

# Thiaaza-*arachno*-pentaboran $\text{SNB}_3\text{H}_2t\text{Bu}_3\text{R}$

Matthias Müller, Ulli Englert und Peter Paetzold\*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
D-52056 Aachen, Germany

Received July 3, 1995

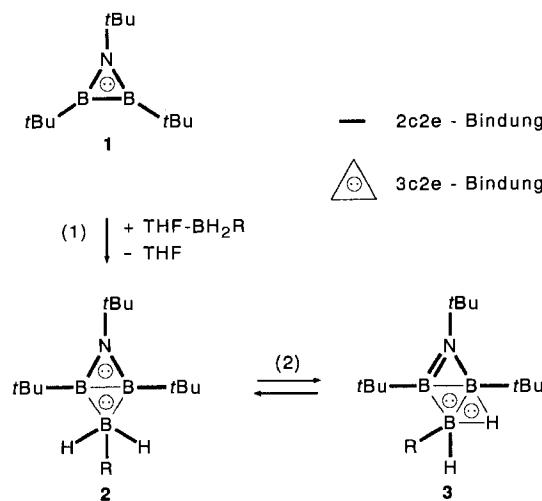
**Key Words:** Azadiboriridine, tri-*tert*-butyl- / Mercaptoborane / Thiaaza-*arachno*-pentaborane,  
1,4,5-tri-*tert*-butyl-2-organo-

## Thiaaza-*arachno*-pentaborane $\text{SNB}_3\text{H}_2t\text{Bu}_3\text{R}$

The azadiboriridine  $[-\text{B}(t\text{Bu})-\text{N}(t\text{Bu})-\text{B}(t\text{Bu})-]$  (**1**) gives 1:1 adducts with the mercaptoboranes  $\text{BH}_2(\text{SR})$ , which can be generated from their cyclotrimers by the action of THF. The adduct **4a** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ), a *nido* cluster with an  $\text{NB}_3$  skeleton, forms an equilibrium with an adduct **5a**, an *arachno* cluster with an  $\text{SNB}_3$  skeleton, whose *S*-bound ligand Ph is found in

an *endo* position by an X-ray structural analysis. The equilibrium **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** involves a Lewis acid-base reaction, which is electronically coupled to a reduction of a three-center to give a two-center  $\pi$  bond. The reaction of **1** with  $\text{BH}_2(\text{SPr})$  gives the corresponding *arachno* cluster **5b** only.

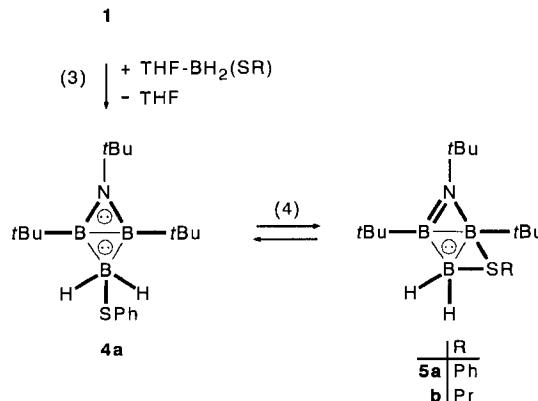
Die B–B-Bindung des Azadiboriridins  $\text{NB}_2t\text{Bu}_3$  (**1**) stellt ein Lewisbasen-Zentrum dar, das mit den Lewissäuren  $\text{BH}_2\text{R}$ , eingesetzt als THF– $\text{BH}_2\text{R}$  oder  $(\text{BH}_2\text{R})_2$ , nach Gl. (1) Addukte bildet<sup>[1,2]</sup>. Im Bild lokalisierter Bindungen geht dabei die (2c2e)-B–B-Bindung von **1** in eine (3c2e)-BBB-Bindung über. Es handelt sich bei den Addukten im allgemeinen um eine Gleichgewichtsmischung der Isomeren **2** und **3**, in der **2** entropisch und **3** energetisch bevorzugt ist [Gl. (2)][<sup>2</sup>]. Anstatt mit  $\text{BH}_2\text{R}$  wollten wir **1** nunmehr mit Mercaptoboranen  $\text{BH}_2(\text{SR})$  umsetzen.



