

1,2,3-Triborolane aus Norbornenderivaten, Allylbenzol und Dehalogenierungsprodukten von Dichlor(diisopropylamino)boran; 2,4,5-Tris(diisopropylamino)-2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentan – Bicyclus oder Carboran?

Dietmar Bromm, Uwe Seebold, Mathias Noltemeyer und Anton Meller*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 4. Juni 1991

Key Words: 1,2,3-Triborolanes / 2-Norbornene derivatives / Allylbenzene/ 2,5-Norbornadiene / 1,5-Dicarba-closo-pentaborane(5)

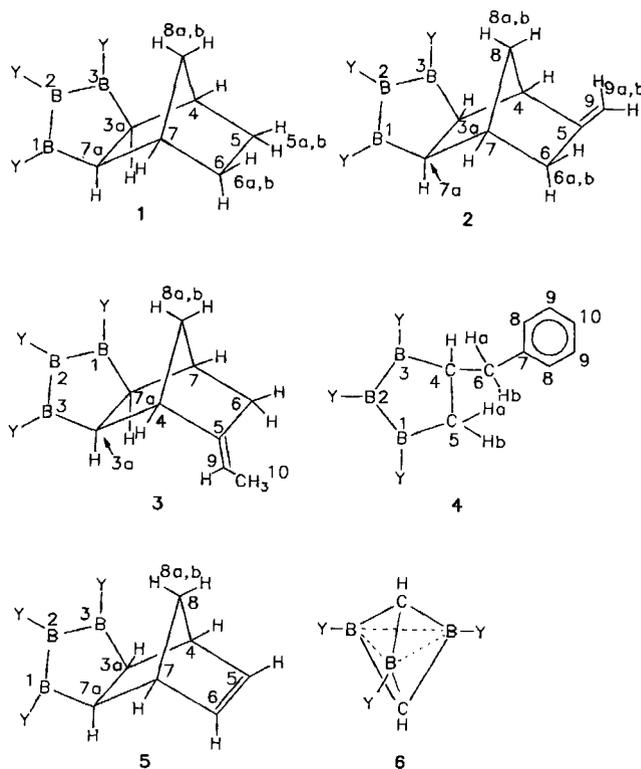
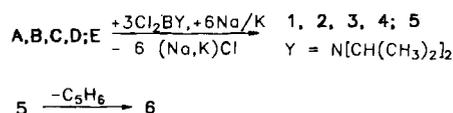
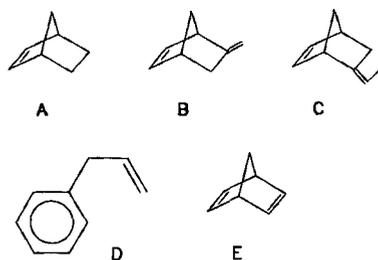
1,2,3-Triborolanes from Norbornene Derivatives, Allylbenzene and Dehalogenation Products of Dichloro(diisopropylamino)borane; 2,4,5-Tris(diisopropylamino)-2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentane – Bicyclus or Carborane?

The new 1,2,3-tris(diisopropylamino)triborolanes **1**, **2**, **3** and **4** have been prepared by treatment of mixtures of 2-norbornene (**A**), 5-methylene-2-norbornene (**B**), 5-ethylidene-2-norbornene (**C**) and allylbenzene (**D**) with dichloro(diisopropylamino)borane with Na/K alloy in hexane. The corresponding species **5**,

derived from 2,5-norbornadiene (**E**), is relatively unstable and by a retro Diels-Alder reaction gives 2,3,4-tris(diisopropylamino)-1,5-dicarba-closo-pentaborane(5) (**6**). The compounds are characterized by chemical analyses, MS and NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N) and **1**, **4** and **6** also by X-ray structure analyses.

Die elektronische Absättigung, die das Bor durch Aminogruppen über π-Donorbindungen erfährt, hat zur Folge, daß borreiche Bor-Kohlenstoff-Verbindungen nicht als Carboranpolyeder¹⁾, sondern als klassisch gebundene Verbindungen auftreten²⁾. Wie wir an einem ersten Beispiel, ausgehend vom Dicyclopentadien, zeigen konnten³⁾, kann man so 1,2,3-Triborolane, die zuerst als Übergangsmetallkomplexe erhalten wurden⁴⁾, auch unkomplexiert herstellen.

