorzuheben. Beide sind im Vergleich mit den entsprechenden Abständen im B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>-Anion (1.648, 2.034 Å) bzw. Decaboran (1.788, 1.973 Å) relativ lang, was bei der B6—B10-Bindung besonders auffällig ist.

Die μ-H—B-Abstände von **8a** liegen in dem dafür zu erwartenden Bereich<sup>[14]</sup>. 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 Å, der Bindungswinkel etwa 90°, wie er für ein Brückenwasserstoff-Atom zu erwarten ist<sup>[28]</sup>. Die terminalen BH-Bindungen liegen mit etwa 1.10 Å im erwarteten Bereich.

Mit 1.681 Å enthält **8a** eine relativ kurze terminale B—B-Bindung. Damit ist sie vergleichbar mit dem B—B-Abstand in B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (1.697 Å)<sup>[32]</sup> bzw. [B(NMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1.692 Å)<sup>[33]</sup>. 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)tmpH-Einheit dürfte für die erhebliche Aufweitung des Bindungswinkels B12—B1—B3 auf 132.7° verantwortlich zeichnen.

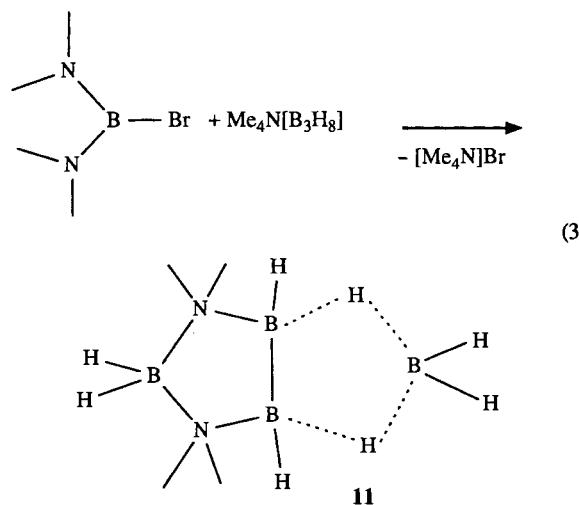
Das dreifach koordinierte B12-Atom ist unsymmetrisch von N1, N2 und B1 umgeben. Dies legt bereits der N2—B12—B1-Winkel von 133.4° nahe. Wie Abb. 3 zeigt, weist die *tert*-Butylamino-Gruppe in Richtung des B<sub>10</sub>-Käfigs, die tmpH-Gruppe von ihm weg. Mit 1.590 Å liegt eine relativ lange BN-Bindung zu dem tmpH-Donor vor, während die B12—N2-Bindung zur *tert*-Butylamino-Gruppe mit 1.370 Å 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 Gegenstz 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<sub>2</sub>-Einheit des **8a**-Moleküls und damit die Bindungs-

verhältnisse entsprechen dem Kation in dem Boreniumtriflat **9** (1.547 und 1.386 Å)<sup>[34]</sup>.

## Diskussion

In der Reihe BH<sub>3</sub> · THF, B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · THF, B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> nimmt die Hydroborierungsaktivität gegenüber 1 ab, die Protonierungstendenz hingegen zu. Während es bei der Hydroborierung von 1 mit BH<sub>3</sub> · THF oder BH<sub>3</sub> · SMe<sub>2</sub> schwierig ist, BN-Spaltungsreaktionen zu unterdrücken, gelingt es bei der Umsetzung von 1 mit B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · 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<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · THF im Vergleich zu BH<sub>3</sub> · THF<sup>[35]</sup>. 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<sub>2</sub>-Gruppe im BH<sub>3</sub>-Hydroborierungsaddukt von 1, der Verbindung **2**. Anstelle eines B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-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 Å beträgt gegenüber 1.7 Å in **10**<sup>[36]</sup>.