## Präparative Befunde

Die Mercaptoborane  $\text{BH}_2(\text{SR})$  sind für  $\text{R} = \text{Ph}^{[3]}$ ,  $\text{Pr}^{[4]}$  als Cyclotrimere  $(-\text{BH}_2-\text{SR}-)_3$  beschrieben. Wir konnten beide Cyclotrimere aus  $\text{Me}_2\text{S}-\text{BH}_3$  und  $\text{HSR}$  in NMR-spektroskopisch reiner Form gewinnen und stellten fest, daß sich die Trimeren in unpolaren Mitteln wie Hexan oder

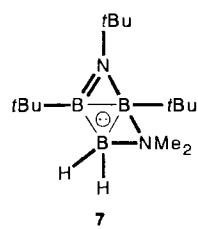
Benzol nicht mit **1** umsetzen. Gibt man aber zu Lösungen der Trimeren und **1** in Hexan die Base Tetrahydrofuran, so erhält man nach Gl. (3) im Falle von  $\text{R} = \text{Ph}$  eine Mischung der Isomeren **4a** und **5a** sowie in geringer Menge ein weiteres Produkt **6a** unbekannter Konstitution, im Falle von  $\text{R} = \text{Pr}$  isomerenreines **5b**, und zwar im Falle von  $\text{R} = \text{Ph}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 10 min, im Falle von  $\text{R} = \text{Pr}$  bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Tagen. Tatsächlich geht – wie sich NMR-spektroskopisch feststellen läßt – das Trimeren  $(-\text{BH}_2-\text{SPh}-)_3$  in Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  mit THF spontan in THF– $\text{BH}_2(\text{SPh})$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 4.0$ ) über, und dieses erleidet bei Raumtemperatur eine Etherspaltung; dagegen beobachtet man in einer Lösung von  $(-\text{BH}_2-\text{SPr}-)_3$  in THF bei Raumtemperatur im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Monomerisierung des Trimeren. Gleichwohl nehmen wir an, daß auch die Bildung von **5b** über die Zwischenverbindung THF– $\text{BH}_2(\text{SPr})$  verläuft.



Die Produkte zeichnen sich trotz ihrer Schwerflüchtigkeit durch einen unangenehmen Geruch aus. Das ölige **5b** ist bei Raumtemperatur unter Luftausschluß tagelang haltbar. Dagegen zerstellt sich eine Lösung von **4a/5a** nach wenigen

Stunden. Aus Hexan läßt sich das Produkt **5a** isomerenrein in einer zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Form kristallisieren. Kristallines **5a** ist bei  $-20^{\circ}\text{C}$  lagerbeständig. Löst man **5a** auf, so erhält man wieder das Isomerengleichgewicht.

Die Konstitution der Produkte folgt aus den NMR-Spektren. Der  $C_s$ -Symmetrie entsprechend findet man für **4a** zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale und für die drei *t*Bu-Gruppen zwei Signalsätze im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Verhältnis 2:1. Die Kopplung der beiden äquivalenten H-Atome mit dem benachbarten B-Atom lässt sich dem  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\text{q}$  bzw.  $\text{t}$ ) entnehmen; der Wert  $^1J = 80$  Hz weist diese H-Atome als *endo*-ständig aus bezüglich der nichtplanaren Bicyclobutan-Struktur des *nido*-Clusters **4a**<sup>[1]</sup>. Die chemischen Verschiebungen der beiden im 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum durch Crosspeaks verbundenen Signale stimmen mit denen von Produkten des Typs **2** überein. – Demgegenüber ergeben die entsprechenden NMR-Spektren von **5a, b** – der Punktgruppe  $C_1$  entsprechend – je drei nicht äquivalente B-Atome und *t*Bu-Gruppen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen sind mit denen von **7** vergleichbar<sup>[2]</sup>. Ein bei  $60^{\circ}\text{C}$  aufgenommenes 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt für **5b** einen intensiven Crosspeak B3/B4 und einen intensitätsschwachen Crosspeak B1/B3; eine Korrelation B1/B4 wird erwartungsgemäß wegen der Stickstoffüberbrückung nicht gefunden<sup>[5,6]</sup>. Die Zuordnung der dia stereotopen borgebundenen H-Atome ergibt sich aus dem 2D- $^1\text{H}/^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum: Während die Verschiebungen der Signale des *exo*- und des *endo*-H-Atoms im Falle von **5a** zufällig entartet sind, lassen sich im Falle von **5b** zwei Crosspeaks zum B3-Signal erkennen.

