

Thiaaza-*arachno*-pentaboran $\text{SNB}_3\text{H}_2\text{tBu}_3\text{R}$

Matthias Müller, Ulli Englert und Peter Paetzold*

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

Received July 3, 1995

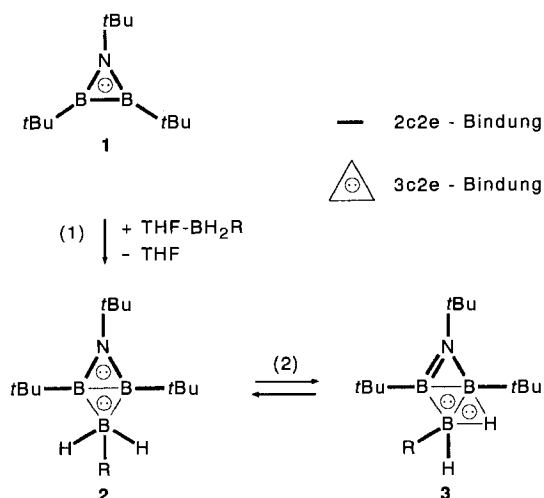
Key Words: Azadiboriridine, tri-*tert*-butyl- / Mercaptoborane / Thiaaza-*arachno*-pentaborane, 1,4,5-tri-*tert*-butyl-2-organo-

Thiaaza-*arachno*-pentaborane $\text{SNB}_3\text{H}_2\text{tBu}_3\text{R}$

The azadiboriridine $[-\text{B}(\text{tBu})-\text{N}(\text{tBu})-\text{B}(\text{tBu})-]$ (**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 NB_3 skeleton, forms an equilibrium with an adduct **5a**, an *arachno* cluster with an 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 π bond. The reaction of **1** with $\text{BH}_2(\text{SPr})$ gives the corresponding *arachno* cluster **5b** only.

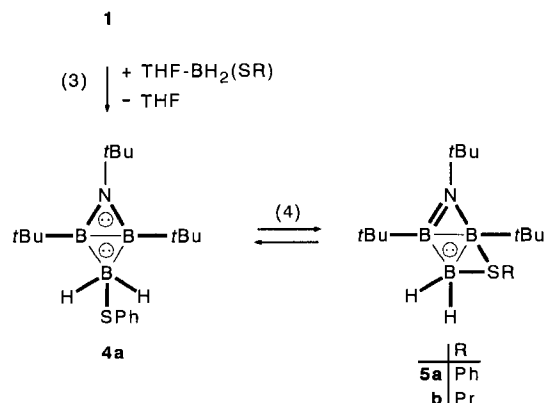
Die B–B-Bindung des Azadiboriridins NB_2tBu_3 (**1**) stellt ein Lewisbasen-Zentrum dar, das mit den Lewisäuren BH_2R , eingesetzt als $\text{THF}-\text{BH}_2\text{R}$ oder $(\text{BH}_2\text{R})_2$, nach Gl. (1) Addukte bildet^[1,2]. Im Bild lokalisierter Bindungen geht dabei die (2c2e)-B–B-Bindung 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)]^[2]. Anstatt mit BH_2R 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], 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 HSR in NMR-spektroskopisch reiner Form gewinnen und stellten fest, daß sich die Trimeren in unpolaren Mitteln wie Hexan oder

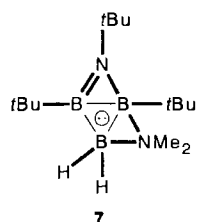
Benzol nicht mit **1** umsetzen. Gibt man aber zu Lösungen der Trimeren und **1** in Hexan die Base Tetrahydrofuran, so erhält man nach Gl. (3) im Falle von $\text{R} = \text{Ph}$ eine Mischung der Isomeren **4a** und **5a** sowie in geringer Menge ein weiteres Produkt **6a** unbekannter Konstitution, im Falle von $\text{R} = \text{Pr}$ isomerenreines **5b**, und zwar im Falle von $\text{R} = \text{Ph}$ bei -78°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 Trimer $(-\text{BH}_2-\text{SPh}-)_3$ in Hexan bei -78°C mit THF spontan in $\text{THF}-\text{BH}_2(\text{SPh})$ (^{11}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}B -NMR-Spektrum keine Monomerisierung des Trimeren. Gleichwohl nehmen wir an, daß auch die Bildung von **5b** über die Zwischenverbindung $\text{THF}-\text{BH}_2(\text{SPr})$ verläuft.



