

Beiträge zur Chemie des Bors, 191<sup>1)</sup>

## Additions- und Insertionsreaktionen von Amino-imino-boranen mit Elementtrihalogeniden der 5. Hauptgruppe

Andreas Brandl und Heinrich Nöth\*

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

Eingegangen am 28. Dezember 1987

Die Tetramethylpiperidino-imino-borane **1a, b** reagieren mit Trihalogeniden des Phosphors, Arsens und Antimons (Hal = F, Cl, Br, Ausnahme PF<sub>3</sub>) zu *N*-boryl-substituierten Amino-elementdihalogeniden **2** und **3**. Mit den Iodiden und mit BiCl<sub>3</sub> entstehen jedoch 1:1-Addukte mit Allen-analoger Struktur. Während NMR-Daten auf keine intramolekulare Wechselwirkung der Tetramethylpiperidino-Gruppe mit dem Elementatom E hinweisen, belegen Röntgenstrukturanalysen von **3b** und **3e** diese Interaktion. Beide Moleküle besitzen eine verzerrte Ψ-trigonal-bipyramidale Koordination ihres Zentralatoms E.

Amino-imino-borane reagieren mit AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> oder GaCl<sub>3</sub><sup>2)</sup> zu 1:1-Additionsverbindungen. Die Anlagerung dieser Elementhalogenide erfolgt an der Imino-Gruppe, wobei Allen-analoge Verbindungen R<sub>2</sub>N=B=NR'·EX<sub>3</sub> mit zweifach koordiniertem Bor entstehen. Im Gegensatz dazu setzen sich Borhalogenide mit Amino-imino-boranen unter Insertion der BN-Dreifachbindung in die Bor-Halogen-Bindung um. Im Falle von Bortrihalogeniden erhält man cyclische Diaminoborhalogenide R<sub>2</sub>N-BHal-NR'-BHal<sub>2</sub>, während mit Organylborhalogeniden R''-BHal<sub>2</sub> die koordinative BN-Bindung schwach ist oder bei größeren Gruppen R'' ausbleibt<sup>3,4)</sup>. Diese Reaktionen sind nicht auf Halogenide der III. Hauptgruppe beschränkt; wie wir fanden, reagieren alle bisher untersuchten kovalenten Halogenide (z. B. von Si, Ge, Sn, S, Ti, Pd u. a.) analog<sup>5)</sup>. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen mit Trihalogeniden des Phosphors, Arsens, Antimons und Bismuts<sup>6)</sup>.

### Reaktionen mit Phosphor(III)-halogeniden

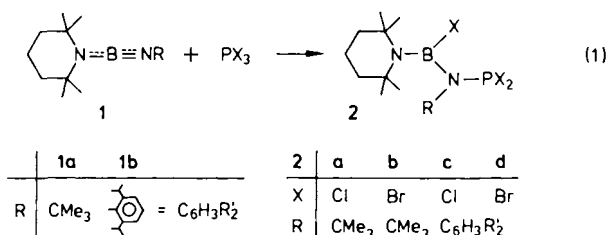
Das Aminoiminoboran **1a** reagiert mit PF<sub>3</sub> in Hexan nicht. Im Gegensatz dazu entsteht nach (1) aus **1** und PCl<sub>3</sub> bei 0°C das Insertionsprodukt **2a** als farbloses, bei -10°C mehrere Wochen lagerfähiges Öl. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **2a** rasch (≈ 2 h) in ein festes Produkt, dessen Konstitution noch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte<sup>7)</sup>. Ausgeschlossen werden kann die Bildung von tmpBCl<sub>2</sub> (Htmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) und (Me<sub>3</sub>CNPCI)<sub>n</sub>.

**2b** entsteht aus **1a** und Phosphortribromid bei -40°C, zersetzt sich aber in Lösung bereits ab -30°C, desgleichen auch bei -40°C beim Entfernen des Lösungsmittels. Das

### Contributions to the Chemistry of Boron, 191<sup>1)</sup>. — Addition and Insertion Reactions of Amino-imino-boranes with the Trihalides of Main-Group V Elements

The tetramethylpiperidino-imino-boranes **1a, b** react with the trihalides of phosphorus, arsenic, and antimony (Hal = F, Cl, Br, with PF<sub>3</sub> as an exception) to yield novel *N*-boryl-substituted amino element dihalides **2** and **3**. However, 1:1 adducts having a structure analogous to allene result with the iodides as well as with BiCl<sub>3</sub>. NMR spectra reveal no intramolecular interaction of the tetramethylpiperidino group with the element E atom in the insertion products in contrast to the X-ray result on **3b** and **3e**. Both molecules adapt a Ψ-trigonal bipyramidal coordination at E in the solid state.

Zersetzungsprodukt scheint dem von **2a** zu entsprechen<sup>7)</sup>. Phosphortriiodid reagiert zwar ebenfalls mit **1a**. Wegen der Unlöslichkeit des Reaktionsprodukts in Hexan, Benzol oder Dichlormethan ließen sich weder ein analysenreines Produkt gewinnen, noch NMR-Spektren aufnehmen.

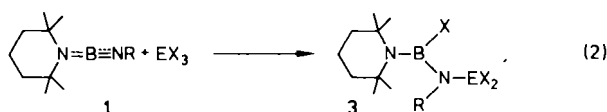


Von der Einführung des 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten anstelle der *tert*-Butylgruppe in **1a** erwarteten wir eine kinetische Stabilisierung des PX<sub>3</sub>-Insertionsprodukts. In der Tat bleiben die aus dem Aminoiminoboran **1b** und PCl<sub>3</sub> bzw. PBr<sub>3</sub> erhaltenen borylierten Aminophosphordihalogenide **2c, d** bis zu ihren Schmelzpunkten unzersetzt.