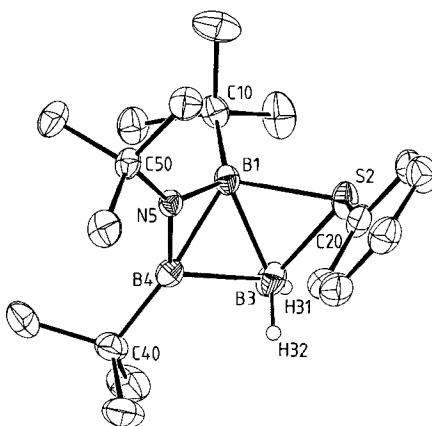


### Struktur von **5a**

Die Verbindung **5a** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Molekülstruktur (Abb. 1) kann man durch drei kantenverknüpfte Dreiecke beschreiben, die längs der Kante B1–B3 einen Winkel von  $140.7(1)^{\circ}$  und längs der Kante B1–B4 von  $144.5(1)^{\circ}$  miteinander bilden. Alle drei B–B-Abstände liegen im Bereich von 181–185 pm. Von den beiden B–N-Abständen zeigt der eine, B1–N5, eine Einfachbindung [147.3(2) pm], der andere, B4–N5, eine Doppelbindung an [137.3(2) pm]. Die *exo*- ist nur wenig kürzer als die *endo*-B–H-Bindung [109(1)/112(2) pm]. Dem Immoniumcharakter entsprechend wird das N-Atom nahezu planar koordiniert (Winkelsumme:  $359^{\circ}$ ). Anders das S-Atom, das pseudo-tetraedrisch koordiniert wird, wobei überraschenderweise das freie Elektronenpaar die *exo*- und der Phenyl-Ligand die *endo*-Position einnehmen [Winkelsumme am S-Atom  $274^{\circ}$ , Torsionswinkel B3–B1–S2–C20 101.88(10),

C20–S2–B3–B1 99.03(9) $^{\circ}$ ]. Die B–S-Abstände [201.5(2) (B1) und 194.0(2) pm (B3)] sind mit den für Thiaboran-Clustern mit dreifach koordiniertem S-Atom dokumentierten (185–199 pm<sup>[7,8]</sup>) vergleichbar.

Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)<sup>[a]</sup>



<sup>[a]</sup> Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: B1–N5 147.3(2), B1–S2 201.5(2), B1–B4 181.8(2), B1–B3 184.4(2), N5–B4 137.3(2), B4–B3 184.1(2), B3–S2 194.0(2), B1–C10 161.1(2), B4–C20 158.5(2), S2–C30 178.1(1), N5–C40 148.3(1), B3–H31 109(1), B3–H32 112(2); B1–N5–B4 79.30(9), B1–B4–N5 52.77(8), B1–B4–B3 60.53(9), B1–B3–B4 59.12(8), B1–B3–S2 64.29(7), B1–S2–B3 55.56(6).