Die Produkte zeichnen sich trotz ihrer Schwerflüchtigkeit durch einen unangenehmen Geruch aus. Das ölige **5b** ist bei Raumtemperatur unter Luftausschluß tagelang haltbar. Dagegen zersetzt 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°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}B -NMR-Signale und für die drei *t*Bu-Gruppen zwei Signalsätze im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum im Verhältnis 2:1. Die Kopplung der beiden äquivalenten H-Atome mit dem benachbarten B-Atom läßt sich dem ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum (q bzw. t) entnehmen; der Wert $^1J = 80$ Hz weist diese H-Atome als *endo*-ständig aus bezüglich der nichtplanaren Bicyclobutan-Struktur des *nido*-Clusters **4a**^[1]. 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}B -NMR-Verschiebungen sind mit denen von **7** vergleichbar^[2]. Ein bei 60°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^[5,6]. Die Zuordnung der diastereotopen 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.

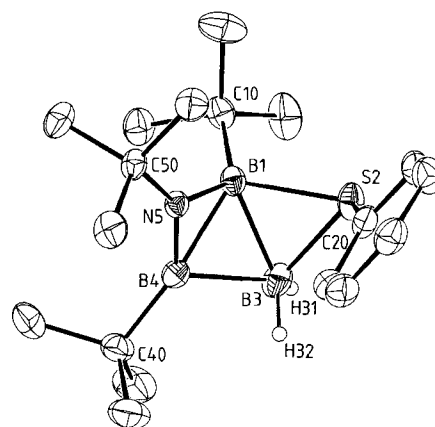


Struktur von **5a**

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°). 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° , Torsionswinkel B3–B1–S2–C20 $101.88(10)^{\circ}$].

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^[7,8]) vergleichbar.

Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)^[a]



^[a] 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 Homoborane *arachno*- B_5H_{11} jeweils acht Gerüstelektronenpaare auf, wenn man den *endo*-Ph-Rest von **5a** und den *endo*-Me-Rest von **7** wie je ein ein Clusterelektron lieferndes *endo*-H-Atom behandelt. Zum Grundkörper SNB_3H_6 tragen 26 Valenzorbitale und 26 Valenzelektronen bei. Bringt man alle Orbitale und Elektronen im Sinne eines überschaubaren Modells lokalisierter 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- σ -Bindungen sowie – in Übereinstimmung mit der Strukturbestimmung – eine B–N- π -Bindung. Die Oktettregel wird dann für alle Gerüst-atome befriedigt, wenn die eine ($3c2e$)-Bindung die drei B-Atome verknüpft. Eine ebensolche Situation hatten wir für **7** beschrieben^[2]. – 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 $4a \rightleftharpoons 5a$

Das Gleichgewicht (4) zwischen **4a** und **5a** verschiebt sich beim Erhitzen nach links. Aus ^1H -NMR-Messungen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ 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 $4a \rightarrow 5a$. Der *nido*-Cluster **4a** ist also entropisch, der *arachno*-Cluster **5a** energetisch günstiger. Parallele Verhältnisse hatten wir für das Gleichgewicht (2) im Falle $\text{R} = \text{tBu}$ ermittelt^[2], nur waren die thermodynamischen Unterschiede zwischen **2** und **3** ($\text{R} = \text{tBu}$) 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_3H_6 ab. Mit 22 Valenzorbitalen und 20 Valenzelektronen leitet man aus den o. a. Bilanzgleichungen bei $l = 0$ ab, daß NB_3H_6 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 vorschlägt. 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 $\text{NB}_3\text{H}_3\text{tBu}_3$ gefundene Bicyclobutan-Struktur mit einem Interplanarwinkel von 142.6° ^[1] muß man auch für **4a** und den hypothetischen Grundkörper NB_3H_6 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 Lewische 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 (^1H), 160.310 MHz (^{11}B) bzw. 125.639 MHz (^{13}C), in C_6D_6 . – MS: Finnigan MAT 95 (EI, 70 eV). – Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4, Graphit-Monochromator, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$).

cyclo-Tris[(phenylthio)boran]: Zu einer Emulsion von 0.61 g (8.0 mmol) $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ 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 rührt 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 $(-\text{BH}_2-\text{SPh}-)_3$. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 3.20$ [d, breit, $^1J(\text{B}-\text{H}) = 122 \text{ Hz}$, BH_2], 7.30, 7.60 (2 mc, 3:2, Ph). – ^{11}B -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -13.2$ (t, $^1J = 122 \text{ Hz}$). – ^{13}C -NMR: $\delta = 128.9$ (d, 1 C), 129.5 (d, 2 C), 130.4 (d, 2 C); 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) $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ 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 Rühren erhält man eine klare Lösung. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Durch Umkondensieren ($100^\circ\text{C}/0.001 \text{ mbar}$) erhält man 0.70 g (80%) $(-\text{BH}_2-\text{SPr}-)_3$ als farbloses Öl. – ^1H -NMR: $\delta = 0.70, 1.52, 2.43$ (t, sext, t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3:2:2, Pr), 3.04 [d, breit, $^1J(\text{B}-\text{H}) = 125 \text{ Hz}$, BH_2]. – ^{11}B -NMR: $\delta = -14.0$ (t, $^1J = 125 \text{ Hz}$). – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.1$ (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 üblen 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 rührt 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 kristallisieren 0.53 g (58%) **5a** in einer für die Kristallstrukturbestimmung geeigneten Form. Löst man festes **5a** in C_6D_6 oder anderen Mitteln, dann erhält man Gleichgewichtsmischungen von **4a** und **5a** sowie eine Komponente **6a**, die drei nicht-äquivalente B-Atome und *t*Bu-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_6D_6 (NMR) bzw. auf kristallines **5a** (MS, Elementaranalyse).

