

Beiträge zur Chemie des Bors, 139<sup>1)</sup>

## Additionsverbindungen von Alkylhalogenboranen mit 1,3,2-Diazaborolidinen: Struktur, Stabilität und Austauschreaktionen

Klaus Anton, Heinrich Nöth\* und Hans Pommerening

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. August 1983

Umsetzungen von Alkylhalogenboranen  $R_nBX_{3-n}$  ( $n = 0-2$ ) mit den 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen **1-4** führen unabhängig vom Bor-Substituenten zu stabilen 1:1-Additionsverbindungen **1a-e**, **2a**, **3a-d**, **4a**, wobei die Koordination über ein N-Atom des Fünfrings erfolgt. Die Röntgenstrukturanalyse des  $BCl_3$ -Addukts **3a** zeigt zwei enantiomere Formen in der asymmetrischen Einheit, „envelope“-Ringkonformation und eine starke  $\pi$ -Rückbindung des Ringbors zum nicht koordinierten Stickstoff. – Gleichgewichte der 1:1-Additionsverbindungen mit ihrem Ringöffnungsprodukt sowie ihr Verhalten gegenüber einem zweiten mol Lewis-Säure wurden untersucht. Hierbei wird die Ring-BR-Gruppe verdrängt. Im Gegensatz dazu tauscht das 2-(Dimethylamino)diazaborolidin **5** mit Halogenboranen den  $R_2N$ -Substituenten aus, während die Umsetzung mit Diboran zunächst ein wenig stabiles (Dimethylamino)boran-Addukt **5a** liefert.

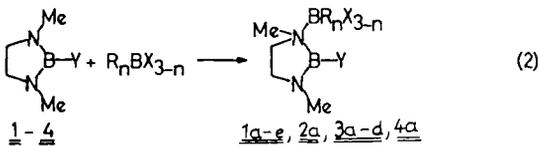
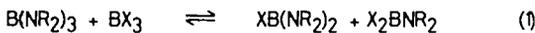
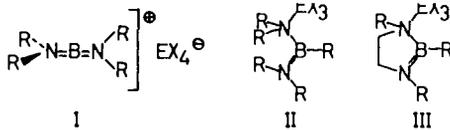
Contributions to the Chemistry of Boron, 139<sup>1)</sup>

### Addition Compounds of Alkylhalogenoboranes with 1,3,2-Diazaborolidines: Structure, Stability, and Exchange Reactions

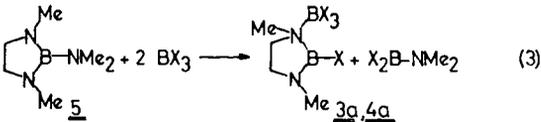
Reactions of alkylhalogenoboranes  $R_nBX_{3-n}$  ( $n = 0-2$ ) with the 1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidines **1-4** yield stable 1:1 addition compounds **1a-e**, **2a**, **3a-d**, **4a** irrespective of the boron substituents. Coordination of the borane moiety occurs at a ring N atom. An X-ray structure determination of the  $BCl_3$ -adduct **3a** shows two enantiomers in the asymmetric unit, envelope ring conformation, and strong  $\pi$ -bonding between the non-coordinated B and N atoms. – Equilibria of the 1:1 adducts with their ring cleavage products and their behaviour towards a second mol of  $BX_3$  was studied. In this case, replacement of the ring-BR group occurs. In contrast, haloboranes react with the 2-(dimethylamino)diazaborolidine **5** with  $R_2N$ -substituent exchange while diborane yields in the first instance the (dimethylamino)borane adduct **5a**.

Bis(dialkylamino)borane ( $R_2N$ ) $_2$ BX reagieren mit den Lewis-sauren Aluminium- und Galliumhalogeniden zu 1:1-Addukten. Im Falle von  $X = Cl, Br$  entstehen die Allenanalogen Bis(dialkylamino)bor(1+)-tetrahalometallate **I**<sup>2)</sup>, im Falle von  $R = CH_3, C_6H_5$  hingegen die Bis(dialkylamino)boran-Addukte **II**<sup>3)</sup>. Zu dem bei (Dialkylamino)boranen bekannten Substituentenaustausch mit Lewis-sauren Boranen gemäß (1) kommt es dabei nicht. Es war daher zu prüfen, ob bei Reaktionen von Borhalogeniden mit dem cyclischen Diazaborolidin-System BN-Spaltung eintritt oder ob die Reaktion

auf einer Adduktstufe **III** stehenbleibt, wie dies bei den Aluminium- und Galliumhalogenid-Addukten der Fall ist<sup>4</sup>). Niedenzu et al.<sup>5</sup>) haben festgestellt, daß 2-Organyl-diaza-borolidine Borhalogenide bei tiefer Temperatur addieren und daß sich die Addukte nahe Raumtemperatur zersetzen, wobei die Bildung von Polymeren des Typs  $[X_2B-NH-CH_2CH_2-NH-BX_2]_n$  angenommen wurde. Eine nähere Charakterisierung der Addukte und ihrer Zersetzungsprodukte unterblieb aber.



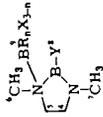
	<u>1</u>	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>1d</u>	<u>1e</u>	<u>2</u>	<u>2a</u>	<u>3</u>	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>	<u>4</u>	<u>4a</u>
Y	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Br	Br					
X	-	Cl	Br	I	Br	Br	-	Cl	-	Cl	Br	Cl	Br	-	Br
R	-	-	-	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-
n	-	0	0	0	1	2	-	0	-	0	0	1	2	-	0



## Darstellung

Die Borhalogenide  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $BI_3$ ,  $MeBBr_2$ ,  $Me_2BBr$ ,  $PhBCl_2$  und  $Ph_2BBr$  reagieren bei  $-78^\circ C$  mit den 1,3-Dimethyl-1,3,2-diaza-borolidinen **1**–**4** gemäß (2) zu den bei Raumtemperatur stabilen, kristallinen 1:1-Additionsverbindungen **1a**–**e**, **2a**, **3a**–**d**, **4a** vom Strukturtyp **III**. Die Verbindungen **3a** und **4a** erhält man auch bei der Umsetzung von 1 mol des Dimethylamino-Derivats **5** mit 2 mol  $BX_3$  gemäß (3), während beim 1:1-Reaktionsverhältnis nur die Abspaltung der  $Me_2N$ -Gruppe beobachtet wird<sup>6</sup>). Verglichen mit  $AlX_3$ - und  $GaX_3$ -Addukten vom Typ **III** besitzen die Borhalogenid-Addukte einen höheren Schmelzpunkt, sind jedoch vergleichbar gut löslich in polaren, nichtprotonenaktiven Solventien<sup>4</sup>). Der Ersatz von Halogen durch Alkyl- bzw. Arylgruppen in der Boran-Komponente setzt aufgrund der geringeren Acidität der Organylborhalogenide die Stabilität der Koordinationsverbindungen herab. Eine Anlagerung von Trimethylboran oder Diboran an **1** gelingt nicht bzw. führt zu nicht vollständig identifizierbaren Produkten.