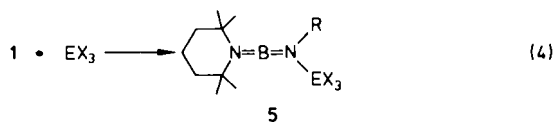
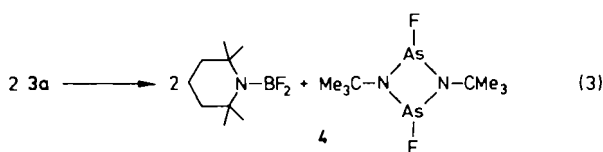
### Reaktionen mit Trihalogeniden des Arsens, Antimons und Bismuts

Im Gegensatz zu PF<sub>3</sub> reagiert **1a** sowohl mit AsF<sub>3</sub> als auch mit dem polymeren SbF<sub>3</sub> unter Insertion nach (2) zu **3a** bzw. **3d**. Allerdings zersetzt sich bei -40°C gebildetes **3a** oberhalb von 20°C rasch gemäß (3) in (Tetramethylpiperidino)bordifluorid und das Diazadiarsetidin **4**. Die entsprechende Antimon-Verbindung **3d** ist hingegen bei Raumtemperatur stabil.

Insertionsprodukte entstehen aus **1a** auch mit  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$  oder  $\text{SbCl}_3$ . Die Umsetzungen erfolgen langsamer als mit den Phosphortrihalogeniden. Bei Raumtemperatur sind **3b–e** einige Zeit stabil; **3b** zerfließt im Laufe von 3–5 Wochen, **3c** in etwa 1 Woche. Qualitativ nimmt die thermische Stabilität der Verbindungen **2** und **3** in der Reihe  $X = \text{F} < \text{Cl} \approx \text{Br}$  und  $E = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$  zu.



3	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
X	F	Cl	Br	F	Cl	F	Cl	Br	F	Cl	Br
E	As	As	As	Sb	Sb	As	As	As	Sb	Sb	Sb
R	CMe <sub>3</sub>					C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> /Pr <sub>2</sub> -(2,6)					



5	a	b	c	d	e	f	g
X	I	Br	I	Cl	I	I	Cl
E	As	Sb	Sb	Bi	As	Sb	Bi
R	CMe <sub>3</sub>				C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> /Pr <sub>2</sub> -(2,6)		

Mit  $\text{AsI}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbI}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  setzen sich **1a, b** nur unter Addition nach (4) um (Ausnahme **1b** und  $\text{SbBr}_3$ ). Es entstehen die mit den Diaminoborinium-Ionen<sup>8)</sup> analogen Säure-Base-Addukte **5**, die sicher Zwischenprodukte der Insertionsreaktionen sind. Die Addukte zeichnen sich durch sehr geringe Löslichkeit in Hexan, Ether und  $\text{CHCl}_3$  aus. Daher konnte ihre Konstitution nicht NMR-, sondern nur IR-spektroskopisch belegt werden. Hieraus folgt, daß die Lewis-Säure-Base-Addukte von **1a, b** nur mit den stark raumerfüllenden Iod-Atomen stabil sind, d. h. die Isomeren vom Typ **3** bilden sich nicht, da die Wanderung eines Iod-Atoms aus dem 1:1-Addukt zum Bor-Atom sterisch durch die sperrige tmp- und RN-Gruppe ganz offensichtlich verhindert wird. Im Falle des  $\text{BiCl}_3$ -Addukts dürfte dafür der zu erwartende lange N-Bi-Abstand verantwortlich sein<sup>9)</sup>.

### Konstitution und Struktur

Dialkylaminoborinium-Kationen<sup>8)</sup> zeichnen sich durch zwei, manchmal auch durch drei charakteristische Banden im Bereich  $1700\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$  aus, die  $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BN}_2$  und  $\nu_{\text{as}}^{10}\text{BN}_2$  sowie einer Kombinationsbande zuzuordnen sind. Für die Verbindungen vom Typ **5** beobachtet man stets zwei Banden

im Bereich  $1780\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ , wobei sich die IR-Banden der Verbindungen **5e–g** durch deutlich geringere Intensität auszeichnen. Dies ist möglicherweise ein Hinweis auf eine nicht völlig lineare NBN-Anordnung des Grundgerüsts, wie man es von Bis(dibenzylamino)borinium-Ionen<sup>10)</sup> oder  $\text{tmp-BNCMe}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>11)</sup> her kennt.

Auch im Fragmentierungsverhalten unterscheiden sich die Additions- von den Insertionsprodukten. Erstere zeigen bei 70 eV Stoßenergie kein Molekül-Ion, sondern nur  $(\text{EX}_{3-n})^+$ -Ionen ( $n = 0, 1, 2$ ) sowie  $1^+$  und davon abgeleitete Fragment-Ionen. Im Gegensatz dazu treten bei den Insertionsprodukten immer die Molekül-Ionen  $\text{M}^+$  sowie die Fragmente  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ,  $[\text{M} - \text{EX}_2]^+$  und  $[\text{M} - \text{X}]^+$  auf.

Das Diazadiarsetidin **4** konnte nicht analysenrein isoliert werden. Im 70-eV-Massenspektrum liefert es kein Molekül-Ion ( $m/z = 330$ ), wohl aber einen Basispeak bei  $m/z = 311$ , der  $[\text{M} - \text{F}]^+$  entspricht. Ein weiteres, sehr prominentes Signal (70% rel. Intensität) kommt dem Teilchen  $[\text{Me}_3\text{C-N}=\text{AsF}]^+$  zu.