Die Struktur von **5a** zeigt eine enge Verwandtschaft zur Vergleichsverbindung **7**. Beide *arachno*-Clustergerüste leiten sich von einer pentagonalen Bipyramide durch Wegnahme eines axialen und eines äquatorialen Gerüstatoms ab, wobei das Atom B1 die verbliebene Pyramidenspitze markiert. Die Verbindungen **5a** und **7** weisen ebenso wie die Homoboran-Stammverbindung *arachno*-B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> jeweils acht Gerüstelektronenpaare auf, wenn man den *endo*-Ph-Rest von **5a** und den *endo*-Me-Rest von **7** wie je ein Clusterelektron lieferndes *endo*-H-Atom behandelt. Zum Grundkörper SNB<sub>3</sub>H<sub>6</sub> tragen 26 Valenzorbitale und 26 Valenzelektronen bei. Bringt man alle Orbitale und Elektronen im Sinne eines überschaubaren Modells lokalisierte Bindungen in *t* (3c2e)-Bindungen, *y* (2c2e)-Bindungen und *l* freien Elektronenpaaren unter, so ergeben sich die Bilanzgleichungen  $3t + 2y + l = 26$  (für die Orbitale) und  $2t + 2y + 2l = 26$  (für die Elektronen). Wie auch die Strukturbestimmung lehrt, gilt  $l = 1$ , so daß sich die Werte  $t = 1$  und  $y = 11$  ergeben. Die 11 (2c2e)-Bindungen umfassen sechs Bindungen zu den Liganden, zwei B–N- und B–S- $\sigma$ -Bindungen sowie – in Übereinstimmung mit der Strukturbestimmung – eine B–N- $\pi$ -Bindung. Die Okettregel wird dann für alle Gerüstatome befriedigt, wenn die eine (3c2e)-Bindung die drei B-Atome verknüpft. Eine ebensolche Situation hatten wir für **7** beschrieben<sup>[2]</sup>. – Die Produkte **5a, b** sind die ersten Vertreter kleinerer Bor-Cluster mit Schwefel im Gerüst, und **5a** ist das erste Thiaazaboran, dessen Struktur im Kristall gesichert wurde.

### Das Gleichgewicht **4a** ⇌ **5a**

Das Gleichgewicht (4) zwischen **4a** und **5a** verschiebt sich beim Erhitzen nach links. Aus <sup>1</sup>H-NMR-Messungen in [D<sub>8</sub>]Toluol ergeben sich im Temperaturbereich von −15 bis 40°C Gleichgewichtskonstanten von 11.2 bis 4.2 und hieraus die Größen  $\Delta H = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S = -26 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für die Isomerisierung **4a** → **5a**. Der *nido*-Cluster **4a** ist also entropisch, der *arachno*-Cluster **5a** energetisch günstiger. Parallele Verhältnisse hatten wir für das Gleichgewicht (2) im Falle R = tBu ermittelt<sup>[2]</sup>, nur waren die thermodynamischen Unterschiede zwischen **2** und **3** (R = tBu) weniger ausgeprägt. Die Enthalpie der Reaktion (4) entspricht wohl wesentlich der Bildung einer B–S-Bindung und ihre Entropie der Einschränkung der Beweglichkeit der SPh-Gruppe.

Der *nido*-Cluster **4a** leitet sich von der Stammverbindung NB<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ab. Mit 22 Valenzorbitalen und 20 Valenzelektronen leitet man aus den o. a. Bilanzgleichungen bei l = 0 ab, daß NB<sub>3</sub>H<sub>6</sub> aus zwei (3c2e)- und acht (2c2e)-Bindungen aufgebaut ist. Diese verteilen sich auf fünf B–H-, eine N–H- und zwei B–N-σ-Bindungen. Die Oktettregel wird erfüllt, wenn man eine BBB- und eine BNB-(3c2e)-Bindung veranschlagt. Inwieweit letztere geschlossen ist, also auch B–B-Bindungsanteile umfaßt, sei dahingestellt, ebenso, inwieweit ihr neben naheliegendem π- auch ein gewisser σ-Charakter innewohnt; denn die für NB<sub>3</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>3</sub> gefundene Bicyclobutan-Struktur mit einem Interplanarwinkel von 142.6°<sup>[1]</sup> muß man auch für **4a** und den hypothetischen Grundkörper NB<sub>3</sub>H<sub>6</sub> erwarten, und eine solche Struktur zwingt den an der BNB-Bindung beteiligten Atomorbitalen einen gewissen s-Charakter auf.