2,5-Norbornadien (**E**): das zunächst gebildete Triborolan-derivat **5** zersetzt sich beim Erhitzen im Sinne einer retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung von Cyclopentadien und Bildung des 2,4,5-Tris(diisopropylamino)-2,4,5-triborabicyclo[1.1.1]pentans **6**, das im Prinzip das Skelett des 1,5-Dicarba-closo-pentaborans(5) enthält. Jedoch zeigt **6**



Ergebnisse und Diskussion

Ebenso werden die 1,2,3-Triborolanderivate **1**, **2** und **3** gebildet, wenn man vom Norbornen (**A**), 5-Methylen-2-norbornen (**B**) bzw. 5-Ethyliden-2-norbornen (**C**) ausgeht, wobei auch bei den beiden letzteren Edukten nur die endocyclische Doppelbindung reagiert. Bei der Umsetzung mit Allylbenzol (**D**) jedoch wird das in Position 4 mit dem Benzylrest substituierte Triborolan **4** isoliert. Wieder anders reagiert das

in den NMR-Spektren völlig andere Werte der chemischen Verschiebung als sie das nur mit H-Atomen substituierte 1,5-Dicarba-*closo*-pentaboran(5)⁹ aufweist (dessen Werte in Klammern angegeben sind): $\delta^{11}\text{B} = +20$ (−1.4); $\delta^1\text{H}$ (1,5-H) = 1.89 (4.65). Die trotz der Substitution mit Stickstoff an den B-Atomen beobachtete starke Verschiebung des ¹¹B-Wertes zu höherer Frequenz in **6** und gleichzeitig der in dieser Verbindung für die Methingruppen gefundene Wert bei deutlich höherem Feld im Vergleich zum Carboran legen nahe, **6** nicht als Carboran, sondern eher als klassisch gebundenen Bicyclus zu betrachten (vgl. Lit.⁶). Andererseits erwartet man für C₂BNR₂-Gruppierungen chemische Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ von etwa 44⁷, so daß man, auch unter Betrachtung der gespannten Struktur, noch B–B-Wechselwirkungen in **6** annehmen muß.

Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 1, 4 und 6

Röntgenstrukturanalysen wurden von **1**, **4** und **6** durchgeführt. Die Kristalldaten und die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die Atom- und Auslenkungsparameter in den Tabellen 2 bis 4. Die Abbildungen 1 bis 3 zeigen die Moleküle **1**, **4** und **6** sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Die Strukturparameter im Bereich der Isopropylgruppen sind infolge von Inversionsfehlordnung nicht sehr genau bestimmt. Messungen bei tiefen Temperaturen zeigen, daß diese Fehlordnungen nicht auf Schwingungen zurückzuführen sind. Im Bereich der Molekülkerne sind die Möglichkeiten von Fehlordnungen eingeschränkt, so daß hier übliche Auslenkungsparameter und Standardabweichungen erzielt werden.

Der B–B-Abstand im trigonal bipyramidalen **6** ist mit 196.5 ± 1 pm deutlich größer als die analogen Abstände

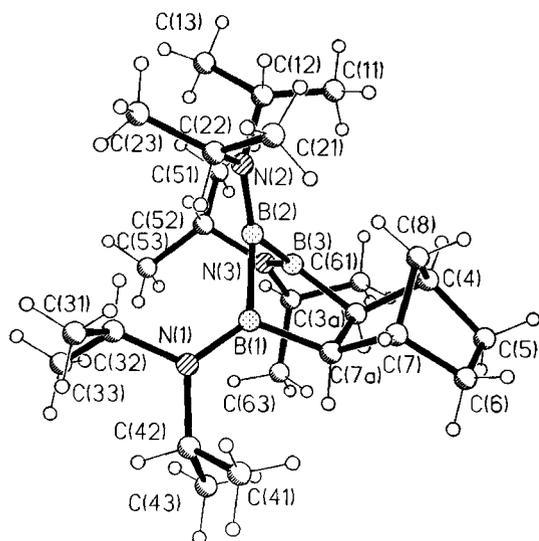


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)–B(2) 172.6(9), B(2)–B(3) 171.2(11), B(1)–C(7a) 161.4(8), B(3)–C(3a) 159.9(8), B–N (Mittel) 140.2(8), C(3a)–C(4) 154.6(7), C(5)–C(6) 154.3(10), C(3a)–C(7a) 159.8(10), B(1)–B(2)–B(3) 91.6(4), B(1)–C(7a)–C(7) 117.7(5), B(3)–C(3a)–C(4) 118.6(4), C(3a)–C(7a)–C(7) 102.1(4), C(3a)–C(4)–C(5) 108.6(4)

im *closo*-1,5-C₂B₃H₅, die durch Elektronenbeugung zu 185 pm bestimmt wurden⁸.