4a: ^1H -NMR: $\delta = 1.13, 1.23$ (2 s im Verh. 1:2, *t*Bu), 2.83 (q, $^1J = 82 \text{ Hz}$, BH_2), 6.94, 7.07, 7.65 (3 mc im Verh. 1:2:2, Ph). – ^{11}B -NMR: $\delta = -3.4$ (t, $^1J = 82 \text{ Hz}$, 1 B), 29.6 (s, 2 B); die beiden Signale sind durch einen Crosspeak im 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum verknüpft. – ^{13}C -NMR: $\delta = 30.7, 32.2$ (2 q im Verh. 2:1, *t*Bu), 52.3 (s, NC), 128.9, 129.0, 130.1, 130.2 (Ph).

5a: ^1H -NMR: $\delta = 0.88, 1.16, 1.25$ (3 s, je 9H, *t*Bu), 2.62 (breit, 2H, BH_2), 6.87 (mc, 3H, Ph), 7.20 (mc, 2H, Ph). Im 2D- $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das eine ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 2.62$ mit dem ^{11}B -Signal bei $\delta = -22.1$ als Crosspeak abgebildet; das *exo*- und das *endo*-H-Atom sind bezüglich der NMR-Beobachtungen entartet. – ^{11}B -NMR: $\delta = -22.1$ (t, $^1J = 119 \text{ Hz}$, BH_2), 2.6 (s, B1), 35.2 (s, B4). – ^{13}C -NMR: $\delta = 29.6, 31.3, 31.6$ (3 q, *t*Bu), 52.3 (s, NC), 127.6 (d, 1 C), 128.7 (d, 2 C), 131.5 (d, 2 C); das Signal des *ipso*-C-Atoms von Ph wird nicht gefunden. – MS, *m/z* (%): 329 (1) [M^+], 272 (1) [$\text{M} - \text{Bu}$], 252 (63) [$\text{M} - \text{Ph}$], 196 (57) [$\text{M} - \text{Ph}$]

– C_4H_8 , 57 (100) [C_4H_9^+] u.a. – $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{B}_3\text{NS}$ (329.0): ber. H 10.42, N 4.26; gef. H 10.50, N 4.20.

6a: ^1H -NMR: δ = 0.94, 1.07, 1.30 (3 s, je 9H, *t*Bu), 6.90, 7.30 (2 mc im Verh. 3:2, Ph). – ^{11}B -NMR: δ = 52, 57, 86 (breit).

1,4,5-Tri-tert-butyl-3,3-dihydro-2-propyl-2-thia-5-aza-arachno-pentaboran (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. Rühren 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: δ = 0.72 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, Me von Pr), 1.08, 1.20, 1.26 (3 s, je 9H, *t*Bu), 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- $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind dem ^{11}B -Signal bei δ = –20.3 die ^1H -Signale bei δ = 1.56 (BH_{endo}) und δ = 2.36 (s. o.) zugeordnet. – ^{11}B -NMR: δ = –20.3, (t, 1J = 119 Hz, BH_2), –0.9 (s, B1), 34.5 (s, B4); im 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -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: δ = 13.7 (q, C-3 von Pr), 22.9 (t, C-2 von Pr), 29.7, 31.2, 32.1 (3q, *t*Bu), 34.7 (t, C-1 von Pr), 51.8 (NC). – MS, m/z (%): 252 (18) [$\text{M} - \text{Pr}$], 238 (20) [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$], 207 (19) [$\text{M} - \text{BH}_2\text{SPr}$], 150 (100) [$\text{M} - \text{BH}_2\text{SPr} - \text{C}_4\text{H}_9$], 57 (90) [C_4H_9^+] u. a.; für $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{NS}^+$ [$\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$] ber. 238.21434, gef. 238.21435. – $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{NS}$ (294.9): ber. H 12.30, N 4.17; gef. H 12.05, N 4.43.

Kristallstrukturuntersuchung von 5a: Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BNS}$, M = 328.97 g mol $^{-1}$. Kristalldaten: a = 915.4(2), b = 1411.9(3), c =

879.4(1) pm α = 94.38(2), β = 113.973(9), γ = 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 × 0.5 × 0.5 mm 3 ; 3683 Reflexe im ω -scan-Modus bei –20 °C, $3.0 < \Theta < 28.0^\circ$, μ = 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 Sekundärestinktion 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)^[9].

^[1] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von Ragué 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. Edverson, 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]