Diese BNB-(3c2e)-Bindung von **4a** muß beim Angriff der SPh-Gruppe im Zuge der Bildung von **5a** in eine BN-π-(2c2e)-Bindung übergehen, wenn das Elektronen-Oktett für das angegriffene B-Atom nicht überschritten werden soll. Dieser Erwartung entspricht der gemessene B–N-Doppelbindungs-Abstand von **5a**. Das Gleichgewicht (4) beinhaltet also eine Lewissche Säure-Base-Reaktion, die an den Übergang einer (3c2e)- in eine (2c2e)-Bindung gekoppelt ist. – Man beachte, daß im Gleichgewicht (2) dem Elektronenpaar einer B–H-(2c2e)-Bindung, das beim Übergang von **2** in **3** in eine BHB-(3c2e)-Bindung eingebracht wird, die gleiche Rolle zukommt wie dem freien Elektronenpaar am S-Atom von **4a**, das beim Übergang von **4a** in **5a** Lewis-Basizität ausübt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e. V. (M. M.) gefördert.

### Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 500 bei 499.657 MHz (<sup>1</sup>H), 160.310 MHz (<sup>11</sup>B) bzw. 125.639 MHz (<sup>13</sup>C), in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. – MS: Finnigan MAT 95 (EI, 70 eV). – Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4, Graphit-Monochromator, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ).

*cyclo-Tris[(phenylthio)boran]:* Zu einer Emulsion von 0.61 g (8.0 mmol) Me<sub>2</sub>S · BH<sub>3</sub> in 8 ml Hexan tropft man bei Raumtemp. 0.88 g (8.0 mmol) Thiophenol in 4 ml Hexan. Unter Abscheidung des Produkts setzt eine Gasentwicklung ein, die nach 2 h beendet

ist. Nach Zugabe von 4 ml Dichlormethan röhrt man die nun klare Lösung zur Vervollständigung der Reaktion nochmals 2 h. Der nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verbleibende Rückstand wird in 4 ml Dichlormethan aufgenommen. Bei −78°C erhält man 0.65 g (67%) feinkristallines (−BH<sub>2</sub>–SPh−)<sub>3</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.20 [d, breit, <sup>1</sup>J(B–H) = 122 Hz, BH<sub>2</sub>], 7.30, 7.60 (2 mc, 3:2, Ph). – <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = −13.2 (t, <sup>1</sup>J = 122 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 128.9 (d, 1C), 129.5 (d, 2C), 130.4 (d, 2C); das Signal des ipso-C-Atoms von Ph wird nicht gefunden.

*cyclo-Tris[(propylthio)boran]:* Zu einer Emulsion von 0.76 g (10.0 mmol) Me<sub>2</sub>S · BH<sub>3</sub> in 8 ml Hexan tropft man bei Raumtemp. 0.76 g (10.0 mmol) 1-Propanthiol. Nach wenigen min setzt Gasentwicklung ein, und nach 4 h Röhren erhält man eine klare Lösung. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Durch Umkondensieren (100°C/0.001 mbar) erhält man 0.70 g (80%) (−BH<sub>2</sub>–SPr−)<sub>3</sub> als farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.70, 1.52, 2.43 (t, sext, t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3:2:2, Pr), 3.04 [d, breit, <sup>1</sup>J(B–H) = 125 Hz, BH<sub>2</sub>]. – <sup>11</sup>B-NMR: δ = −14.0 (t, <sup>1</sup>J = 125 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.1 (q), 21.0 (t), 38.6 (breit).

*1,2,3-Tri-tert-butyl-5,5-dihydro-5-(phenylthio)-1-aza-nido-te-traboran (**4a**), 1,4,5-Tri-tert-butyl-3,3-dihydro-2-phenyl-2-thia-5-aza-arachno-pentaboran (**5a**):* Man legt 5.6 ml einer 0.50 M Lösung von *cyclo-Tris[phenylthio]boran* in Dichlormethan (0.93 mmol) vor und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.; die Einwaage von festem Material empfiehlt sich wegen des üblichen Geruchs nicht. Hierzu tropft man bei −78°C eine Lösung von 0.58 g (2.8 mmol) **1** in 5 ml Hexan und anschließend 10 ml THF. Die Suspension bringt man innerhalb von 15 min auf Raumtemp. und röhrt die nunmehr klare Lösung 10 min. Bei −10°C werden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Der zum Teil kristalline Rückstand wird in 5 ml Hexan aufgenommen. Bei −78°C erhält man im Verlauf von 30 h festes Rohprodukt. Die Mutterlauge wird abgehoben und das Rohprodukt i. Vak. getrocknet. Man löst es erneut in 5 ml Hexan, filtriert über Kieselgur und engt dann auf 2 ml ein. Bei −27°C kristallisiert 0.53 g (58%) **5a** in einer für die Kristallstrukturbestimmung geeigneten Form. Löst man festes **5a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder anderen Mitteln, dann erhält man Gleichgewichtsmischungen von **4a** und **5a** sowie eine Komponente **6a**, die drei nicht-äquivalente B-Atome und tBu-Gruppen sowie einen Ph-Rest enthält, aber in so geringer Menge (ca. 5%) vorliegt, daß Korrelationen in den 2D-NMR-Spektren nicht aufgelöst werden; offenbar ist **6a** ein Isomeres von **4a**, **5a**, doch läßt sich über seine Konstitution wenig aussagen. Die folgenden Angaben beziehen sich im Falle von **4a** auf eine Mischung von **4a**–**6a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (NMR) bzw. auf kristallines **5a** (MS, Elementaranalyse).