Die in Tab. 1 zusammengetragenen NMR-Daten entsprechen den angeführten Konstitutionen. So liegen die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte mit  $28\text{--}35\text{ ppm}$  in dem für Diaminoborhalogenide typischen Bereich<sup>12)</sup>. Der Ersatz der *tert*-Butyl- gegen die 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe bewirkt einen Abschirmungsverlust am Bor-Kern von  $2\text{--}4\text{ ppm}$ . Die Bor-Atome der Fluor-Verbindungen sind dabei stärker abgeschirmt als die der Chlor- und Brom-Verbindungen, Folge des bekannten  $\text{BF}-\pi$ -Bindungseffekts. Ferner erkennt man einen bei gegebenem Halogen X zunehmend in der Reihe  $E = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$  geringfügigen Abschirmungsgewinn, der wahrscheinlich auf die zunehmende Polarität der EN-Bindung zurückgeht. Die im Vergleich mit  $\text{PCl}_3$  bzw.  $\text{PBr}_3$  stärkere Abschirmung des Phosphors in **2a, b** steht mit der Hochfeldverschiebung bei Ersatz von Halogen durch einen Amino-Rest im Einklang<sup>13)</sup>.  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  und  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  sind in diesen beiden Verbindungen problemlos erkennbar. Bei allen Insertionsprodukten weisen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf zwei nichtäquivalente Sätze von tmp-Methylgruppen (C6, C7) hin. Da aber, mit Ausnahme von **2a**, jeweils nur ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für die Ring-C-Atome C1, C5 bzw. C2, C4 gefunden wird, kann die tmp-Gruppe nicht koplanar zur  $\text{N}_2\text{BHal}$ -Ebene stehen. Sie ist somit entweder frei drehbar oder steht orthogonal zu dieser Ebene.

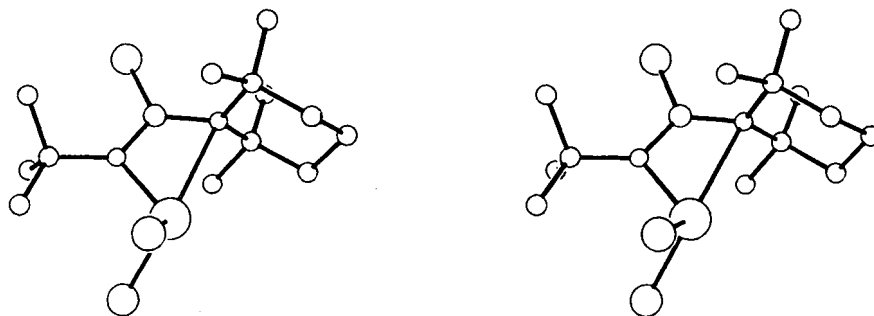
Da  $\text{AsX}_3$ - und  $\text{SbX}_3$ -Verbindungen in der Gasphase bzw. Lösung oft eine andere Struktur als im festen Zustand besitzen, wurde trotz der aus den NMR-Spektren eindeutig ableitbaren Konstitution von der Arsen-Verbindung **3b** und der Antimon-Verbindung **3e** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung von **3b**, Abb. 2 hingegen einen ORTEP-Plot des **3e**-Moleküls. Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle. Man erkennt, daß der Koordinationspolyeder um die Atome As bzw. Sb in beiden Molekülen als verzerrte  $\Psi$ -trigonale Bipyramiden aufzufassen sind.

Sowohl in **3b** als auch in **3e** liegen nahezu planare  $\text{EN}_2\text{B}$ -Vierringe vor, wobei jeweils eine EN-Bindung kurz ist, näm-

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Insertionsverbindungen **3** [Standards: iTMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ), Lösungsmittel (LM):  $\text{C}_6\text{H}_6 = 1$ ,  $\text{CDCl}_3 = 2$ ]

Verb.	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$							$\delta^1\text{H}$ 2-4-H (m)	$\text{CMe}_3$	LM
		C1,5	C2,4	C6,7	C3	$\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3$	6,7-H			
<b>2a</b> <sup>a)</sup>	34.9	54.3 54.1	38.1 38.0	32.9 32.7 29.5 29.1	17.4	64.8	31.5	1.29 <sup>b)</sup>	1.40	1.72	1
<b>2b</b>	34.0 <sup>e)</sup>										1
<b>3a</b>	27.0 <sup>d)</sup>										
<b>3b</b>	33.7	54.4	37.7	32.2 29.4	18.0	63.4	31.7	1.20	1.40	1.75	1
<b>3c</b>	31.2	55.4	37.0	32.4 29.2	17.9	64.1	32.1	1.30 1.22	1.50	1.85	1
<b>3d</b>	26.0	54.0	38.8	32.2 28.5	17.7	56.0	32.8	1.14 1.00	1.40	1.50	1
<b>3e</b>	33.3	55.0	36.9	31.5 30.1	17.7	60.0	32.4	1.18 1.02	1.40	1.77	1
<b>2c</b>	37.3 <sup>e)</sup>	53.9	37.9	31.2 30.7	18.2	0		1.50 <sup>b)</sup>	1.60	0	2
<b>2d</b>	36.9 <sup>b)</sup>	54.9 54.8	36.8 36.7	31.1 31.0	18.0	0		1.61 1.56	1.80	0	2
<b>3f</b>	26.5	52.7	39.4	31.5	18.0	0		1.41 <sup>b)</sup>	1.60	0	2
<b>3g</b>	35.1	54.7	37.2	32.1 30.5	17.9	0		1.58 1.51	1.80	0	2
<b>3h</b>	34.0	55.3	36.2	32.0 31.0	17.8	0		1.66 1.56	1.80	0	2
<b>3i</b>	25.8	54.2	38.9	33.3 29.4	17.6	0		1.67 1.61	1.60	0	2
<b>3k</b>	34.2	55.7	36.8	33.0 30.2	17.6	0		1.63 1.55	1.80	0	2
<b>3l</b>	32.6	56.2	35.9	32.9 31.1	17.6	0		1.72 1.59	1.80	0	2