Die in Gl. (1a, d) beschriebene Reaktionsfolge ist mit der Umsetzung von Me<sub>4</sub>N[B<sub>3</sub>H<sub>8</sub>] mit (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BBr vergleichbar, die mit 10% Ausbeute zu **11** führt<sup>[21]</sup>. So kann man annehmen, daß das Triboranat das Aminoboran zunächst zu (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BH hydriert und dieses sich dann mit gebildetem B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> unter Hydroborierung zu **11** weiter umsetzt, wie dies Gl. (3) verdeutlicht.

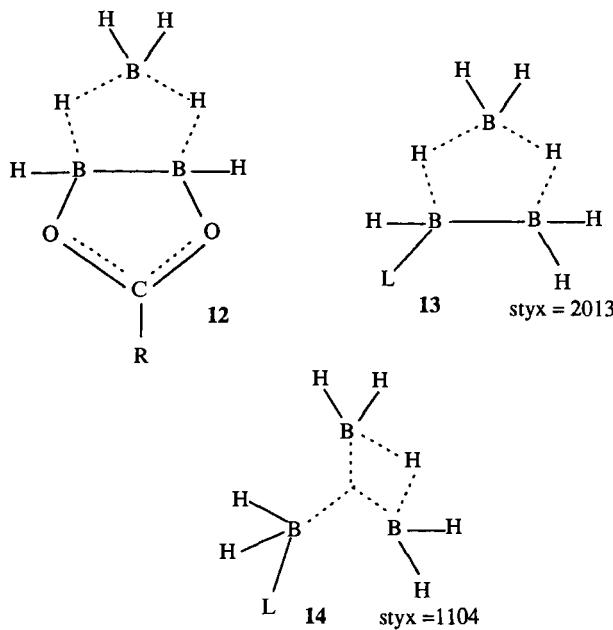


Strukturell mit **5** verwandt ist ferner das von Binder und Brelochs beschriebene Tetraboran-Derivat **12**, das bei der Umsetzung von B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · THF mit Carbonsäuren unter Wasserstoffentwicklung entsteht<sup>[7]</sup>. Wie **12** zeigt auch **5** fluktuierendes Verhalten in der B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-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  $tBuN - BH - tmp$ -Gruppe ausgetauscht ist und die tmp-Gruppe den Donor-Liganden L stellt.

Für  $B_3H_7 \cdot L$ -Verbindungen kommen nach Lipscomb<sup>[37]</sup> 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<sup>[38]</sup>.  $B_3H_7 \cdot NH_3$ <sup>[39]</sup> und  $B_3H_7NCS$ <sup>[40]</sup> besitzen eine Struktur, die zwischen den beiden Valenztautomeren anzusiedeln ist, während das in Lösung nicht fluktuierende  $B_3H_7 \cdot CO$ <sup>[41]</sup> im Kristall eindeutig dem 1104-Isomer entspricht. 5 entspricht mehr dem 1104-Isomer und zählt zu dem „Zwischentyp“.



Der diprotische Charakter von Decaboran(14)<sup>[28]</sup> 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  $[Et_3NH]B_{10}H_{13}$ <sup>[27]</sup> lehrt, dessen Deprotonierung zum  $B_{10}H_{12}^+$ -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 zwangsläufig 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 *closos*-Polyboranstruktur schon präformiert wird, ist nicht einsichtig, warum die Komplettierung der *closos*-Struktur nicht stattfindet. Nach vorläufigen Ergebnissen<sup>[42]</sup> liefert die Pyrolyse von 8a kein *closos*-Azadodecaboran mit Ikosaeder-Struktur, die Paetzold et

al.<sup>[43]</sup> 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  $[Bu_4N]B_3H_8$ <sup>[44]</sup> (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 reagiert hatten, 1 jedoch nicht mehr nachzuweisen war, sondern als Dimeres 6 vorlag<sup>[11]</sup>, 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°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 ausgesetzte, 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°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  $C_9H_{18}N - B \equiv N - C_6(iPr)_3H_3$ <sup>[13]</sup> (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°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<sup>[45]</sup>