Tab. 1. NMR-Daten der  $R_nBX_{3-n}$ -Addukte von 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen (Standards: iTMS für  $^1H$ ,  $^{13}C$ ; eBF $_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  für  $^{11}B$ ; gesätt. wäbr. NaNO $_3$ -Lösung für  $^{14}N$ ), positives Vorzeichen: Signal bei höherer Frequenz als Standard. Mit Ausnahme von **2a** (Messung in C $_6$ D $_6$ ) diente CD $_2$ Cl $_2$  als Lösungsmittel. NMR-Daten der freien Basen siehe Lit. 4)



	X	Y	R	n	$\delta^{11}B$	$\delta^{14}N$	$\delta^1H$						$\delta^{13}C$					
							C(4)H $_2$	C(5)H $_2$	C(6)H $_3$	C(7)H $_3$	C(8)H $_3$	R(9)H $_n$	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
<b>1a</b>	Cl	CH $_3$	-	0	38.1 9.4	-314(1) -274(3)	2.47a 2.47b	3.86a 2.47b	2.28	2.11	0.55	-	48.5	55.7	39.9	33.1	-3.3	-
<b>1b</b>	Br	CH $_3$	-	0	38.0 -4.7	-321(1) -273(3)	2.35a 2.59b	3.99a 2.10b	2.30	2.00	0.64	-	48.0	57.4	41.0	33.1	a)	-
<b>1c</b>	I	CH $_3$	-	0	37.6 -55.1	-333(1) -270(3)	2.30a 2.63b	4.09a 2.30b	2.36	2.00	0.86	-	47.4	59.6	42.9	32.9	a)	-
<b>1d</b>	Br	CH $_3$	CH $_3$	1	37.8 6.4	-322(1) -281(3)	2.54b 2.54b	4.05a 2.54b	2.18	2.17	0.45	0.98	48.8	47.2	39.9	33.1	a)	15.1
<b>1e</b>	Br	CH $_3$	CH $_3$	2	38.3 10.0	-321(1) -278(3)	2.63a 2.63b	3.97a 2.63b	2.22	2.22	0.56	0.76	49.1	56.2	38.7	32.8	3.5	10.0
<b>2a</b>	Cl	C $_6$ H $_5$	-	0	36.4 9.0	-	3.44a 3.92b	4.34a 3.44b	3.01	2.68	e)	-	49.8	57.0	41.5	34.5	a)	-
<b>3a</b>	Cl	Cl	-	0	31.5 9.3	-320 -280	2.44a 2.60b	4.00a 2.44b	2.44	2.16	-	-	47.9	56.6	42.0	32.7	-	-
<b>3b<sup>b)</sup></b>	Br	Cl	-	0	31.2 -5.3	-	3.46a 3.46b	4.32a 3.46b	3.04	2.88	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>3c</b>	Cl	Cl	C $_6$ H $_5$	1	32.0 9.1	-297(1,3)	2.66a 2.66b	4.19a 2.66b	2.36	2.17	-	0	49.1	56.5	41.0	33.7	-	133.5
<b>4a</b>	Br	Br	-	0	30.2 -5.3	-319(1) -270(3)	2.32a 2.46b	4.16a 2.32b	2.46	2.12	-	-	48.2	58.5	43.3	33.8	-	-

a) Nicht beobachtet. - b) Nicht beobachtet, nach kurzer Zeit mehrere Produkte durch Cl/Br-Austausch. - c) Multiplett bei 7.24 ppm. - d) Multiplett bei 8.64-7.25 ppm.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die Multikern-NMR-Spektroskopie der Addukte **1a–e**, **2a**, **3a–d** und **4a** ermöglicht eine eindeutige Konstitutionszuordnung im Sinne des Strukturtyps **III**. Nach den in Tab. 1 aufgeführten chemischen Verschiebungen liegen dieselben Substituenteneinflüsse wie bei den Aluminium- und Galliumhalogenid-Addukten an 1,3,2-Diazaborolidine<sup>4)</sup> vor. Daher ist eine eingehendere Diskussion der NMR-Daten nicht erforderlich. Erwähnt sei jedoch, daß das dem tetrakoordinierten Stickstoff benachbarte Methylen-Kohlenstoffatom beträchtlich entschirmt wird, in Übereinstimmung mit einer „envelope“-Konformation des Fünfringsystems. Die Reihenfolge der Verschiebungsdifferenzen  $\Delta^{13}\text{C}$  bezogen auf  $\delta^{13}\text{C}$  der freien Basen korreliert sowohl mit der Acidität des angelegerten Borhalogenids als auch mit seinem Raumspruch (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Verschiebungsdifferenzen  $\Delta^{13}\text{C}$  (in ppm, bezogen auf  $\delta^{13}\text{C}$  der freien Basen) von **1a–e**, **2a** und **3a**

	$\text{BI}_3$ ( <b>1c</b> )	$\text{BBr}_3$ ( <b>1b</b> )	$\text{MeBBr}_2$ ( <b>1d</b> )	$\text{Me}_2\text{BBr}$ ( <b>1e</b> )	$\text{BCl}_3$ ( <b>1a</b> )	$\text{BCl}_3$ ( <b>3a</b> )	$\text{PhBCl}_2$ ( <b>2a</b> )
Y	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Cl	$\text{C}_6\text{H}_5$
$\Delta^{13}\text{C}$ (5)	+ 8.0	+ 5.8	+ 5.6	+ 4.6	+ 4.1	+ 6.4	+ 6.3

Mit dem Strukturtyp **III** vereinbar sind auch die IR-Spektren der Addukte im festen Zustand. Charakteristische Bandenlagen enthält Tab. 3. Die Zuordnung folgt in Anlehnung an die sehr ausführlich untersuchten IR-Spektren von Trimethylamin-Halogenboranen<sup>7)</sup> und Aminoboranen<sup>8)</sup>. Danach verschiebt sich die  $\nu^{11}\text{BN}$ -Valenzschwingung des koordinativ gebundenen Borhalogenids in Abhängigkeit von der Acidität der Komponente  $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}$  um mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen (z. B. **1b** > **1d** > **1e**), entsprechend einer sich abschwächenden BN-Bindung. Die BN-Bindung zwischen den dreifach koordinierten N- und B-Atomen wird davon kaum berührt. Es handelt sich nach Lage der entsprechenden Banden um starke BN-Bindungen mit hohem Doppelbindungsanteil, die auch in den  $\text{EX}_3$ -Addukten (E = Al, Ga; X = Cl, Br) von Diazaborolidinen auftreten und die durch eine kurze BN-Bindung belegt ist<sup>4)</sup>. Die BX-Valenzschwingungen der untersuchten Addukte liegen im Erwartungsbereich<sup>7)</sup>.

Tab. 3. Ausgewählte IR-Daten (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Borhalogenid-Addukte **1a–e**, **3a–d** und **4a**

	$\nu(^{10}\text{B}/^{11}\text{BN} \leftarrow)$	$\nu(^{11}\text{BN} \leftarrow)$	$\nu_{\text{as}}(\text{BX}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{BX}_3)$
<b>1a</b>	1576 1548	671	727	401
<b>1b</b>	1576 1549	633	664	–
<b>1c</b>	1573 1547	561	603	–
<b>1d</b>	1573 1547	560	915	–
<b>1e</b>	1572 1548	488	942	–
<b>3a</b>	1571 1546	660	750	398
<b>3b</b>	1573 1550	633	664	–
<b>3c</b>	1578 1549	644	700	452
<b>3d</b>	1583 1560	672	705	–
<b>4a</b>	1562 1540	625	662	–

Bestätigt wird die Struktur der Addukte ferner durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3a**. In allen 1:1-Addukten liegt ein asymmetrisches Ringstickstoffatom vor. **3a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 8$ ; demnach liegen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle **3a** in der asymmetrischen Einheit vor. Die Strukturlösung zeigt, daß es sich dabei um die Enantiomeren handelt. Die im Polarisationsmikroskop qualitativ festgestellte Nettodrehung des linear polarisierten Lichts weist darauf hin, daß **3a** nicht nur als Racemat kristallisiert.