a)  $\delta^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 171. — b) Breit. — c)  $\delta^{31}\text{P}(\text{Hexan})$ : 186. — d) Dublett:  $^1J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 78 \text{ Hz}$ . — e)  $\delta^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$ : 171. —  $^{13}\text{C}$ : 29.0 ( $\text{CHMe}_2$ ), 29.3, 24.5 ( $\text{CHMe}_2$ ), 146.4, 136.3, 128.0, 124.5 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-C):  $^1\text{H}$ : 3.08 ( $\text{CHMe}_2$ ), 1.25, 1.16 ( $\text{CHMe}_2$ ), 7.25 m (aromat. H). — f)  $\delta^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$ : 186. — h)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 29.0 ( $\text{CHMe}_2$ ), 25.2 ( $\text{CHMe}_2$ ), 146.2, 136.4, 128.1, 124.6;  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ : 3.06 ( $\text{CHMe}_2$ ), 1.28, 1.20 ( $\text{CHMe}_2$ ), 7.25 (aromat. H). — i)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 28.6, 25.0, 23.7 ( $\text{CHMe}_2$ ), 146.3, 132.8, 127.4, 123.8;  $^1\text{H}$ : 3.24, 1.21, 1.13; 7.20. — k)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 28.9, 25.3, 24.6 ( $\text{CHMe}_2$ ), 146.6, 136.2, 127.8, 124.1;  $^1\text{H}$ : 3.11, 1.23, 1.16, 7.23. — l)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 28.9, 25.3, 25.2 ( $\text{CHMe}_2$ ); 146.6, 138.3, 127.8, 124.2;  $^1\text{H}$ : 3.07, 1.27, 1.20; 7.23. — m)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 28.4, 24.7, 24.2 ( $\text{CHMe}_2$ ); 145.2, 134.9, 126.5, 123.5;  $^1\text{H}$ : 3.45, 1.33, 1.28; 7.35. — n)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 28.7, 25.2, 24.6 ( $\text{CHMe}_2$ ), 145.9, 136.5, 127.1, 123.7;  $^1\text{H}$ : 3.14, 1.22, 1.16; 7.20. — o)  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ : 28.8, 25.3, 25.2 ( $\text{CHMe}_2$ ), 146.0, 138.0, 127.3, 123.3;  $^1\text{H}$ : 3.07, 1.25, 1.20; 7.20.

Abb. 1. Stereoplot der Arsen-Verbindung **3b**. Der Übersichtlichkeit halber wurden die H-Atome weggelassen

lich die zur *tert*-Butylaminogruppe, während die andere zur Tetramethylpiperidino-Gruppe länger ist. Der Bindungslängenunterschied beträgt bei der Antimon-Verbindung **3e** 0.52 Å, bei **3b** 0.75 Å, d. h. die koordinative EN-Wechselwirkung ist bei der Antimon-Verbindung stärker ausgeprägt. Die  $\text{NC}_2$ -Ebene der Tetramethylpiperidino-Gruppen stehen praktisch senkrecht zu  $\text{EN}_2\text{B}$ -Ebene ( $\approx 85^\circ$ ); damit

erhält dessen N-Atom Ammoniumcharakter, und seine BN-Bindung zum Bor-Atom ist lang, verglichen mit der BN-Bindung zur  $\text{Me}_3\text{CN}$ -Gruppe, die mit 1.387 in **3e** bzw. 1.402 Å in **3b** Doppelbindungscharakter besitzt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank

gilt auch Frau *D. Ewald* für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *U. Stara* für das Registrieren von NMR-Spektren sowie den Herren Dr. *W. Rattay* und cand. chem. *G. Linti* für Mithilfe bei den Röntgenstrukturanalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Aminoiminoborane erhielten wir nach Lit.<sup>3,14</sup>). Die Elementtrihalogenide wurden frisch destilliert bzw. sublimiert. – Geräte: Jeol FX 90 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), Bruker WP 200 (<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C), Perkin-Elmer 325, Nicolet R3-Diffraktometer; SHELXTL-Programme, Version 4.1.

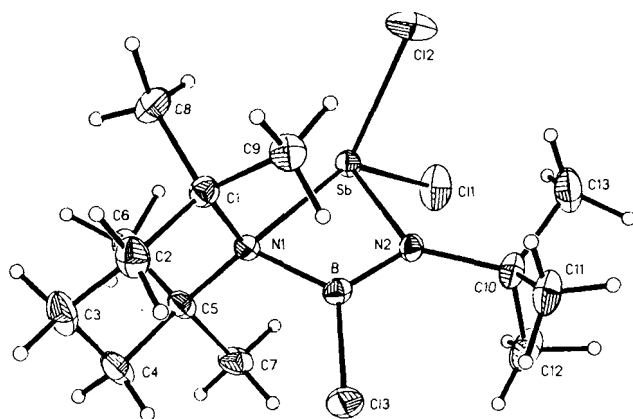


Abb. 2. ORTEP-Plot eines Moleküls der Antimonverbindung **3e**. Thermische Ellipsoide sind mit 30proz. Wahrscheinlichkeit gezeichnet

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °). Standardabweichungen in Klammern