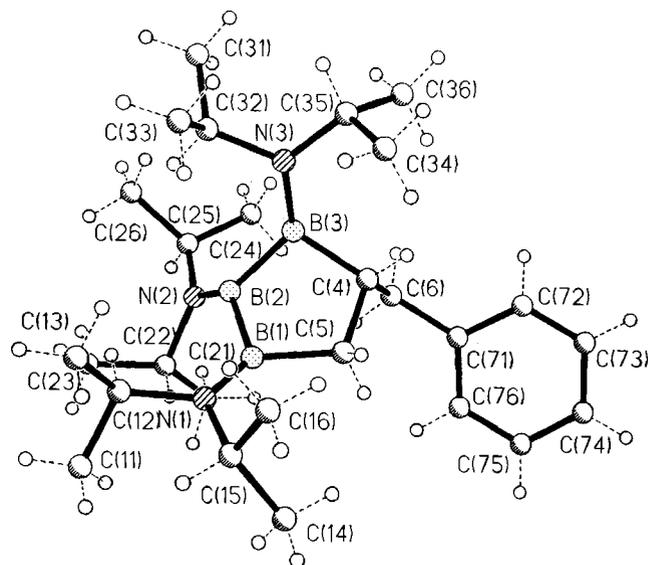


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall.

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: B(1)–B(2) 170.9(5), B(2)–B(3) 170.3(7), B(1)–C(5) 161.4(6), B(3)–C(4) 160.8(6), C(4)–C(5) 156.3(5), C(4)–C(6) 153.6(5), C(6)–C(7) 150.6(6), B–N (Mittel) 140.3(6), B(1)–B(2)–B(3) 92.8(3), B(1)–C(5)–C(4) 108.6(3), B(3)–C(4)–C(5) 101.5(3), B–B–N (Mittel) 131.1(3), C(4)–C(6)–C(7) 114.5(3)

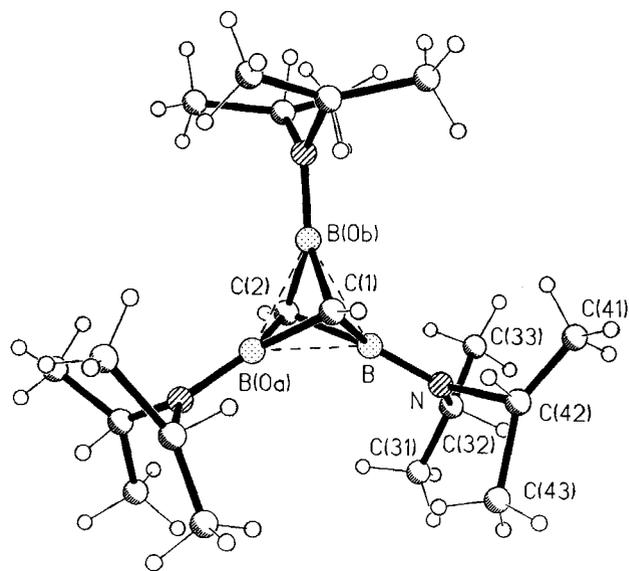


Abb. 3. Struktur von **6** im Kristall.

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C(1)–B 157.5(5), C(2)–B 157.5(9), B–B 196.5(8), B–N 137.9(6), B–C(1)–B 77.2(3), B–C(2)–B 77.2(6), C(1)–B–C(2) 87.8(4)

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter trockenem N₂ ausgeführt. – Analysen: Mikroanalytisches

1,2,3-Triborolane

Laboratorium Beller, Göttingen und Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Göttingen. — NMR (Standards): ¹H, ¹³C (TMS, int.), ¹¹B (Et₂O—BF₃, ext.), ¹⁵N (CH₃NO₂): Bruker AM 250. — MS: EI (70 eV), FI: Varian MAT CH 5. — Ausgangsverbindung: Cl₂BN(i-Pr)₂⁹.