Die Verfeinerung führte zwar zu einem vernünftigen  $R$ -Wert, lieferte aber nur für eines der beiden **3a**-Moleküle Bindungsabstände, die mit dem  $\text{GaCl}_3$ -Addukt an 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin vergleichbar sind<sup>4)</sup> (siehe Tab. 4). Charakteristisch ist beiden Addukten eine lange und eine sehr kurze Ring-BN-Bindung. Von der Fünfringebene ist das dem Ammonium-Stickstoff benachbarte Methylen-Kohlenstoff-Atom am weitesten entfernt.

Tab. 4. Atomabstände (in pm) und ausgewählte Bindungswinkel (in °) in **3a** und dem  $\text{GaCl}_3$ -Addukt von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin<sup>4)</sup>

Bindungsabstände (pm)				
	<b>3a</b> (1)	<b>3a</b> (2)		A <sup>a)</sup>
Cl14 – B12	173.6(7)	Cl24 – B22	174.4(7)	173.6(4)
Cl13 – B11	182.8(7)	Cl23 – B21	178.3(7)	
Cl12 – B11	184.5(7)	Cl21 – B21	183.5(7)	
Cl11 – B11	185.2(6)	Cl22 – B21	184.2(8)	
B12 – N11	154.5(7)	B22 – N21	152.7(8)	151.1(5)
B12 – N13	135.2(8)	B22 – N23	132.0(9)	135.6(6)
B11 – N11	160.0(7)	B21 – N21	157.5(10)	
C15 – N11	153.8(7)	N21 – C25	148.0(9)	151.7(5)
C15 – C14	152.2(8)	C25 – C24	144.0(11)	150.0(7)
C14 – N13	144.8(8)	C24 – N23	147.7(8)	144.6(5)
C17 – N13	147.8(7)	C27 – N23	142.0(9)	145.6(7)
C16 – N11	151.9(7)	C26 – N21	151.4(9)	149.9(6)
Ausgewählte Bindungswinkel (in °)				
N13 – B12 – N11	110.4(5)	N23 – B22 – N21	113.8(5)	110.9(3)
Cl14 – B12 – N11	123.5(4)	Cl24 – B22 – N21	121.7(4)	122.5(3)
Cl14 – B12 – N13	125.9(9)	Cl24 – B22 – N23	124.3(5)	126.5(3)
B12 – N11 – C15	100.3(4)	B22 – N21 – C25	98.8(5)	114.5(3)
N11 – C15 – C14	105.8(4)	N21 – C25 – C24	113.1(6)	105.8(3)
C15 – C14 – N13	103.8(5)	C25 – C24 – N23	104.5(5)	104.9(3)
C14 – N13 – B12	112.2(5)	C24 – N23 – B22	109.8(5)	110.6(3)
Cl13 – B11 – N11	111.7(4)	Cl23 – B21 – N21	111.7(5)	–
Cl12 – B11 – N11	106.8(4)	Cl21 – B21 – N21	109.4(5)	–
Cl11 – B11 – N11	109.1(4)	Cl22 – B21 – N21	106.9(4)	–
C16 – N11 – B11	112.0(4)	C26 – N21 – B21	112.5(5)	114.5(3)
C16 – N11 – B12	106.3(4)	C26 – N21 – B22	108.8(5)	101.5(3)
C17 – N13 – B12	129.9(5)	C27 – N23 – B22	130.2(6)	129.7(4)
C17 – N13 – C14	117.3(5)	C27 – N23 – C24	106.2(6)	119.5(4)

a) Atomabstände des  $\text{GaCl}_3$ -Addukts von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin; aufgeführt sind die **3a** entsprechenden Abstände und Winkel<sup>4)</sup>.

Für das zweite **3a**-Molekül, dem *R*-Konfiguration zukommt, ergaben sich z. T. chemisch nicht sinnvolle Abstände und einige zu große  $B_{ij}$ -Werte der Temperaturfaktoren.

Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot für die beiden Moleküle von **3a**.

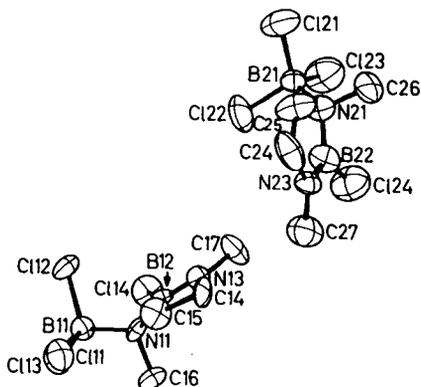
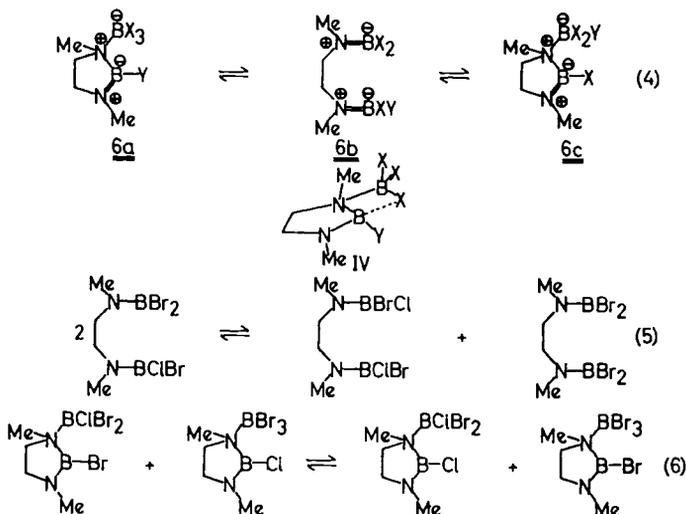


Abb. 1. ORTEP-Plot der beiden **3a**-Moleküle der asymmetrischen Einheit (ohne H-Atome)

### Ringöffnungsgleichgewichte

Während die Addukte **1a** – **e**, **2a**, **3a** – **d** und **4a** im festen Zustand stabil sind, unterliegen sie in Lösung einer reversiblen BN-Spaltung unter Ringöffnung gemäß (4). Für **1a**, **1b**, **3a** und **4a** wurden die Gleichgewichtskonstanten  $K$  sowie die thermodynamischen Größen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen NMR-Spektren ermittelt.



Höhere Temperaturen begünstigen die Ringöffnung zu **6b**, dem *N,N'*-bis-borylierten *N,N'*-Dimethylethylendiamin. Ferner folgt aus den Daten der Tab. 5, daß bei gegebener

ner Temperatur die Form **6b** energetisch gegenüber dem Addukt **6a** um so stärker begünstigt wird, je acider das Bortrihalogenid und je acider das Bor-Atom des Diazaborolidins ist ( $\text{Cl} < \text{Br}$ ;  $\text{CH}_3 < \text{Hal}$ ). Dies läßt sich unter dem Gesichtspunkt verstehen, daß der Substituenteneffekt *beide* BN-Bindungen in **6b** im gleichen Sinne verstärkt wie die betreffende BN-Bindung in **6a**; zwei BN-Bindungen mit Doppelbindungscharakter vom Monoaminoboran-Typ in **6b** sind somit energetisch günstiger als eine dieser Bindungen und eine koordinative BN-Bindung, wie sie in **6a** vorliegen. Für die Bildung von **6c** ergeben sich bei  $\text{Y} = \text{CH}_3$  keine Anzeichen.