E=As		E=Sb		E=As		E=Sb	
E-C11	2.237(2)	2.438(2)	C11-E-C12	98.7(1)	100.0(1)		
E-C12	2.221(2)	2.389(2)	C11-E-N2	101.1(2)	98.3(1)		
E-N1	2.619	2.592(3)	C1-E-N2	103.1(2)	97.4(1)		
N1-B	1.442(2)	1.490(5)	N1-E-N2		61.7(1)		
B-Cl3	1.797(7)	1.797(5)	E-N2-B	103.1(4)	102.7(3)		
B-N2	1.402(8)	1.387(6)	E-N2-C	129.0(4)	129.6(3)		
E-N2	1.869(4)	2.071(3)	B-N2-C	127.5(5)	127.4(4)		
N1-C1	1.500(7)	1.525(5)	Cl3-B-N1	118.6(4)	119.8(3)		
N1-C5	1.507(7)	1.517(5)	Cl3-B-N2	121.6(5)	124.7(3)		
			N1-B-N2	119.7(5)	115.4(3)		
			E-N1-B		79.1(2)		
			C1-N1-C5	118.2(4)	116.9(3)		
			C1-N1-E		113.4(3)		
			C5-N1-E		115.9(3)		

*tert*-Butyl{[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}phosphordichlorid (**2a**): Zu 1.12 g **1a** (5.0 mmol) in 20 ml Hexan wurde bei 0°C unter Rühren in 20 min eine Lösung von 0.69 g PCl<sub>3</sub> (5.0 mmol) in 10 ml Hexan getropft. Danach entfernte man alles Leichtflüchtige i. Vak. und unterwarf das zurückbleibende Öl der Analyse. Es wurde dann bei 0°C in wenig C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zur spektroskopi-

schen Untersuchung aufgenommen. Ausb. 1.75 g **2a** (97%). Bei Raumtemp. entstand aus dem Öl ein festes Produkt<sup>7)</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>BCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>P (359.5)

Ber. C 43.43 H 7.57 N 7.29 Cl 29.58

Gef. C 43.57 H 7.84 N 7.21 Cl 29.76

Molmasse Gef. 243 (MS, <sup>11</sup>B, <sup>35</sup>Cl, [M - 15]<sup>+</sup>)

*Umsetzung von 1a mit PBr<sub>3</sub>*: Zu 1.17 g (5.3 mmol) **1a** in 20 ml Hexan tropfte man bei -40°C unter Rühren in 45 min eine Lösung von 1.43 g PBr<sub>3</sub> (5.3 mmol) in 10 ml Hexan. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies danach bei -40°C nur ein Signal bei δ = 34.0 auf. Die Lösung wurde nun bei 0°C i. Vak. auf 10 ml eingengt, mit wenig C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt und bei -30°C NMR-spektroskopisch vermessen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigte ca. 30 Signale im aromatisch/olefinischen Bereich mit δ = 145.0, 131.3, 124.5 und 110.8. Danach ist die Insertionsverbindung **2b** nur in verdünnter Lösung und bei tiefer Temperatur haltbar, denn die Reaktionslösung wies bei Raumtemp. im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei Signale bei δ = 21.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 110 Hz) und -4.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 30 Hz) auf.

*Umsetzung von 1a mit Arsen trifluorid*: Zu 1.10 g (5.0 mmol) **1a** in 30 ml Hexan wurde bei -60°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 0.66 g (5.0 mmol) AsF<sub>3</sub> in 10 ml Hexan getropft. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wies danach nur ein Signal bei δ = 27.0 (Dublett, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>19</sup>F) = 78.0 Hz) auf. Beim Einengen der Lösung im Ölpumpenvakuum bei 0°C setzte eine stark exotherme Reaktion ein. Zurück blieb ein farbloses Öl, das zunächst dickflüssig und gelb wurde und das nach kurzer Zeit zu einem gelben Feststoff erstarrte. In der bei 0°C abkondensierten Hexanlösung befand sich gemäß <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum tmpBF<sub>2</sub> (δ = 18.0). Bei dem zurückbleibenden gelben Feststoff vom Schmp. 77–80°C handelte es sich nach dem Massenspektrum hauptsächlich um 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-difluor-1,3,2,4-diazadiarsetidin (**4**)<sup>15</sup>, welches jedoch auch nach Umkristallisieren aus ca. 10 ml Hexan nicht analysenrein erhalten werden konnte. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurden Signale bei δ<sup>1</sup>H = 1.38 und δ<sup>13</sup>C = 57.9 und 33.7 beobachtet.

*Allgemeine Vorschrift für tert-Butyl{[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}arsendichlorid (3b), {[Brom(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}-tert-butylarsendibromid (3c), tert-Butyl{[fluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}antimondifluorid (3d) und tert-Butyl{[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}antimon dichlorid (3e)*: Zu einer Lösung von **1a** in ca. 20 ml Hexan wurde bei 0°C (AsCl<sub>3</sub>) bzw. Raumtemp. (AsBr<sub>3</sub>/SbF<sub>3</sub>/SbCl<sub>3</sub>) unter Rühren eine Lösung bzw. Suspension von EX<sub>3</sub> in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der zurückbleibende Feststoff aus ca. 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

*Allgemeine Vorschrift für Arsen trioxid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5a), Antimontribromid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5b), Antimontriiodid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5c) und Bismuttrichlorid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5d)*: Eine Mischung von **1a** und EX<sub>3</sub> wurde bei Raumtemp. in 30 ml Hexan oder Hexan/Ether (1:1) 12 h gerührt. Danach wurde das Unlösliche abfiltriert, mit ca. 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