**4a:** <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.13, 1.23 (2 s im Verh. 1:2, tBu), 2.83 (q, <sup>1</sup>J = 82 Hz, BH<sub>2</sub>), 6.94, 7.07, 7.65 (3 mc im Verh. 1:2:2, Ph). – <sup>11</sup>B-NMR: δ = −3.4 (t, <sup>1</sup>J = 82 Hz, 1 B), 29.6 (s, 2 B); die beiden Signale sind durch einen Crosspeak im 2D-<sup>11</sup>B/<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum verknüpft. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 30.7, 32.2 (2 q im Verh. 2:1, tBu), 52.3 (s, NC), 128.9, 129.0, 130.1, 130.2 (Ph).

**5a:** <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.88, 1.16, 1.25 (3 s, je 9 H, tBu), 2.62 (breit, 2H, BH<sub>2</sub>), 6.87 (mc, 3H, Ph), 7.20 (mc, 2H, Ph). Im 2D-<sup>11</sup>B/<sup>11</sup>H-NMR-Spektrum wird das eine <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei δ = 2.62 mit dem <sup>11</sup>B-Signal bei δ = −22.1 als Crosspeak abgebildet; das exo- und das endo-H-Atom sind bezüglich der NMR-Beobachtungen entartet. – <sup>11</sup>B-NMR: δ = −22.1 (t, <sup>1</sup>J = 119 Hz, BH<sub>2</sub>), 2.6 (s, B1), 35.2 (s, B4). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 29.6, 31.3, 31.6 (3 q, tBu), 52.3 (s, NC), 127.6 (d, 1C), 128.7 (d, 2C), 131.5 (d, 2C); das Signal des ipso-C-Atoms von Ph wird nicht gefunden. – MS, m/z (%): 329 (1) [M<sup>+</sup>], 272 (1) [M − Bu], 252 (63) [M − Ph], 196 (57) [M − Ph]

–  $C_4H_8$ ], 57 (100) [ $C_4H_9^+$ ] u.a. –  $C_{18}H_{34}B_3NS$  (329.0): ber. H 10.42, N 4.26; gef. H 10.50, N 4.20.

**6a:**  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.94, 1.07, 130$  (3 s, je 9 H, *tBu*), 6.90, 7.30 (2 mc im Verh. 3:2, Ph). –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 52, 57, 86$  (breit).