Tab. 5. Gleichgewichtskonstanten  $K$  für  $T = 330 \text{ K}$  des **6a/6b**-Gleichgewichts (4) in  $[\text{D}_8]$ Toluol sowie  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte

	$K \cdot 10^2$	$\Delta H \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$
<b>1a</b>	5.04	32.8 ( $\pm 3.3$ )	74.9 ( $\pm 7.5$ )
<b>1b</b>	0.81	51.4 ( $\pm 5.1$ )	118.8 ( $\pm 11.8$ )
<b>3a</b>	31.2	11.4 ( $\pm 1.1$ )	46.5 ( $\pm 4.6$ )
<b>4a</b>	7.99	12.4 ( $\pm 1.2$ )	27.6 ( $\pm 2.8$ )

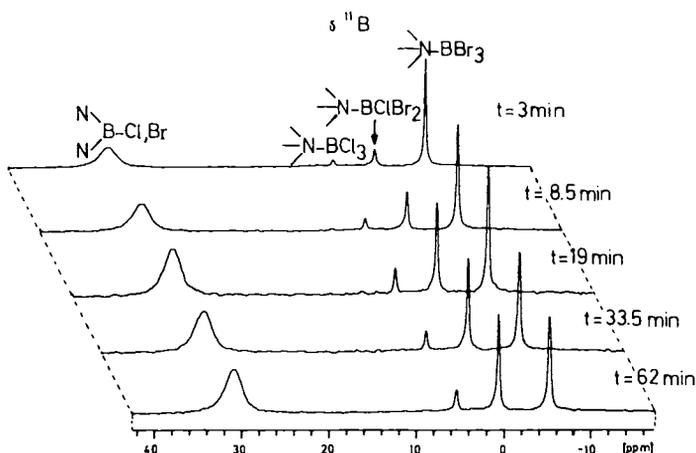
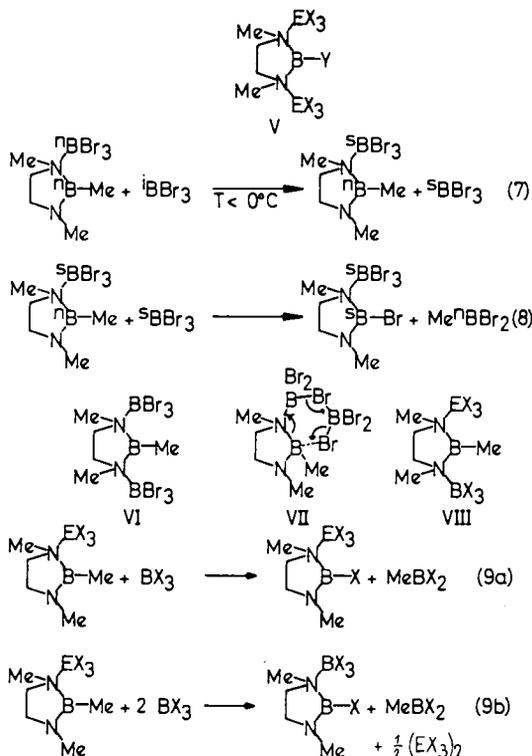


Abb. 2.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Halogenid-Austausches bei **3b**

Das gemischt halogenierte Addukt **3b** unterliegt, wie Abb. 2 zeigt, bei  $25^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]$ Toluol-Lösung einem raschen Cl/Br-Austausch gemäß (4); dabei erfolgt die Bildung des  $\text{ClBBr}_2$ -Addukts **6c** ( $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$  intramolekular, denn die Austauschrate ist konzentrationsunabhängig. Der Übergangszustand, der zur Einstellung des Gleichgewichts (4) führt, kann durch **IV** dargestellt werden. Da, wenn auch untergeordnet, ein  $\text{BCl}_2\text{Br}$ -Addukt entsteht, muß der intramolekulare Halogen-austausch von einem intermolekularen Prozeß begleitet werden; dieser kommt in verdünnter Lösung erwartungsgemäß weniger stark zum Tragen als in konzentrierter. Wir nehmen an, daß dafür Reaktionen nach (5) bzw. (6) verantwortlich sind<sup>9</sup>. (5) geben wir aus sterischen Gründen den Vorzug vor (6).

### Reaktionen der Addukte mit Bortrihalogeniden

Obwohl in den Additionsverbindungen vom Typ **III** das zweite Ringstickstoff-Atom wegen seiner Einbindung in eine starke BN-Bindung wenig basisch sein sollte, reagieren die Addukte mit einem weiteren mol Borhalogenid. Allerdings sind in Übereinstimmung mit dieser Annahme keine 1:2-Addukte vom Typ **V** abzufangen. Vielmehr erfolgt nur ein rascher Austausch des Ringbor-Atoms: während z. B. **1b** in Lösung nur in einem sich relativ langsam einstellenden Gleichgewicht (4) vorliegt und bei der Rückreaktion kein  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ -Addukt entsteht, führt die Zugabe von  $\text{BBr}_3$  zu **1b** außerordentlich rasch zu freiem  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ . Arbeitet man mit  $^{10}\text{B}$ -angereichertem  $\text{BBr}_3$  ( $^{10}\text{BBr}_3$ ), so zeigt die temperaturabhängige  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verfolgung der Reaktion, daß (1) unter  $0^\circ\text{C}$  ein rascher Austausch zwischen koordiniertem und nicht koordiniertem  $\text{BBr}_3$  erfolgt, d. h. daß sowohl im Addukt wie im freien  $\text{BBr}_3$  rasch die statistisch zu erwartende  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenverteilung erreicht wird und 2), daß der Ersatz der  $\text{CH}_3\text{B}$ -gegen die  $\text{BrB}$ -Gruppe nach (8) im Sinne eines endocyclischen Ligandenaustausches stattfindet<sup>11,12</sup>), wobei oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  ebenfalls statistische Isotopenverteilung erreicht wird, da sich in Lösung durch die o. g. Reaktion (7)  $\text{BBr}_3$  mit statistischer Isotopenverteilung bildet. Gleichungen (7) und (8) beschreiben vereinfacht den Reaktionsablauf. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von Bortribromid im Reaktionsgemisch ist relativ zu reinem  $\text{BBr}_3$  um 1.5 ppm hochfeldverschoben und breit. Dies weist auf einen Austausch



hin. Wir nehmen an, daß **VI** die reaktive Zwischenstufe anzeigt, durch die die Ringöffnung unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  eingeleitet wird, obwohl kein 1:2-Addukt faßbar ist. Die Alternative **VII** sehen wir als weniger begünstigt an. Wir können diesen sechsgliedrigen Übergangszustand allerdings auch nicht ausschließen. Für **VI** spricht ferner, daß auch die 1:1-Addukte dieses Diazaborolidins mit  $\text{AlX}_3$  bzw.  $\text{GaX}_3$  mit  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{BX}_2$  reagieren. Eine entsprechende kurzlebige Zwischenstufe stellt somit **VIII** dar.

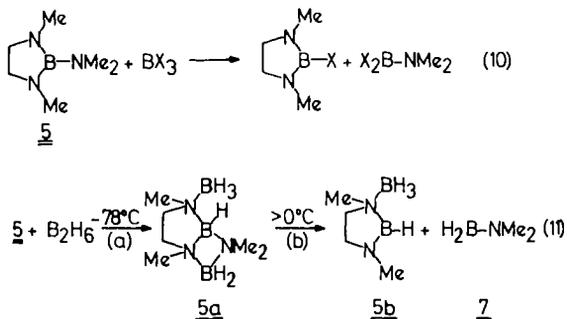
Charakteristisch für die Umsetzung nach (9a, b) ist, daß sowohl im  $^{11}\text{B}$ -NMR- als auch im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum Signale für „freies“ und tetrakoordiniertes  $\text{BX}_3$  bzw.  $\text{AlX}_3$  auftreten. Dies zeigt, daß zusätzlich zur Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{BX}_2$  auch eine Lewis-Säure-Verdrängung stattfindet.