Allgemeine Synthesevorschrift: Ein Gemisch von 0.45 mol des jeweiligen Norbornenderivates oder von Allylbenzol mit der äquimolaren Menge Cl₂BN(i-Pr)₂ (81.9 g), gelöst in 200 ml Hexan, wird innerhalb von 1 h zu 1 mol Na/K-Legierung (je mol 29.33 g K, 5.75 g Na) in 1 l Hexan getropft. Nach 1 d Rühren bei 25°C wird 1 d unter Rückfluß und fortgesetztem Rühren erhitzt. Nach Filtration über eine Glasfritte unter N₂-Druck wird das Hexan abdestilliert. — Ausbeuten bezogen auf Cl₂BN(i-Pr)₂. Für die Herstellung von **5** oder **6** wurde der Ansatz verdoppelt. Ausgangsverbindungen und Mengen (in g) für **1**: 2-Norbornen (A) (42.3), für **2**: 5-Methylen-2-norbornen (B) (47.8), für **3**: 5-Ethyliden-2-norbornen (C) (54.0), für **4**: Allylbenzol (D) (53.2), für **5**: 2,5-Norbornadien (E) (88.9).

Aufarbeitung: **1**: Der aus dem Filtrat verbleibende Rückstand wird 4 d bei 0°C gehalten, gebildete Kristalle abfiltriert, mit 40 ml Hexan bei -20°C gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Aceton werden 10.7 g (16.7%) farblose Kristalle von **1**, Schmp. 170°C, erhalten, die sich als geeignet für

Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung von **1**, **4** und **6**. Weitere Untersuchungen zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55443, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

Verbindung	1	4	6
Formel	C ₂₅ H ₅₂ B ₃ N ₃	C ₂₇ H ₅₂ B ₃ N ₃	C ₂₀ H ₄₄ B ₃ N ₃
Molmasse	427,1	451,1	359,0
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Hexagonal
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P6 ₃
Gitterkonstanten (pm, °)			
a =	1024,0(2)	948,1(2)	1033,3(1)
b =	1802,0(4)	1063,1(2)	
c =	3114,0(6)	1697,9(4)	1423,1(3)
α =		93,05(1)	
β =	97,57(3)	94,95(1)	
γ =		115,10(1)	
Zellvolumen (nm ³)	5,696(2)	1,5363(6)	1,3159(3)
Formeleinheiten Z	8	2	2
Dichte d _{calc} (Mg m ⁻³)	0,996	0,975	0,906
Absorptionskoeffizient μ _{Mo-Kα} (mm ⁻¹)	0,052	0,051	0,048
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), MoK _α , T = 20° C			
Profiloptimierte 2θ, ω Abtastungen			
Kristallgröße (mm ³)	0,5 * 0,5 * 0,5	0,5 * 0,5 * 0,8	0,3 * 0,3 * 0,6
Reflexe bis 2 θ _{max} ()	45	45	45
Gemessen	3807	7980	5049
Symmetrieunabhängig	3659	4009	1145
Mit F ₀ > p σ (F ₀) ; p	4	3	3
beobachtete Reflexe m	1901	2607	674
Verfeinerte Parameter n	280	298	82
Übereinstimmungsgüte			
[Σ w (F _o - F _c) ² / (m - n)]	2,04	1,86	1,63
R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	0,087	0,072	0,084
wR = R _w = [Σ w (F _o - F _c) ² / Σ w F _o ²] ^{1/2}	0,079	0,071	0,088
Wichtungsschema			
w ⁻¹ = [σ ² (F _o) + g F _o ²] ; g	0,0004	0,0004	0,001
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³)			
Max./Min.	0,2/-0,3	0,2/-0,3	0,2/-0,2
Programme : SHELXS-86, Göttingen 1986; SHELX-76, Cambridge 1976			
Autor : George M. Sheldrick			

eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen. — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 54.2 (h_{1/2} = 480 Hz). — ¹⁵N-NMR (CDCl₃): δ = -229 (1 N), -234 (2 N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 (dt, J_{8b} = 9.3 Hz, J_{4,7} = 1.7 Hz, J_{3a,7a} = 1.4 Hz, 1H, 8a-H); 1.06, 1.08 (2 d, J = 6.7 Hz, je 2 CH₃); 1.12, 1.14 (2 d, je J = 6.7 Hz, je 2 CH₃); 1.2 (m, 2H, 5a,6a-H); 1.25, 1.34 (2 d, je J = 7.0 Hz, je 2 CH₃); 1.5 (m, 2H, 5b,6b-H); 1.59 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, 3a,7a-H); 2.10 (dt, J_{H,8} = 1.7 Hz, J_{H,5b,6b} = 4.0 Hz, 2H, 4,7-H); 2.23 (dt, ²J_{8a} = 9.3 Hz, ³J_{4,7} = 1.7 Hz, ⁴J_{8b,5a} ≈ 1.7 Hz, 1H, 8b-H); 3.28 (sept, J = 7.0 Hz, 2 CH); 3.50 (sept, J = 6.7 Hz, 2 CH); 3.56 (sept, J = 6.7 Hz, 2 CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.2, 23.0, 23.2, 24.2, 25.1, 25.9 (je 2 CH₃); 34.0 (C-5,6); 37.7 (C-8); 41.0 (C-4,7); 43.9 (br., C-3a,7a); 44.8, 53.2, 57.3 (je 2 CH-iPr). — MS (FI): m/z (%) = 427(100) [M⁺].

C₂₅H₅₂B₃N₃ (427.14) Ber. C 70.25 H 12.17 B 7.72 N 9.83
Gef. C 68.54^{a)} H 11.91 B 7.71 N 9.92

^{a)} Schlechter Wert wegen Bildung von Borcarbid.

2: Der Rückstand des Filtrates ergibt nach Destillation im 3-Kugellohr bei 170°C/0.002 mbar (Luftbadtemp.) ca. 15 g eines Kristallbreis, aus dem durch Umkristallisieren aus Hexan 5.0 g (7,5%) farbloses Pulver, Schmp. 135–156°C, erhalten wird, das ca. 5% polymere Verunreinigungen enthält. — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 54.5 (m), Schultern bei 44 und 62. — ¹⁵N-NMR (CDCl₃): δ = -228.7, -231.9, -232.7 (1:1:1). — ¹H-NMR (CDCl₃) (durch Korrelationspektren ermittelte weitere Kopplungen sind mit * gekennzeichnet): δ = 1.07 (d, J = 6.6 Hz), 1.09 (d, J = 6.8 Hz), 1.12 (d, J = 7.0 Hz) und 1.14 (d, J = 6.7 Hz), je 2 CH₃; 1.20 (1H, 8a-H); 1.26, 1.30 (2 d, beide J = 7.0 Hz, je 1 CH₃); 1.32, 1.33 (2 d,

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) von **1**

	x	y	z	U(eq) [*]
B(1)	2822(7)	4140(3)	6140(2)	41(3)
B(2)	2197(7)	3368(3)	6370(2)	44(3)
B(3)	760(8)	3822(4)	6426(2)	48(3)
N(1)	3144(5)	4230(2)	5721(2)	48(2)
N(2)	2827(5)	2720(2)	6545(1)	49(2)
N(3)	-500(5)	3643(2)	6221(1)	47(2)
C(3A)	1182(6)	4610(3)	6636(2)	46(2)
C(4)	1622(7)	4654(3)	7129(2)	54(3)
C(5)	1813(7)	5472(3)	7258(2)	64(3)
C(6)	3093(7)	5683(3)	7075(2)	72(3)
C(7)	3477(6)	4960(3)	6864(2)	56(2)
C(7A)	2511(6)	4822(3)	6447(2)	45(2)
C(8)	3045(7)	4395(3)	7175(2)	59(3)
C(11)	1714(9)	2462(4)	7190(3)	116(4)
C(12)	2218(9)	2180(4)	6818(2)	91(4)
C(13)	1539(7)	1548(3)	6584(2)	90(3)
C(21)	5201(8)	2734(4)	6863(3)	107(4)
C(22)	4224(8)	2558(4)	6497(2)	75(3)
C(23)	4446(7)	1888(3)	6241(2)	84(3)
C(31)	4693(8)	3451(4)	5365(2)	91(4)
C(32)	3272(7)	3578(3)	5444(2)	58(3)
C(33)	2362(8)	3596(4)	5017(2)	91(3)
C(41)	4516(7)	5379(4)	5774(2)	87(3)
C(42)	3401(8)	4950(3)	5514(2)	67(3)
C(43)	2165(8)	5407(4)	5402(2)	90(4)
C(51)	-1730(7)	2449(3)	6187(2)	83(3)
C(52)	-769(6)	2934(3)	5984(2)	57(3)
C(53)	-1170(7)	3035(4)	5504(2)	82(3)
C(61)	-2017(7)	4343(3)	6640(2)	77(3)
C(62)	-1673(6)	4134(3)	6197(2)	54(2)
C(63)	-1558(7)	4810(3)	5903(2)	74(3)

* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

beide $J = 6.8$ Hz, je 1 CH₃); 1.71 (dd, $^3J_{7a,3a} = 9.4$ Hz, $^4J_{7a,8a} = 1.3$ Hz, 1 H, 7a-H); 1.73 (dd, $^3J_{3a,7a} = 9.4$ Hz, $^4J_{3a,8a} = 1.3$ Hz, 1 H, 3a-H); 1.92 [dm, $^3J_{6a,7} = 16.6$ (7.8*) Hz, 6a-H]; 2.23 (7-H) und 2.26 (6b-H), zus. 2 H; 2.34 [dm, $J_{8b,8a} = 9.5$ (2.4*) Hz, 1 H, 8b-H]; 2.58 (m, Koppl. mit 8a, 8b, 7, 9, 1 H, 4-H); 3.29, 3.29 (beide sept, $J = 7.0$ Hz, 2 CH-iPr); 3.52 (sept, $J = 6.7$ Hz, CH-iPr); 3.53, 3.56 (beide sept, $J = 6.8$ Hz, 2 CH-iPr); 3.57 (sept, $J = 6.7$ Hz, CH-iPr); 4.43 (dm, 9a-H, 1 H); 4.69 (dm, 9b-H, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 22.2$ (2 CH₃); 22.9 (CH₃); 23.0 (2 CH₃); 23.2 (CH₃); 24.1 (CH₃); 24.2 (CH₃); 25.1 (2 CH₃); 25.8 (CH₃); 25.9 (CH₃); 38.2 (C-8); 41.4 (C-6,7); 42.3, 42.8 (beide br., C-7a und C-3a); 44.8 (C-10a); 44.9 (C-10b); 50.5 (C-4); 52.9 (C-10e); 53.7 (C-10f); 57.4 (C-10c, C-10d); 97.9 (C-9); 160.9 (C-5, iPr). — MS (FI): m/z (%) = 439 (100) [M⁺].

C₂₆H₅₂B₃N₃ (439.15) Ber. C 71.11 H 11.93 B 7.39 N 9.57
Gef. C 67.59^{a)} H 11.76 B 7.28 N 9.63

^{a)} Schlechter Wert wegen Bildung von Borcarbid.

3: Aufarbeitung analog zu 2. Die Destillation im 3-Kugelrohr ergibt bei 201°C/0.001 mbar (Luftbadtemp.) einen Kristallbrei, der nach Umkristallisieren aus Hexan 11 g (2.5%) farbl. 3, Schmp. 157°C, liefert. Die Substanz enthält noch ca. 10% Verunreinigungen. Die Verunreinigungen stören die Kopplungsmuster in den NMR-Spektren. Bei einigen ^{13}C -Werten, die mit * gekennzeichnet sind, ist deshalb die Zuordnung nicht voll gesichert. — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 54$ (Schulter bei 63). — $^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -229.0$,

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 4

	x	y	z	U(eq)*
B(1)	4067(4)	4939(4)	2823(3)	45(2)
B(2)	3147(4)	3917(4)	1954(3)	46(2)
B(3)	3025(4)	2438(4)	2346(3)	48(2)
N(1)	5476(3)	6152(3)	2959(2)	44(1)
N(2)	2350(3)	4164(3)	1290(2)	58(2)
N(3)	3837(3)	1623(3)	2194(2)	50(1)
C(4)	2199(4)	2471(4)	3130(2)	50(2)
C(5)	3211(4)	4004(4)	3508(2)	58(2)
C(6)	463(4)	2177(4)	2965(2)	57(2)
C(11)	6385(5)	8293(4)	2231(3)	88(2)
C(12)	6284(4)	6829(4)	2288(2)	55(2)
C(13)	7892(4)	6850(5)	2288(3)	85(3)
C(14)	5293(6)	7242(5)	4257(3)	99(3)
C(15)	6331(5)	6861(4)	3755(2)	66(2)
C(16)	7081(5)	6036(5)	4178(3)	98(3)
C(21)	790(6)	5531(5)	1417(3)	103(3)
C(22)	2291(5)	5556(5)	1255(3)	89(3)
C(23)	3002(6)	6310(5)	567(3)	103(3)
C(24)	177(7)	1859(5)	805(3)	110(3)
C(25)	1437(6)	3152(6)	611(3)	96(3)
C(26)	2392(7)	2939(7)	14(3)	122(4)
C(31)	4325(7)	718(5)	919(3)	114(4)
C(32)	4847(5)	1928(4)	1557(3)	68(2)
C(33)	6562(5)	2423(6)	1861(3)	110(3)
C(34)	4708(5)	1002(4)	3496(3)	80(3)
C(35)	3843(5)	491(4)	2664(3)	63(2)
C(36)	2208(5)	-654(4)	2666(3)	93(3)
C(71)	-328(4)	2161(4)	3699(2)	55(2)
C(72)	-710(4)	1049(5)	4154(3)	70(2)
C(73)	-1400(5)	1008(6)	4839(3)	86(3)
C(74)	-1716(5)	2098(7)	5089(3)	87(3)
C(75)	-1360(5)	3210(6)	4651(3)	83(3)
C(76)	-669(4)	3243(5)	3967(3)	71(2)

* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

—232.2, -233.1 (1:1:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.05$ –1.30 (12 d, 36 H, 12 CH₃); 1.17, 2.33 (2 m, 2 H, 8a,8b-H); 1.50 (d, 3 H, C-10, CH₃); 1.70 (m, 2 H, 3a-, 7a-H); 1.84 (m) und 2.15 (dm, 2 H, 6-H); 2.26 (dm, 1 H, 7-H); 2.49 (m, 1 H, 4-H); 3.28, 3.52, 3.56 (alle sept, 6 H, CH-iPr); 5.09 (dq, 1 H, 9-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 13.9$ (C-10); 22.24–25.92 (12 Signale, CH₃-iPr); 38.3* (C-8); 39.8* (C-6); 41.1* (C-7); 42.6* (br., C-7a); 42.9 (br., C-3a); 44.8, 44.9, 57.4 (6 CH-iPr); 49.8* (C-4); 107.2 (C-9); 151.6 (C-5). — MS (FI): m/z (%) = 453(100) [M⁺].

C₂₇H₅₄B₃N₃ (453.18) Ber. B 7.16 Gef. B 7.11

4: Aufarbeitung wie für 2 beschrieben. Man erhält bei der Kugelrohrdestillation bei 162°C/0.0001 mbar (Luftbadtemp.) einen Kristallbrei, aus dem durch Umkristallisieren aus Aceton 8 g (4%) farbloses 4, Schmp. 186°C, erhalten werden. Die Kristalle erwiesen sich als geeignet für die Röntgenstrukturanalyse. — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 53$ ($h_{1/2} = 536$ Hz). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (dd, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H, 5a-H); 1.05–1.25 (6 d, 12 CH₃); 1.41 (dd, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz, 1 H, 5b-H); 1.82 (m, 4-H); 2.55 (B von ABX' $^2J = 13.7$ Hz, $^3J = 11.5$ Hz, 1 H, 6b-H); 2.76 (A von ABX' $^2J = 13.7$ Hz, $^3J = 3.9$ Hz, 1 H, 6a-H); 3.24, 3.46, 3.49, 3.59, 3.63, 3.69 (alles sept, CH-iPr); 7.11 (m, 10-H, 1 H); 7.20 (m, 8-H, 2 H); 7.23 (m, 9-H, 2 H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.0, 22.9, 23.3, 23.8, 24.0, 24.4, 24.5, 24.9, 25.0, 25.1$ (12 CH₃); 26.6 (br., C-5); 32.2 (br., C-4); 41.6 (C-6); 44.8, 46.1, 52.1 (br.), 54.1 (br.), 54.9 (br.), 57.2 (6 CH-iPr); 124.9 (C-10); 127.8 (C-9); 129.1 (C-8); 144.5 (C-7). — MS (FI): m/z (%) = 451 (100) [M⁺].