5: Nicolet-Vierkreisdiffraktometer R3m, graphitmonochromatisierte Mo-K $\alpha$ -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,  $V = 3392(1)$  Å $^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61),  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber.}} 1.025$  Mg/m $^3$ ,  $\mu = 0.52$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1168$ . — *Datensammlung:*  $\omega$ -Reflexabtastung 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-Quadrat-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  $U_{\text{eq}}$  ( $\cdot 10^3$  Å $^2$ ) von **5**.  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
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  $U_{\text{eq}}$  ( $\cdot 10^3$  Å $^2$ ) von **8a**

	x	y	z	$U(\text{eq})$
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  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$ , GOOF = 2.0, Reflexe/Variable = 7.1:1,  $\Delta = 0.36/-0.17$  e/Å $^3$ .

**8a:** Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Messung bei 20°C. — *Kristalldaten:*  $C_{13}H_{34}B_4N_2$ ,  $M_r = 344.4$ , 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,  $V = 2307(1)$  Å $^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.5$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 748$ .

— *Datensammlung:*  $\omega$ -Reflexabtastung 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-Modell).  $R = 0.0377$ ,  $R_w = 0.0461$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0009F^2$ , GOOF = 1.25, Reflexe/Variable = 4.6:1,  $\Delta = 0.11, -0.14$  e/Å $^3$ .

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

\* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

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

[<sup>2</sup>] 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.

[<sup>3</sup>] M. Schwartz, Dissertation, Universität München, 1987.

[<sup>4</sup>] S. Weber, Dissertation, Universität München, 1984.

[<sup>5</sup>] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, 1970.

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

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

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

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

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

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

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

[<sup>13</sup>] P. Kölle, Diplomarbeit, Universität München, 1984.

[<sup>14</sup>] E. L. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, London, 1975.

[<sup>15</sup>] Kationen dieses Typs erhält man durch Chlorid-Abspaltung aus tmp(RHN)BCl<sup>[4]</sup> oder durch HCo(CO)<sub>4</sub>-Addition an tmpB≡NR (U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, 1986).

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

[<sup>17</sup>] B. Brelochs, H. Binder, B. Frei, A. Simon, B. Hettich, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1049–1056.

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

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

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

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

[<sup>22</sup>] B. Brelochs, Dissertation, Universität Stuttgart, 1986.

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

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

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

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

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

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

- [<sup>29</sup>] J. Q. Chambers, A. D. Norman, M. R. Bichell, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6056–6062.
- [<sup>30</sup>] R. Staudigl, Dissertation, Universität München, **1984**.
- [<sup>31</sup>] A. Tippe, W. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 464–470.
- [<sup>32</sup>] L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 45–47.
- [<sup>33</sup>] H. Fußstetter, H. Nöth, J. C. Huffman, R. Schaeffer, *Z. Naturforsch., Teil B* **1976**, *31*, 1441–1446.
- [<sup>34</sup>] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4147–4152.
- [<sup>35</sup>] R. Schaeffer, F. Tebbe, C. Phillips, *Inorg. Chem.* **1964**, *2*, 1475–1479.
- [<sup>36</sup>] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B* **1983**, *38*, 1460–1465.
- [<sup>37</sup>] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin Inc., New York, Amsterdam, **1963**.
- [<sup>38</sup>] C. R. Peters, C. E. Nordman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5758.
- [<sup>39</sup>] C. E. Nordman, C. Riemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3538–3543.
- [<sup>40</sup>] S. J. Andrews, A. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 153–160.
- [<sup>41</sup>] J. D. Glore, J. W. Rathke, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2175–2178.
- [<sup>42</sup>] G. Geisberger, Dissertation, Universität München, **1989**.
- [<sup>43</sup>] J. Müller, J. Runsich, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [<sup>44</sup>] B. Brelochs, Dissertation, Universität Stuttgart, **1986**.
- [<sup>45</sup>] 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 /  $\text{B}_3\text{H}_7$  · THF: 52842-96-3 /  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ : 17702-41-9 /  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NB} \equiv \text{NC}_6(\text{iPr})_2\text{H}_3$ : 113748-54-2