*Allgemeine Vorschrift für {[Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}(2,6-diisopropylphenyl)amino}phosphordichlorid (2c), {[Brom(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}(2,6-diisopropylphenyl)amino}phosphordibromid (2d), {[Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}(2,6-diisopropylphenyl)amino}arsendichlorid (3g), {[Brom(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}(2,6-diisopropylphenyl)amino}arsendibromid (3h), (2,6-Diisopropylphenyl){[fluor-*

Tab. 3. Daten zur Darstellung und analytischen Charakterisierung der Insertions- und Additionsverbindung von **1a**

Nr.	Einwaage (mmol) tmpB=N <sup>t</sup> Bu	EX <sub>3</sub>	Schmp.	Ausbeute	Summenformel	C	H	N	Hal	Molmasse
2a	1.12 g (5.0)	0.69 g PCl <sub>3</sub> (5.0)	----	1.75 g (97 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> P	ber. 43.43 gef. 43.57	7.57 7.84	7.29 7.21	29.58 19.76	359.5 243
3b	0.84 g (3.8)	0.69 g AsCl <sub>3</sub> (3.8)	51–52°C	1.05 g (63 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> AsBCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 38.70 gef. 38.84	6.75 7.00	6.94 6.94	26.36 26.51	403.6 402
3c	0.75 g (3.4)	1.06 g AsBr <sub>3</sub> (3.4)	61–63°C	1.31 g (71 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> AsBBR <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 29.09 gef. 28.42	5.07 5.24	5.22 4.73	44.65 45.45	536.8 222/286/312
3d	0.99 g (4.5)	0.80 g SbF <sub>3</sub> (4.5)	53.54°C	1.24 g (69 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 38.95 gef. 38.40	6.79 6.50	6.99 6.81	----- -----	400.9 400
3e	1.07 g (4.8)	1.10 g SbCl <sub>3</sub> (4.8)	62–64°C	1.54 g (71 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 34.68 gef. 36.94	6.04 6.70	6.22 6.16	23.62 21.90	450.3 433
5a	0.79 g (3.6)	1.62 g AsI <sub>3</sub> (3.6)	98–100°C	1.55 g (64 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> AsBI <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 23.04 gef. 17.32	4.02 3.13	4.13 2.70	56.17 55.35	677.8 222/456
5b	0.90 g (4.0)	1.46 g SbBr <sub>3</sub> (4.0)	83–85°C	1.60 g (68 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BBR <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 26.75 gef. 26.45	4.66 5.50	4.80 4.77	41.07 41.98	583.7 207/286/358
5c	1.22 g (5.5)	2.75 g SbI <sub>3</sub> (5.5)	108–110°C	3.01 g (76 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BI <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 21.55 gef. 21.38	3.76 3.59	3.87 3.13	52.54 53.88	724.6 222/502
5d	0.86 g (3.9)	1.22 g BiCl <sub>3</sub> (3.9)	178–180°C	1.29 g (62 %)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BBiCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 29.05 gef. 24.17	5.06 5.35	5.21 3.94	19.79 19.99	537.5 222/314

Tab. 4. Daten zur Darstellung und analytischen Charakterisierung der Insertions- und Additionsverbindung von **1b**

Nr.	Einwaage (mmol) tmpB=NAryl	EX <sub>3</sub>	Schmp.	Ausbeute	Summenformel	C	H	N	Hal	Molmasse
2c	1.82 g (5.6)	0.75 g PCl <sub>3</sub> (5.6)	148–150°C	1.42 g (55 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> P	ber. 54.40 gef. 54.88	7.61 7.43	6.04 5.99	22.94 23.69	463.7 462
2d	1.16 g (3.6)	0.96 g PBr <sub>3</sub> (3.6)	145–147°C	1.08 g (51 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BBR <sub>3</sub> N <sub>2</sub> P	ber. 42.25 gef. 42.53	5.91 6.26	4.49 4.63	40.15 41.31	597.0 594
3f	2.04 g (6.2)	0.82 g AsF <sub>3</sub> (6.2)	100–102°C	1.80 g (63 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> AsBF <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 55.04 gef. 54.34	7.07 8.12	6.11 5.98	----- -----	458.3 458
3g	1.65 g (5.0)	0.91 g AsCl <sub>3</sub> (5.0)	174–175°C	1.38 g (54 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> AsBCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 49.69 gef. 49.46	6.95 7.09	5.52 5.50	20.95 21.70	507.6 506
3h	1.42 g (4.3)	1.37 g AsBr <sub>3</sub> (4.3)	140–142°C	1.14 g (41 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> AsBBR <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 39.35 gef. 39.03	5.50 5.73	4.37 4.30	37.40 37.80	641.0 638
3i	1.63 g (5.0)	0.89 g SbF <sub>3</sub> (5.0)	159–160°C	1.87 g (74 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 49.94 gef. 46.48	6.98 7.12	5.55 5.04	----- -----	505.1 504
3k	1.97 g (6.0)	1.36 g SbCl <sub>3</sub> (6.0)	170–171°C	2.30 g (69 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 45.49 gef. 45.21	6.36 6.58	5.05 4.99	19.18 20.08	554.5 552
3l	1.08 g (3.3)	1.20 g SbBr <sub>3</sub> (3.3)	133–135°C	1.15 g (50 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BBR <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 36.67 gef. 36.56	5.13 5.74	4.07 3.92	34.85 35.50	687.8 390/358/326
5e	0.90 g (2.8)	1.25 g AsI <sub>3</sub> (2.8)	103–105°C	1.50 g (69 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> AsBI <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 32.26 gef. 29.77	4.51 4.82	3.58 2.98	38.69 46.24	782.0 456/177
5f	0.88 g (2.7)	1.28 g SbI <sub>3</sub> (2.6)	117–120°C	1.53 g (71 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BI <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Sb	ber. 30.43 gef. 28.51	4.26 4.67	3.38 2.93	45.94 48.12	828.8 502/177
5g	1.56 g (4.8)	1.51 g BiCl <sub>3</sub> (4.8)	150–155°C	1.17 g (38 %)	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> BBiCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ber. 39.31 gef. 35.45	5.50 5.55	4.37 3.97	16.58 15.86	641.7 314/177