C₂₇H₅₂B₃N₃ (451.16) Ber. C 71.88 H 11.62 B 7.19 N 9.31
Gef. C 72.03 H 11.70 B 7.09 N 9.31

5: Grünliches Pulver. Die Aufarbeitung entspricht jener von 1, jedoch wird der aus dem Filtrat verbleibende Rückstand drei Monate bei -20°C gehalten. Die dabei anfallenden, sehr kleinen Kristalle werden so abfiltriert, daß sich die gesamte Filtrationsapparatur permanent in einem Kältebad bei 0 bis -10°C befindet. Anschließend wäscht man mit 100 ml kaltem Hexan und trocknet im Hochvakuum. Die Ausbeute von 14.3 g (11.1%) ist jedoch stark von der Menge der Waschflüssigkeit und deren Temperatur abhängig; Schmp. 130°C (Zers.). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 54, 62$ (2:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.31$ (liegt an der Basis des CH₃-Signals, 3a-H, 7a-H, 2 H); 0.95 (dm, $^2J_{8a} = 8.1$ Hz, 8b-H, 1 H); 2.09 (dm, $^2J_{8a} = 8.1$ Hz, 8a-H, 1 H); 2.73 (m, $^3J_{5,6} = 1.7$ Hz, weitere Koppl. mit 8a,8b-H, 4,7-H, 2 H); 6.05 t, $^3J_{4,7} = 1.7$ Hz, 5,6-H, 2 H); 3.32, 3.55, 3.59 (alles sept, CH-iPr); 1.08, 1.11, 1.29 (alles d, CH₃-iPr). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 22.2, 23.0$ (2 ×), 24.0, 25.1, 25.9 (12 CH₃);

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 6

	x	y	z	U(eq)*
C(1)	6667	3333	613	104(5)
C(2)	6667	3333	2148(8)	97(5)
B	5589(7)	2216(7)	1381(4)	91(3)
N	4264(5)	873(6)	1374(12)	136(3)
C(31)	3923(19)	-808(17)	2663(15)	290(15)
C(32)	3565(11)	104(12)	2093(13)	170(6)
C(33)	2626(21)	520(28)	2700(15)	292(17)
C(41)	2464(16)	606(19)	149(19)	285(11)
C(42)	3506(17)	209(19)	336(14)	233(11)
C(43)	4151(15)	-858(14)	172(16)	236(9)

* U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

1,2,3-Triborolane

38.3 (br., C-3a,7a); 45.0 (CH-iPr); 45.5 (C-8); 46.8 (C-4,7); 53.2, 57.6 (beide CH-iPr); 136.7 (C-5,6). — MS (EI): m/z (%) = 425 (24) [M^+], 43 (100); (FI): 425(100) [5^+] und 359 (8) [6^+].

$C_{25}H_{30}B_3N_3$ (425.13) Ber. C 70.63 H 11.85 B 7.63 N 9.89
Gef. C 69.42 H 12.13 B 7.77 N 9.84

6: Aufarbeitung analog **2**. Nach einer Destillation über eine Mikrodestille kristallisiert aus der zwischen 55 und 101°C/0.1 mbar übergangenen Fraktion ein Feststoff, der nach Umkristallisieren aus Aceton 2.5 g (2.0%) farblose Kristalle, Schmp. 155°C, ergibt. — ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20$ ($h_{1/2} = 340$ Hz). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.07$ (d, $J = 6.7$ Hz, 36H); 1.89 (s, 2H); 3.33 (sept, $J = 6.8$ Hz, 6H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 23.91$ (12 CH_3); 49.7 (br., C-1,3); 49.86 (6 CH). — MS (EI): m/z (%) = 359 (26) [M^+], 344 (100) [$M - CH_3^+$]. Hochauflösung: [M^+] ber. 359.381437, gef. 359.382073; [$M - CH_3^+$] ber. 344.357962, gef. 344.359414.

$C_{20}H_{44}B_3N_3$ (359.02) Ber. C 66.91 H 12.35 B 9.03 N 11.70
Gef. C 65.56 H 12.28 B 8.73 N 11.27

CAS-Registry-Nummern

1: 135709-53-4 / **2:** 135709-54-5 / **3:** 135709-55-6 / **4:** 135709-56-7 / **5:** 135709-57-8 / **6:** 135709-58-9 / **A:** 498-66-8 / **B:** 694-91-7 / **C:** 28304-67-8 / **D:** 300-57-2 / **E:** 121-46-0 / $Cl_2BN(iPr)_2$: 44873-49-6

¹⁾ *Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, New Suppl. Ser., Boron Compounds 2*, Berlin-Heidelberg-New York 1974.

²⁾ G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 975.

³⁾ A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **123** (1990) 293.

⁴⁾ R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 420, und die dort zitierte Literatur.

⁵⁾ T. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1686.

⁶⁾ C.-C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4158.

⁷⁾ N. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978.

⁸⁾ R. A. Beaudet, R. L. Poynter, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2166.

⁹⁾ K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **96** (1963) 2653.

[222/91]