### Reaktionen von 2-(Dimethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**5**) mit Bortribromid und Diboran

Im Gegensatz zu 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin addiert das Triaminoboran **5** zwei mol  $\text{AlX}_3$  bzw.  $\text{GaX}_3$ <sup>4)</sup>. Die Lewis-Säure wird dabei an die Ringstickstoffe angelagert. **5** reagiert auch mit 2 mol  $\text{BBr}_3$ ; im Gegensatz zur Umsetzung mit  $\text{EX}_3$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) wird dabei die exocyclische Dimethylamino-Gruppe gemäß (3) abgespalten und laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum das  $\text{BBr}_3$ -Addukt von 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin gebildet. Die analoge Umsetzung, im Molverhältnis 1:1 unter Erwärmen ausgeführt, verläuft nach (10)<sup>6)</sup>.

Metathesen zwischen Aminoboran-Systemen sind nicht nur mit Borhalogeniden bekannt, sondern auch mit Diboran. Je nach Molverhältnis entstehen z. B. bei der Umsetzung mit  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$   $\mu$ -(Dimethylamino)diboran, dimeres (Dimethylamino)boran oder Bis(dimethylamino)boran<sup>13)</sup>. Die im Primärschritt zu erwartenden Säure-Base-Addukte  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot n\text{BH}_3$  konnten bisher aber nicht nachgewiesen bzw. charakterisiert werden. Eine höhere Chance hierfür bestand bei **5**, da Diazaborolidine sehr viel stabilere  $\text{EX}_3$ -Addukte bilden als (Dimethylamino)borane. Aus diesem Grunde haben wir die Reaktion von Diboran mit dem Dimethylamino-Derivat **5** untersucht.

**5** reagiert in Pentan in der Kälte nach (11) zu dem Addukt **5a**, das thermisch wenig stabil und daher nur kernresonanzspektroskopisch charakterisiert werden konnte. Sein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist drei Signale gleicher Intensität im Bereich tetrakoordinierten Bors auf. Die Multiplizitäten belegen das Vorliegen je einer  $\text{BH}$ -,  $\text{BH}_2$ - und  $\text{BH}_3$ -



Gruppe. Bei  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Entkopplung der  $\text{BH}_2$ -Gruppe schärfen die Signale im  $\text{CH}_2$ -Gruppenbereich deutlich auf. Dies wäre nicht verständlich, wenn das Produkt statt **5a** aus einem Gemisch des  $\text{BH}_3$ -Addukts **5b** mit dimerem (Dimethylamino)boran (**7**) bestünde.

Bei Raumtemperatur erfolgt schließlich der Zerfall gemäß (11b) unter Abspaltung von (Dimethylamino)boran. Beispielsweise beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum 10 min nach Auflösen von **5a** mehr als die für **5a** zu erwartenden fünf Signale.

Die Isolierung und konstitutionelle Charakterisierung von  $5 \cdot 2 \text{BH}_3$  (= **5a**) legt nahe, daß sowohl die Spaltung der exocyclischen BN-Bindung in **5** als auch die Ringöffnung von einer gemeinsamen Zwischenstufe ausgehen, gemäß der die Lewis-Säure stets an Ringstickstoffen angreift. Dadurch wird die Ringspannung weitgehend beseitigt, das Ring-Bor-Atom durch die benachbarten Ammonium-Stickstoff-Atome stärker acid und somit die Metathese gefördert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der vorliegenden Untersuchung. Dank schulden wir ferner dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF-Aktiengesellschaft* für die vielfältige Unterstützung unserer Arbeiten. Für die Durchführung zahlreicher Messungen und Analysen gilt unsere Anerkennung Frau G. Hanatschek, Frau M. Maurer, Frau L. Moser, Fräulein E. Schneider und Herrn K. Schönauer, für die selektiven Entkopplungsexperimente Herrn Dr. Dr. habil. B. Wrackmeyer. Für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse danken wir Herrn Dr. K. Steurer (Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität München).

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, z. T. in einer Hochvakuumapparatur, durchgeführt. Die verwendeten Diazaborolidine erhielten wir nach Literaturvorschriften<sup>5,6</sup>.

Für spektroskopische Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung: Bruker WP 200, Varian FT 80 und Jeol FX 90 für NMR-Spektren; Perkin-Elmer 325 für IR-Spektren; Syntex R 3-Diffraktometer für die Röntgenstrukturbestimmung; die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-76- bzw. SHELXTL-80-Programmpaket.

*Darstellung der Addukte:* Die experimentellen Methoden (A–C) sind in Lit.<sup>4</sup>) beschrieben. Abweichend von Methode A wird bei leichtflüchtigen Lewis-Säuren ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{BBr}$ ,  $\text{BMe}_3$ ) ein zur Base äquimolarer Teil i. Hochvak. in ein Wägegefäß und von da auf die Reaktionslösung kondensiert (Methode C). Danach wird nach Methode A verfahren. Tab. 6 enthält die relevanten experimentellen und analytischen Daten.

*Reaktion von Trimethylboran mit 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin (1):* Zu 336.0 mg (3.00 mmol) **1** in 5.0 ml Pentan wurden 167.7 mg (3.00 mmol)  $\text{BMe}_3$  kondensiert.  $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Daten der Reaktionslösung zeigen mit 77.1 (1000 Hz) und 32.8 kein stabiles Addukt an. Die beachtliche Linienbreite des Signals bei 77.1 ( $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ) legt aber eine schwache Wechselwirkung nahe.

*Reaktion von Diboran mit 1:* Zu 400.0 mg (3.6 mmol) **1** in 5.0 ml Pentan werden 24.6 mg (0.89 mmol)  $\text{B}_2\text{H}_6$  kondensiert. Beim Auftauen auf  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren entsteht ein Niederschlag. Dieser wurde abgetrennt (G 3-Fritte). Seine Lösung in  $[\text{D}_8]$ Toluol zeigte folgende  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Signale:  $\delta = 38.3, 33.6, 3.6, 0.3, -11.6, -14.5$ ; Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 10 : 5 : 7 : 10.

*Untersuchungen zum Gleichgewicht (4):* Die Addukte wurden in perdeuteriertem Toluol gelöst und die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren nach Gleichgewichtseinstellung gemessen und aus den Integralen der Signale die relativen Konzentrationen bestimmt. Tab. 7 enthält die wichtigsten Daten.

Tab. 6. Experimentelle und analytische Daten zur Darstellung und Charakterisierung der Addukte **1a-e**, **2a**, **3a-d** und **4a**

	Me- thode	Edukte (g, mmol)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Schmp. °C	C	H	N	Hal
<b>1a</b>						Ber. 26.21 Gef. 24.34	5.72 5.78	12.22 11.94	46.41 46.83
	C	0.56 (5.0) 0.56 (4.8)	95	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (229.2)	97				
<b>1b</b>						Ber. 16.57 Gef. 16.21	3.61 3.21	66.13 65.45	7.73 7.82
	A	1.18 (10.6) 2.55 (10.2)	95	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (362.5)	130				
<b>1c</b>						Ber. 11.93 Gef. 12.19	2.60 3.12	5.56 5.76	75.61 72.96
	A	0.71 (6.2) 2.44 (6.1)	95	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> B <sub>2</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (503.5)	128				
<b>1d</b>						Ber. 24.21 Gef. 23.95	5.42 5.30	9.41 9.25	53.69 53.81
	A	1.12 (10.0) 1.79 (9.7)	85	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (297.6)	51				
<b>1e</b>						Ber. 36.12 Gef. 31.05	8.23 7.61	10.03 10.71	—
	C	0.56 (5.0) 0.55 (4.5)	71	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> BrN <sub>2</sub> (232.8)	58				
<b>2a</b>						Ber. 41.24 Gef. 40.91	5.19 5.21	—	36.52 37.15
	C	1.02 (5.8) 0.67 (5.7)	75	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (291.2)	25				
<b>3a</b>						Ber. 19.25 Gef. 19.13	4.04 4.07	11.22 11.18	56.82 57.01
	C	0.99 (7.5) 0.88 (7.5)	90	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (249.6)	85				
<b>3b</b>						Ber. 12.55 Gef. 13.19	2.63 3.08	7.32 7.24	—
	A	1.06 (8.0) 1.85 (7.4)	72	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> (382.9)	155				
<b>3c</b>						Ber. 41.24 Gef. 40.50	5.19 5.60	9.79 9.30	—
	A	1.32 (10.0) 2.44 (9.8)	57	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (291.2)	68				
<b>3d</b>						Ber. 50.93 Gef. 49.64	5.34 5.58	7.42 7.14	—
	A	1.01 (7.6) 1.8 (7.5)	55	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> BrClN <sub>2</sub> (377.3)	120				
<b>4a</b>						Ber. 11.24 Gef. 11.54	2.36 2.60	6.55 6.55	74.79 73.65
	A	1.83 (10.3) 2.52 (10.0)	90	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (427.4)	139				