(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl}amino}antimondifluorid (**3i**),  
 {[Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]}(2,6-diisopropyl-  
 phenyl)amino}antimonidichlorid (**3k**) und {[Brom(2,2,6,6-tetra-  
 methylpiperidino)boryl]}(2,6-diisopropylphenyl)amino}antimonid-  
 bromid (**3l**): Zu einer Lösung von **1b** in ca. 20 ml Hexan wurde bei

0°C bzw. Raumtemp. in 30 min eine Lösung bzw. Suspension von  
 EX<sub>3</sub> in ca. 10 ml Hexan getropft. Nach 12 h Rühren wurde die  
 Lösung etwa auf die Hälfte eingengt, das Unlösliche abfiltriert, mit  
 ca. 5 ml Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Weitere  
 Angaben in Tab. 4.

Allgemeine Vorschrift für Arsenriiodid-(2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**5e**), Antimonriiodid-(2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**5f**) und Bismuttrichlorid-(2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**5g**): Bei den Umsetzungen mit AsI<sub>3</sub>, SbI<sub>3</sub> und BiCl<sub>3</sub> diente Ether als Lösungsmittel, wobei in den drei zuletzt genannten Fällen 5 d gerührt wurde. Weitere Angaben in Tab. 4.

Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren montiert, am Diffraktometer optisch zentriert und die Daten der Elementarzelle aus den Setzwinkeln von 25 automatisch zentrierten Reflexen ermittelt und verfeinert. Die Datensammlung erfolgte mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und ω/2θ-Abtastung. Nach jeweils 48 Messungen wurden zwei Kontrollreflexe angesteuert. Zur empirischen Absorptionskorrektur dienten Ψ-scans von 11 ausgewählten starken Reflexen. Die Datenreduktion berücksichtigte Intensitätsschwankungen der Kontrollreflexe und schloß Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur mit ein. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode und mit Fourier-Synthesen gelöst. Die Atomlagen der H-Atome folgten zwar weitgehend aus der Differenz-Fourier-Synthese, in der abschließenden Verfeinerung der Parameter von **3b** wurden die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen jedoch als starre Gruppen mit fixiertem U<sub>i</sub> miteinbezogen. Die Atomkoordinaten finden sich in den Tab. 5 und 6<sup>16)</sup>.

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) der Nichtwasserstoffatome und isotrope thermische Parameter (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) von **3b**. U<sub>eq</sub> ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
As	2338(1)	4753(1)	3063(0)	43(0)
C11	894(2)	5467(2)	3791(2)	77(1)
C12	3611(2)	5529(2)	4109(1)	74(1)
C13	2268(2)	5279(2)	-213(1)	97(1)
B	2470(6)	4875(6)	1109(5)	46(2)
N2	2369(4)	5686(4)	1897(3)	43(1)
C	2197(5)	6982(5)	1794(5)	54(2)
CA	2320(7)	7627(6)	2814(6)	70(3)
CB	1052(6)	7187(6)	1342(6)	82(3)
CC	3060(7)	7474(7)	1139(6)	87(3)
N1	2704(3)	3676(4)	1357(3)	40(1)
C2	3854(5)	3283(6)	1355(4)	51(2)
C3	4000(6)	2265(7)	2089(6)	66(3)
C4	3186(7)	1311(6)	1907(6)	80(3)
C5	2049(5)	1775(6)	1924(5)	66(3)
C6	1829(5)	2780(5)	1172(5)	54(2)
C7	754(6)	3361(8)	1379(6)	74(3)
C8	1702(7)	2295(8)	93(5)	81(3)
C9	4604(5)	4280(7)	1697(6)	69(3)
C10	4177(6)	2912(8)	265(6)	82(3)

**3b**: C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>AsBCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, M = 403.46, a = 12.434(6), b = 11.501(5), c = 13.104(7) Å; β = 93.27(2)°, V = 1870.9(12) Å<sup>3</sup>, d<sub>r</sub> = 1.432 g/cm<sup>3</sup>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, μ = 22.37 cm<sup>-1</sup>. Einkristall: 0.3 × 0.35 × 0.45 mm, max./min. Transmission: 0.547/0.468; interne Konsistenz: 0.031, F(000) 831.8. — Reflexbreite: 1°, Meßgeschwindigkeit: 2–29.3°/min, 2θ: 2–50° in hk ± l. Gemessene Reflexe: 3206, unabhängige Reflexe: 2623 mit I > 4σ(I); verfeinerte Parameter, R = 0.0620, R<sub>w</sub> = 0.0676 mit g = 0.00162; größte Restelektronendichte: 0.62 e/Å<sup>3</sup> in der Nähe von As; größtes Δ/σ = 0.076 Å.

