

# 1,1-Hydroborierung von Alkinen mit 6-Aza-*nido*-decaboranen<sup>[1]</sup>

Franc Meyer, Martin U. Schmidt und Peter Paetzold\*

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

Received April 25, 1995

**Key Words:** 6-Aza-*nido*-decaborane / 9-(1-Alkenyl)-6-phenyl-6-aza-*nido*-decaborane / 1,1-Hydroboration of alkynes

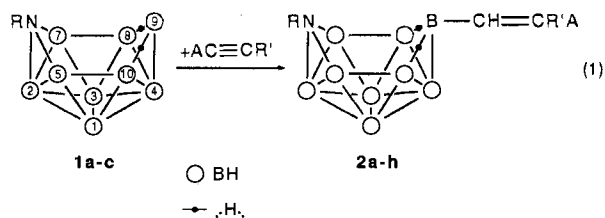
## 1,1-Hydroboration of Alkynes with 6-Aza-*nido*-decaboranes<sup>[1]</sup>

Alkynes  $AC\equiv CR'$  ( $R' = \text{Me, Bu, } t\text{Bu, SiMe}_3$ ), that contain a mobile group A, like H or  $\text{SiMe}_3$ , undergo hydroboration by 6-aza-*nido*-decaboranes  $\text{RNB}_9\text{H}_{11}$  (**1a–c**,  $R = \text{H, Ph, PhCH}_2$ ) and 1,2-migration of the group A, to give the corresponding 9-(1-alkenyl)-6-aza-*nido*-decaboranes  $\text{RNB}_9\text{H}_{10}(\text{CH}=\text{CR}'\text{A})$  (**2a–h**). Ethenes  $\text{AHC}=\text{CH}_2$  ( $A = \text{SiMe}_3, \text{SnBu}_3$ ) are hydroborated by **1a, b** as well to form products of the type

$\text{RNB}_9\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{A})$  (**3a–c**). The alkyne  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  undergoes a hydroboration with **1b** twice; the formation of  $(\text{PhNB}_9\text{H}_{10})_2\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$  (**4**) proceeds by a 1,1- and a 1,2-hydroboration step, apparently. The crystal structure analysis of  $(\text{PhCH}_2)\text{NB}_9\text{H}_{10}[\text{CH}=\text{CMe}(\text{SiMe}_3)]$  (**2e**; space group  $P\bar{1}$ ) reveals a (*Z*) configuration of the ethene moiety.

## Ergebnisse

Die Alkine  $\text{HC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$  und  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CR}'$  ( $R' = \text{Me, Bu, SiMe}_3$ ) addieren sich gemäß Gl. (1) an die 6-Aza-*nido*-decaborane  $\text{RNB}_9\text{H}_{11}$  (**1a–c**;  $R = \text{H, Ph, PhCH}_2$ ). Das hierbei eingesetzte  $\text{PhNB}_9\text{H}_{11}$  (**1b**) ist auf demselben Wege zugänglich wie  $(\text{PhCH}_2)\text{NB}_9\text{H}_{11}$  (**1c**)<sup>[2]</sup>, nämlich durch thermische Dehydrierung von *arachno*- $\text{B}_9\text{H}_{13}(\text{NH}_2\text{Ph})$ <sup>[3]</sup>.



	R		R	R'	A
<b>1a</b>	H	<b>2a</b>	H	<i>t</i> Bu	H
<b>b</b>	Ph	<b>b</b>	Ph	<i>t</i> Bu	H
<b>c</b>	PhCH <sub>2</sub>	<b>d</b>	H	Me	SiMe <sub>3</sub>
		<b>e</b>	Ph	Me	SiMe <sub>3</sub>
		<b>e</b>	PhCH <sub>2</sub>	Me	SiMe <sub>3</sub>
		<b>f</b>	Ph	Bu	SiMe <sub>3</sub>
		<b>g</b>	H	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>
		<b>h</b>	Ph	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>