Tab. 7. Meßdaten zum Gleichgewicht (4) der Addukte **1a**, **1b**, **3a** und **4a**. Spalte 1 enthält die Meßtemp. in  $1/T (10^2 \text{ K}^{-1})$ , Spalten 2 und 3 geben die Mol-% der durch den aufgeführten  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert gekennzeichneten Verbindungstypen wieder, Spalte 4 enthält die relative Konzentration [A] an Addukt (in Mol-%), Spalte 5 die relative Konzentration [O] an Ringöffnungsprodukt (in Mol-%) und Spalte 6 die Gleichgewichtskonstante  $K (\times 10^2)$

a) 51.8 mg <b>1a</b> , 0.43 ml $[\text{D}_8]$ Toluol					
$1/T$	$\delta^{11}\text{B}$ 38.4	$\delta^{11}\text{B}$ 9.2	[A]	[O]	$K$
3.19	51.4	48.6	97.2	2.8	2.88
3.10	51.7	48.3	96.6	3.4	3.52
3.00	52.4	47.6	95.2	4.8	5.04
2.92	54.7	45.3	90.6	9.4	10.4
2.83	55.0	45.0	90.0	10.0	11.1
2.75	55.8	44.2	89.4	10.6	11.7
2.68	59.0	41.0	82.0	18.0	22.0

Korrelationskoeffizient: - 0.9687

b) 101.6 mg <b>1b</b> , 0.74 ml $[\text{D}_3]$ Toluol					
$1/T$	$\delta^{11}\text{B}$ 38.0	$\delta^{11}\text{B}$ -4.8	[A]	[O]	$K$
3.00	50.4	49.6	99.2	0.8	0.81
2.92	51.6	48.4	96.8	3.2	3.31
2.83	51.9	48.1	96.2	3.8	3.95
2.68	53.7	46.3	92.6	7.4	7.4

Korrelationskoeffizient: - 0.9068

c) 65 mg <b>3a</b> , 0.44 ml $[\text{D}_8]$ Toluol					
$1/T$	$\delta^{11}\text{B}$ 31.6	$\delta^{11}\text{B}$ 9.3	[A]	[O]	$K$
3.41	50.0	50.0	100	0	-
3.30	58.1	41.9	83.8	16.2	19.3
3.19	59.3	40.7	51.4	18.6	22.8
3.10	61.0	39.0	78.0	22.0	28.2
3.00	61.9	38.1	76.2	23.8	31.2
2.83	64.5	35.5	71.0	29.0	40.8
2.68	66.3	33.7	67.4	32.6	48.3

Korrelationskoeffizient: - 0.9892

d) 108.9 mg <b>4a</b> , 0.43 ml $[\text{D}_8]$ Toluol					
$1/T$	$\delta^{11}\text{B}$ 30.8	$\delta^{11}\text{B}$ -5.1	[A]	[O]	$K$
3.10	52.8	47.1	94.2	5.8	6.16
3.00	53.7	46.9	92.6	7.4	7.99
2.92	54.4	45.6	91.2	8.8	9.65
2.75	56.8	43.2	86.4	13.6	15.7
2.68	58.7	41.3	82.6	17.4	21.1

Korrelationskoeffizient: - 0.9924

**Halogenaustausch in 3a:** Zwei unterschiedlich konzentrierte Lösungen (0.38, 0.05 M) zeigen bei 25 °C im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein von der Konzentration unabhängiges Reaktionsverhalten. Für die zeitabhängige Produktverteilung (vgl. Abb. 2) von 57.4 mg (0.15 mmol) **3a** in 0.35 ml  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  ergaben sich die in Tab. 8 aufgeführten Werte. Da nur die tetrakoordinierten Komponenten durch Integration erfassbar sind, nicht aber die mit dreifach koordiniertem Bor, bezieht sich die Rechnung auf die Gesamtmenge des in Lösung vorliegenden Bors (Summe der Integrale über alle Bor-Spezies = 100 Mol-%). Spalte 2 enthält den Anteil (Mol-%) des dreifach koordinierten Bors, die Spalten 3, 5 und 7 den Mol-%-Anteil am jeweiligen vierfach koordinierten Bor, die Spalten 4, 6 und 8 den Mol-%-Anteil am Addukt.

Tab. 8. Produktverteilung beim Halogenaustausch von **3a**

$t$	$\text{>B-X}$ $\delta^{11}\text{B}$ 31.2	$\text{>N-BBr}_3$ $\delta^{11}\text{B}$ -5.3	Pro- dukt	$\text{>N-BClBr}_2$ $\delta^{11}\text{B}$ -0.7	Pro- dukt	$\text{>N-BClBr}_2$ $\delta^{11}\text{B}$ 5.5	Pro- dukt
min	%	%	Mol- %	%	Mol- %	%	Mol- %
3	47.0	38.4	72.4	10.8	20.4	3.8	7.2
8.5	47.0	32.9	63.1	14.9	28.5	4.4	8.4
19	48.4	27.	52.3	19.7	38.2	4.9	9.5
33.5	48.7	25.6	49.9	21.4	41.7	4.3	8.4
62	50.4	23.0	46.4	21.0	42.3	5.9	11.3

X = Cl, Br.

Tab. 9. Angaben zur Ringspaltung von Diazaborolidin-Addukten mit Lewis-Säuren des Bors, Aluminiums und Galliums

Addukt mg (mmol)	Lewis-Säure mg (mmol)	$[\text{D}_8]\text{To-}$ luol ml	$\delta^{11}\text{B}$ ppm (% <sup>a</sup> )	$\delta^{27}\text{Al}$ ppm (% <sup>a</sup> )
<b>1b</b> 18.6 (0.05)	$\text{GaCl}_3$ 19.9 (0.06)	0.41	63.0 (29.7); 41.8, 38.9, 30.8, 24.3 (40.5); -4.7, -5.2 (29.8)	
<b>1b</b> 19.3 (0.05)	$\text{AlBr}_3$ 7.9 (0.03)	0.46	62.7 (19.1); 41.7, 38.4, 37.5, 28.2, 29.8 (53.4); -3.7, -5.2 (27.6)	
<b>1a</b> 25.0 (0.11)	$\text{AlCl}_3$ 12.1 (0.09)	0.35	62.5 (35.5); 46.3 (4.8), 37.9 (9.5), 31.9 (29.8); 9.3 (21.4)	109.9 (75) 105.5 (25)
<b>1</b> · $\text{AlCl}_3$ 179.8 (0.73)	$\text{BCl}_3$ 85.9 (0.73)	0.43	62.3 (30.9), 38.6 (31.0), 32.1 (23.8); 9.3 (14.3)	109.9 (65) 105.1 (35)
<b>1a</b> 213.2 (0.93)	$\text{GaCl}_3$ 170.7 (0.97)	0.46	62.3 (35.0), 46.5 (2.9), 38.4 (7.3), 31.9 (26.3), 9.3 (28.5)	
<b>1</b> · $\text{GaCl}_3$ 37.8 (0.13)	$\text{BCl}_3$ 5.4 (0.04)	0.43	62.3 (14.8), 38.4 (63.3), 31.9 (12.7), 9.3 (9.2)	