**1,4,5-Tri-*tert*-butyl-3,3-dihydro-2-propyl-2-thia-5-aza-arachnopenTABORAN (5b):** Zu 3.4 ml einer 0.2 M Lösung von cyclo-Tris[(propylthio)boran] in Hexan (0.68 mmol) gibt man bei Raumtemp. 5 ml THF und 0.51 g (2.46 mmol) 1. Nach 5stdg. Röhren bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende farblose Öl zersetzt sich langsam bei 60°C und ist nicht destillierbar; weder aus Hexan noch THF lässt es sich bei –78°C kristallisieren. Es handelt sich um 0.70 g (96%) NMR-spektroskopisch reines **5b**. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.72$  (*t*,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H, Me von Pr), 1.08, 1.20, 1.26 (3 s, je 9 H, *tBu*), 1.34 (mc, 2H,  $CH_2$ ), 1.53, (ddd,  $^2J = 12.2$ ,  $^3J_1 = 8.0$ ,  $^3J_2 = 6.4$  Hz, 1H,  $SCH^A$ ), 1.74 (dt,  $^2J = 12.2$ ,  $^3J = 7.3$ , 1H,  $SCH^B$ ), 2.36 (*q*,  $^1J = 140$  Hz, 1H,  $BH_{exo}$ ); im 2D- $^{11}B/^1H$ -NMR-Spektrum sind dem  $^{11}B$ -Signal bei  $\delta = -20.3$  die  $^1H$ -Signale bei  $\delta = 1.56$  ( $BH_{endo}$ ) und  $\delta = 2.36$  (s. o.) zugeordnet. –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = -20.3$ , (*t*,  $^1J = 119$  Hz,  $BH_2$ ), –0.9 (s, B1), 34.5 (s, B4); im 2D- $^{11}B/^{11}B$ -NMR-Spektrum sind Crosspeaks nicht bei Raumtemp., wohl aber bei 60°C beobachtbar, und zwar intensiv für B3/B4, schwach (wegen der S-Überbrückung) für B1/B3 und gar nicht (wegen der N-Überbrückung) für B1/B4. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 13.7$  (*q*, C-3 von Pr), 22.9 (*t*, C-2 von Pr), 29.7, 31.2, 32.1 (3*q*, *tBu*), 34.7 (*t*, C-1 von Pr), 51.8 (NC). – MS,  $m/z$  (%): 252 (18) [M – Pr], 238 (20) [M –  $C_4H_9$ ], 207 (19) [M –  $BH_2SPr$ ], 150 (100) [M –  $BH_2SPr - C_4H_9$ ], 57 (90) [ $C_4H_9^+$ ] u. a.; für  $C_{11}H_{27}B_3NS^+$  [M –  $C_4H_9$ ] ber. 238.21434, gef. 238.21435. –  $C_{15}H_{36}B_3NS$  (294.9): ber. H 12.30, N 4.17; gef. H 12.05, N 4.43.

**Kristallstrukturuntersuchung von 5a:** Formel  $C_{18}H_{34}BNS$ ,  $M = 328.97$  g mol $^{-1}$ . Kristalldaten:  $a = 915.4(2)$ ,  $b = 1411.9(3)$ ,  $c =$

879.4(1) pm  $\alpha = 94.38(2)$ ,  $\beta = 113.973(9)$ ,  $\gamma = 92.67(2)$ °,  $V = 1.0317(4)$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{ber} = 1.059$  g cm $^{-3}$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Kristallgröße:  $0.6 \times 0.5 \times 0.5$  mm $^3$ ; 3683 Reflexe im  $\omega$ -scan-Modus bei –20°C,  $3.0 < \Theta < 28.0$ °,  $\mu = 1.48$  cm $^{-1}$ ; keine Absorptionskorrektur. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (Programm SHELX-TREF). Bei der abschließenden Verfeinerung mit 2986 symmetrieunabhängigen Reflexen mit  $I > 1.0\sigma(I)$  wurde eine Korrektur auf Sekundärextinktion durchgeführt. Die Verfeinerung konvergierte mit 345 Parametern unter Zugrundlegung eines statistischen Gewichtungsschemas  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$  bei  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.053$  (GOF = 1.821)<sup>[9]</sup>.

- [1] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von Raguer Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059–1060.
- [2] M. Müller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1–9.
- [3] T. A. Shchegoleva, L. I. Lavrinovich, M. N. Bochkareva, B. M. Mikhailov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1968**, 1780–1782.
- [4] B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva, E. M. Shashkova, V. D. Sheludyakov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1962**, 1143–1146.
- [5] D. F. Gaines, G. M. Edvenson, T. G. Hill, B. R. Adams, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1813–1816.
- [6] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 29–37.
- [7] S. O. Kang, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3281–3289.
- [8] J. Holub, A. E. Wille, B. Štibr, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4920–4926.
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404079 angefordert werden.

[95099]