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und isotrope thermische Parameter U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) von **3e**. Zu U<sub>eq</sub>: siehe Tab. 5

	x	y	z	U
Sb	2966(1)	3421(1)	4938(1)	34(1)*
N(1)	1329(4)	5066(2)	4564(2)	28(1)*
C(1)	582(6)	5127(3)	5423(2)	37(1)*
C(2)	252(7)	6145(3)	5654(3)	50(2)*
C(3)	1720(8)	6784(3)	5508(4)	60(2)*
C(4)	2308(7)	6722(3)	4621(4)	51(2)*
C(5)	2746(6)	5723(3)	4369(3)	38(1)*
C(6)	4373(7)	5420(4)	4810(4)	49(2)*
C(7)	3124(7)	5681(4)	3440(3)	49(2)*
C(8)	1717(8)	4662(4)	6064(3)	53(2)*
C(9)	-1064(6)	4599(3)	5433(3)	46(1)*
B	63(6)	4944(3)	3903(3)	32(1)*
N(2)	-32(4)	4063(2)	3567(2)	32(1)*
C(10)	-1277(6)	3713(3)	2940(3)	42(1)*
C(11)	-3013(7)	4058(4)	3130(3)	58(2)*
C(12)	-733(8)	4022(6)	2094(3)	70(2)*
C(13)	-1392(9)	2652(4)	2965(4)	70(2)*
C1(1)	2917(2)	2591(1)	2802(1)	72(1)*
C1(2)	676(2)	2205(1)	4759(1)	74(1)*
C1(3)	-1157(2)	5917(1)	3571(1)	56(1)*

**3e**: C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>BCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Sb, M = 450.29, Messungen bei -60°C; a = 8.044(3), b = 13.443(5), c = 16.245(10) Å, V = 1887.3(15) Å<sup>3</sup>, d<sub>r</sub> = 1.585 g/cm<sup>3</sup>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, μ = 18.92 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 903.90; Einkristall: 0.15 × 0.20 × 0.6 mm. — Reflexbreite: 1°, Meßgeschwindigkeit: 2–29.3°/min bei < 250 bis ≥ 2500 c/s; 2θ: 2–50° in hk ± l, gemessene Reflexe: 3916, unabhängige Reflexe: 3236 mit I > 3σ(I), max./min. Transmission: 0.570/0.482, interne Konsistenz: 0.0243; verfeinerte Parameter: 289, R = 0.030, R<sub>w</sub> = 0.0327, größte Restelektronendichte: 0.528 e/Å<sup>3</sup>, größtes Δ/σ = 0.1 Å.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 89201-97-8 / **1b**: 113748-54-2 / **2a**: 113748-55-3 / **2b**: 113748-56-4 / **2c**: 113748-64-4 / **2d**: 113776-88-8 / **3a**: 113748-57-5 / **3b**: 113748-59-7 / **3c**: 113748-60-0 / **3d**: 113748-61-1 / **3e**: 113748-62-2 / **3f**: 113748-71-3 / **3g**: 113748-65-5 / **3h**: 113748-66-6 / **3i**: 113748-67-7 / **3k**: 113748-69-9 / **3l**: 113748-68-8 / **4**: 113748-58-6 / **5a**: 113748-63-3 / **5b**: 113748-72-4 / **5c**: 113748-73-5 / **5d**: 113748-74-6 / **5e**: 113748-70-2 / **5f**: 113748-75-7 / **5g**: 113748-76-8 / PCl<sub>3</sub>: 7719-12-2 / PBr<sub>3</sub>: 7789-60-8 / AsF<sub>3</sub>: 7784-35-2 / AsCl<sub>3</sub>: 7784-34-1 / AsBr<sub>3</sub>: 7784-33-0 / AsI<sub>3</sub>: 7784-45-4 / SbF<sub>3</sub>: 7783-56-4 / SbCl<sub>3</sub>: 10025-91-9 / SbBr<sub>3</sub>: 7789-61-9 / SbI<sub>3</sub>: 7790-44-5 / BiCl<sub>3</sub>: 7787-60-2

<sup>1)</sup> 190. Mitteilung: B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 449.

<sup>2)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2554.

<sup>3)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.

<sup>4)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Angew. Chem.* **96** (1984) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 994.

<sup>5)</sup> H. Nöth, *Nova Acta Leopoldina* **59** (1985) 277; U. Wietelmann, *Dissertation*, Univ. München, 1986; P. Kölle, *Dissertation*, Univ. München, 1987; B. Stoeber, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1986; E. Striedl, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1988.

<sup>6)</sup> A. Brandl, *Dissertation*, Univ. München, 1987. Vgl. auch P. Paetzold, *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapore, New Jersey, Hong Kong **1987**, 446.

<sup>7)</sup> Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des festen Zersetzungsprodukts von **2a** weist in Hexanlösung zwei Signale bei δ = 24.9 und 6.4 im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal liegt bei 165 ppm. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält ein nicht interpretierbares Multiplett bei δ = 1.24–1.90; ferner erkennt man ole-

- finische Protonen bei  $\delta = 4.7$  und  $5.1$ . Im Bereich  $\delta^{13}\text{C} = 15-70$  liegen 20 Signale; hinzu kommen 4 Signale im olefinischen Bereich (145.1, 131.1, 124.6, 110.7). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des festen Zersetzungsprodukts von **2b** weist in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei 21.9 und  $-4.0$  im Intensitätsverhältnis 2:1 auf.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gleichen dem Zersetzungsprodukt von **2a**.
- <sup>8)</sup> P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85** (1985) 399.
- <sup>9)</sup> Die Intensität der beiden Banden bei  $1790$  und  $1840\text{ cm}^{-1}$  ist gering. Möglicherweise geht das Addukt langsam in ein Insertionsprodukt über.
- <sup>10)</sup> P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 313.
- <sup>11)</sup> H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 859.
- <sup>12)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds* (P. Diehl, E. Fluck, P. Kosfeld, Ed.), Band 14 der Reihe *NMR Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin 1978.
- <sup>13)</sup> J. F. Nixon, R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* **22** (1968) 565; G. Mavel, M. J. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 742.
- <sup>14)</sup> P. Kölle, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1985.
- <sup>15)</sup> G. A. Olah, A. A. Oswald, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 1431.
- <sup>16)</sup> Weitere Daten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52982, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[359/87]