<sup>a</sup>) Mol-% aus relativer Signalintensität.**Metathesereaktionen**

a) 69.6 mg (0.19 mmol) **1b** und 112.0 mg (0.45 mmol)  $\text{BBr}_3$  wurden in 1.9 ml  $\text{Toluol}/\text{C}_6\text{D}_6$  (1:1) gelöst und im Temperaturbereich von -60 bis 0 °C vermessen:  $\delta^{11}\text{B}$  in ppm:  $\text{BBr}_3$  = 36.5; **1b** = 36.5, 5.4. Ab 0 °C zusätzliche Signale bei  $\delta^{11}\text{B}$  = 62.4 ( $\text{MeBBr}_2$ ); 27.9, -5.8 (**4a**); 37.5, 23.8 [ $\text{BBr}_2\text{BN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ]. Nach 45 min war ein 56.3proz. Umsatz erreicht.

b) 106.9 mg (0.29 mmol) **1b** und 215.7 mg (0.86 mmol)  $^1\text{BBr}_3^{10}$  wurden in 1.9 ml Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$  (1:1) vorgelegt. Das statistisch zu erwartende Isotopenverhältnis  $^5\text{B}$  beträgt  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B} = 26.2:73.8$ . Für 100% Umsatz ergäbe sich demnach ein  $^{11}\text{B}$ -Signalintensitätsverhältnis von 60.6:39.4. Nach 45 min betrug der Umsatz 57.4%.

Die in Tab. 9 aufgeführten Reaktionsgemische wurden sofort nach Zusammengeben der Komponenten  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch vermessen (etwa 2 min nach dem Mischen). In allen Fällen fand man Signale für die Edukte, Produkte und das Zwischenprodukt.

*Reaktion von 2-(Dimethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (5) mit 2 mol  $\text{BBr}_3$ :* Zu 0.71 g (5.0 mmol) **5** in 30 ml Pentan wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  2.5 g (10 mmol)  $\text{BBr}_3$  in 30 ml Pentan unter Rühren getropft. Der farblose Niederschlag wurde abgefrittet und nach dem Trocknen durch  $^{11}\text{B}$ -NMR- ( $\delta^{11}\text{B} = 30.5; 4.9$ ) und IR-Spektroskopie als **4a** identifiziert. Die Reaktionslösung zeigte mit  $\delta^{11}\text{B} = 26.2$  monomeres  $\text{Br}_2\text{BNMe}_2^{14}$  an. Isolierung durch fraktionierende Kondensation; Ausb. 0.71 g (3.3 mmol, 66%).

*Reaktion von 5 mit Diboran:* Zu 0.42 g (2.98 mmol) **5** in 50 ml Pentan wurden bei  $-193^\circ\text{C}$  i. Hochvak. 82.5 mg (2.98 mmol)  $\text{B}_2\text{H}_6$  kondensiert. Das Gemisch wurde unter Rühren langsam auf  $-60^\circ\text{C}$  erwärmt. Der sich bildende farblose Niederschlag wurde abgefrittet. Die Lösung zeigte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum folgende Signale ( $^1\text{H}$ -entkoppelt): 38.3 ( $\text{H}_2\text{B}-\text{NMe}_2$ ); 33.2 ( $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}-\text{BH}-\text{NMeCH}_2\text{CH}_2$ ); 29.4, 28.2 (**5**); 9.8, 4.2,  $-12.7$  (**5a**); 5.5,  $-5.8$ ,  $-8.9$ ,  $-14.8$ . Intensitätsverhältnis 1:2:3:75:12. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und aus der Mutterlauge und dem Waschpentan durch Einengen weiteres **5a** ausgefällt; Gesamtausbeute 211 mg **5a** (1.25 mmol, 41.7%), das sich ab  $0^\circ\text{C}$  zersetzt.  $\delta^{11}\text{B}$ : 9.8 D,  $^1J(\text{BH}) = 134$  Hz; 4.2, T,  $^1J(\text{BH}) = 118$  Hz; 12.7, Q,  $^1J(\text{BH}) = 98.5$  Hz;  $\delta^{13}\text{C}$  (nach 10 min): 59.3, 56.1, 54.0, 50.0, 48.8, 48.0;  $\delta^1\text{H}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol,  $0^\circ\text{C}$ ): 3.20 M, 2.54, 2.14, 2.03, 1.32 (Intensitätsverhältnis 2:4:6:6:2 (von  $[\text{D}_8]$ Toluol überlagert)).

Nach 4 h bei  $25^\circ\text{C}$  zeigte die Lösung Zersetzung an:  $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : 33.5; 29.4, 5.6, D =  $[\text{H}_2\text{B}-\text{NMe}_2]_2$ ; 2.7, 1.0;  $-11.4$ ;  $-14.9$ ;  $-17.1$ . Intensitätsverhältnis 1.1:20:2:4:2:1:1.

**5a** ist sehr gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln löslich und zersetzt sich in 10 min bei  $25^\circ\text{C}$  praktisch vollständig.

*Röntgenstrukturanalyse von 3a:* Ein Einkristall ( $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm) wurde unter Argon in einer Lindemann-Kapillare montiert und diese abgeschmolzen.

*Kristalldaten:*  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$ ,  $M = 249.57$ , orthorhombisch,  $a = 6.827(1)$ ,  $b = 10.798(2)$ ,  $c = 29.622(9)$  Å,  $V = 2183.7(9)$  Å<sup>3</sup> (Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Diffraktometerwinkel von 25 automatisch zentrierten Reflexen),  $\lambda = 0.71069$  Å, graphitmonochromatisierte Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (No. 19),  $Z = 8$ , 2 Moleküle in der asymmetr. Einheit,  $d_{\text{exp.}} = 1.46$ ,  $d_r = 1.52$ ,  $\mu = 9.54$  cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe und Zelldimensionen auch durch Weissenbergaufnahmen ermittelt.

*Datensammlung:*  $\omega/2\theta$ -Methode mit Meßbreite  $1^\circ + 0.35 \tan\theta$ ; Scan-Geschwindigkeit  $0.99 - 29.30^\circ/\text{min}$  (150 - 2500 counts/s), 4604 gemessene Reflexe ( $2 < 2\theta < 50^\circ$ ), davon 3843 mit  $I > 3.5\sigma(I)$ ; keine Absorptionskorrektur; zwei Kontrollmessungen nach je 48 Messungen; die Kontrollreflexe zeigten keine signifikante Intensitätsänderung im Laufe der Datensammlung.

*Strukturanalyse und Verfeinerung:* Direkte Methoden lieferten die Lagen von 4 Chloratomen, die anschließende Differenz-Fourier-Synthese die Lage der restlichen 4 Chloratome. Nach Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren ( $R = 0.316$ ) waren alle übrigen Nichtwasserstoffatome lokalisierbar. Die weitere Verfeinerung mit schrittweise freigegebenen anisotropen Temperaturparametern schloß bei  $R = 0.084$ . Methyl- und Methylgruppen wurden nach dem riding-model

verfeinert, nach Einführung des Gewichtsschemas mit  $w = 1/\sigma^2(F_o) + 1/0.00025(F_o)^2$  konvergierte die Verfeinerung von 232 Parametern bei  $R = 0.076$  und  $R_w = 0.066$ .

Tab. 10 enthält die Ortsparameter und Parameter der Temperaturfaktoren. Die Temperaturparameter eines der beiden Moleküle **3a(2)** in der asymmetr. Einheit erscheinen z. T. zu groß, und die erhaltenen Bindungslängen sind chemisch teilweise wenig sinnvoll. Verschiedene Rechnungen, insbesondere mit Einführung von Splitlagen bzw. durch Bindungslängenfixierung, führten zu keiner Verbesserung der Rechenergebnisse. Im Gegensatz dazu entsprechen die berechneten Bindungsabstände und die Parameter der Temperaturfaktoren des anderen Moleküls, **3a(1)**, Daten bereits bekannter Verbindungen analogen Typs.

Tab. 10. Ortsparameter ( $\cdot 10^4$ ) und  $B_{ij}$ -Werte ( $\cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktorexponenten von **3a(1)** und **3a(2)**; Lageparameter der H-Atome siehe<sup>15)</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
B 11	6908(10)	3813(6)	2649(2)	4.0(4)	5.3(4)	4.5(4)	-.1(3)	.3(3)	.0(4)
B 12	5648(10)	4421(6)	3479(2)	3.9(4)	3.9(4)	4.7(4)	.5(3)	.4(3)	-.6(4)
B 21	2674(13)	689(7)	4437(2)	8.0(6)	5.4(5)	5.8(4)	-1.1(4)	1.5(5)	-2.5(5)
B 22	-62(11)	-966(6)	4270(2)	5.1(5)	5.0(4)	6.6(4)	-.4(4)	-.8(4)	-1.0(5)
Cl 14	7692(2)	4009(2)	3793(2)	6.0(1)	6.5(1)	4.9(1)	.3(1)	-1.3(1)	.5(1)
Cl 13	8656(2)	2581(1)	2778(1)	6.4(1)	5.0(1)	7.5(1)	-.8(1)	.06(9)	1.8(1)
Cl 12	8141(2)	5332(1)	2667(0)	4.9(1)	5.1(1)	6.9(1)	1.5(1)	.1(1)	-.7(1)
Cl 11	5861(3)	3532(2)	2082(0)	7.5(1)	11.3(2)	4.4(1)	-1.3(1)	-1.0(1)	.1(1)
Cl 24	99(4)	-1971(2)	4729(1)	12.9(2)	6.8(1)	10.8(1)	3.3(1)	-1.0(2)	-1.5(1)
Cl 23	3148(4)	402(2)	5020(1)	13.1(2)	11.1(2)	8.1(1)	1.7(1)	-3.6(1)	-3.9(2)
Cl 21	3218(4)	2316(2)	4311(1)	16.9(2)	9.1(1)	7.5(1)	-.02(10)	-.5(1)	-7.2(2)
Cl 22	4218(4)	-333(3)	4089(1)	9.5(2)	16.9(2)	21.5(3)	-12.6(2)	8.5(2)	-4.9(2)
N 11	5169(6)	3864(4)	3011(1)	2.9(3)	4.0(2)	4.7(2)	.3(2)	.3(2)	-.4(2)
N 13	4190(7)	5182(4)	3615(1)	4.1(3)	5.0(3)	6.6(3)	-.1(3)	-.3(3)	1.0(3)
N 21	482(8)	401(4)	4310(1)	8.0(4)	3.9(3)	5.1(3)	.2(2)	-1.8(3)	-.8(3)
N 23	-777(7)	-1274(4)	3871(1)	4.1(3)	4.6(3)	7.7(3)	-1.4(3)	-.7(3)	.3(3)
C 15	3519(8)	4739(5)	2859(2)	3.6(4)	6.3(4)	6.5(4)	1.5(4)	-1.6(3)	.4(4)
C 14	2611(10)	5246(6)	3290(2)	6.1(2)	6.2(4)	8.4(5)	1.1(4)	3.5(4)	2.3(4)
C 16	4299(10)	2592(5)	3100(2)	6.9(5)	4.6(4)	5.6(3)	-.3(3)	-.2(4)	-2.8(4)
C 17	3873(12)	5787(6)	4057(2)	10.2(6)	7.0(5)	6.8(4)	-2.4(4)	2.4(5)	.8(5)
C 25	76(16)	787(7)	3840(3)	17.9(10)	5.9(5)	16.0(8)	2.2(5)	-8.7(8)	-5.8(7)
C 24	-779(11)	-183(7)	3570(2)	6.7(5)	10.4(6)	5.8(4)	-.4(4)	.2(4)	2.9(5)
C 26	-960(11)	1028(7)	4624(3)	6.7(5)	6.4(5)	17.1(8)	-3.4(5)	1.9(6)	1.8(5)
C 27	-1506(12)	-2427(7)	3713(3)	7.7(6)	7.8(5)	13.2(6)	-5.1(5)	-2.0(5)	.2(6)

<sup>1)</sup> 138. Mittel.: *H. Nöth* und *W. Storch*, Chem. Ber. **117**, 2140 (1984).

<sup>2)</sup> *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *H.-U. Wagner*, Inorg. Chem. **21**, 706 (1982).

<sup>3)</sup> 140. Mittel.: *K. Anton*, *H. Nöth* und *H. Pommerening*, Chem. Ber. **117**, 2495 (1984), nachstehend.

<sup>4)</sup> 135. Mittel.: *K. Anton*, *Ch. Euringer* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **117**, 1222 (1984).

<sup>5)</sup> *K. Niedenzu* und *C. D. Miller*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 199 (1970).

<sup>6)</sup> *K. Niedenzu*, *P. J. Busse* und *C. D. Miller*, Inorg. Chem. **9**, 2150 (1970).

<sup>7)</sup> *B. W. Benton* und *J. M. Miller*, Can. J. Chem. **52**, 2866 (1974); *J. S. Hartman* und *J. M. Miller*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **21**, 147 (1978).

<sup>8)</sup> Gmelin, Handbuch der anorg. Chem., Borverbindungen, Bd. 53, Teil 19, S. 266 ff., Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1978; *J. R. McDiitt* und *G. L. Humphrey*, Spectrochim. Acta, Part A **30**, 1021 (1974); *L. Lewis*, *J. R. Miller*, *R. L. Richards* und *A. Thompson*, J. Chem. Soc. **1965**, 5850.

<sup>9)</sup> Es ist wahrscheinlich, daß alle diese Reaktionen durch Abdissoziieren von  $BX_3$  aus dem Addukt eingeleitet werden, vgl. den nachfolgenden Abschnitt.

- <sup>10)</sup> Notation zur B-Isotopencharakterisierung:  ${}^1\text{B}$  = natürlich vorkommendes Isotopenverhältnis: 80.39%  ${}^{11}\text{B}$ , 19.61%  ${}^{10}\text{B}$ ,  ${}^2\text{B}$  =  ${}^{10}\text{B}$  angereicherte Isotope: 7.7%  ${}^{11}\text{B}$ , 92.30%  ${}^{10}\text{B}$ ,  ${}^3\text{B}$  = statistisches Isotopenverhältnis.
- <sup>11)</sup> I. Warf und D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **8**, 914 (1969).
- <sup>12)</sup> H. Nöth, R. Staudigl und T. Taeger, *Chem. Ber.* **114**, 1157 (1981).
- <sup>13)</sup> Gmelin, *Handbuch der anorg. Chem., Borverbindungen*, Bd. 22, Teil 4, S. 5, 41, 92ff., Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1975.
- <sup>14)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 14, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1978.
- <sup>15)</sup> Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **3a** können unter Angabe der Autoren, des Titels der Arbeit sowie des Zeitschriftenzitats beim Fachinformationszentrum Physik Energie Mathematik, D-7514 Leopoldshafen-Eggenstein, unter CSD 50598 angefordert werden.

[291/83]