Die Konstitution der Produkte **1b** und **2a–h** ergibt sich aus den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -,  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 1, 2). Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale folgt im Clusterbereich der bei  $\text{HNB}_9\text{H}_{11}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{HNB}_9\text{H}_{10}(\text{N}_3)$ <sup>[5]</sup> und  $\text{RNB}_9\text{H}_{11}$ <sup>[2]</sup> ( $R = \text{Bu, } t\text{Bu, } t\text{BuCH}_2, \text{PhCH}_2$ ) getroffen und stützt sich weiterhin auf  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -2D-COSY- und  $^1\text{H}/^{11}\text{B}$ -2D-HMOC-NMR-Spektren, die wir für **2a, e, h** vermessen haben. Insbesondere ergibt sich dabei, daß die beiden brückenständigen H-Atome nach wie vor die Atome B8 und B9 sowie B9 und B10 verknüpfen; im Falle von **2a** gibt sich die Position der beiden  $\mu$ -H-Atome auch durch Kopplung mit dem  $\alpha$ -olefinischen Pro-

ton zu erkennen, wie aus Doppelresonanzexperimenten erhellt. Die Alkenyl-Seitengruppe ist an das B9-Atom geknüpft, dessen nicht- $^1\text{H}$ -entkoppeltes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal als einziges keine Dublett-Struktur aufweist. Bei der Seitengruppe selbst gilt es, die Konstitution  $-\text{CH}=\text{CR}'\text{A}$  (**A**) von  $-\text{CA}=\text{CHR}'$  (**B**) und  $-\text{CR}'=\text{CHA}$  (**C**) zu unterscheiden. Im Falle von **2a, b** scheidet Typ **C** aus, weil das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für das olefinische  $\beta$ -C-Atom Dublett-Struktur hat. Die Singulett-Struktur dieser Signale im Falle **2c, d, e, h** ist weder mit Konstitution **B** noch **C** verträglich. Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2c–e** beobachtete Allyl-Kopplung läßt sich mit Typ **B** nicht vereinbaren. Weiterhin weist der große Wert  $^3J = 18 \text{ Hz}$  für die Kopplung der olefinischen Protonen von **2a, b** auf eine *trans*-Stellung hin, die sich auch aus NOE-Differenzspektren bezüglich der drei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Gruppe  $-\text{CH}=\text{CH}t\text{Bu}$  von **2a** ableiten läßt. Für keine der Alkenyl-Gruppen von **2a–h** finden sich Hinweise auf das Vorliegen (*Z*)/(*E*)-Isomerer in den NMR-Spektren. Verallgemeinert man all diese Beobachtungen an der Alkenyl-Gruppe, dann muß man die Reaktion (1) als eine sterisch einheitliche 1,1-Hydroborierung des einen C-Atoms des Alkins  $\text{AC}\equiv\text{CR}'$  auffassen, die unter 1,2-Wanderung der beweglichen Gruppe A ( $\text{H, SiMe}_3$ ) in die *cis*-Position zum Rest  $\text{RNB}_9\text{H}_{10}$  verläuft.

Im Falle der Bildung von **2e** wird diese Auffassung durch die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse belegt (Abb. 1). Die trikline Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige, aber sehr ähnlich gebaute Moleküle **2e** und **2e\***, und die Struktur beider Moleküle entspricht im *nido*- $\text{NB}_9$ -Bereich ganz der von *nido*- $\text{HNB}_9\text{H}_{10}(\text{N}_3)$ <sup>[5]</sup>. Wie für *nido*-Decaboran-Gerüste bekannt<sup>[5–7]</sup>, sind auch bei **2e** und **2e\*** die sich in der offenen Sechseckfläche gegenüber liegenden Bindungsabstände B5–B10 und B7–B8 auffallend lang. Die Torsionswinkel B9–C91–C92–C93 von  $-177.2(4)$  bzw.  $-178.6(4)^\circ$  machen deutlich, daß die Silyl-

Tab. 1.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $^1J(\text{BH})$  [Hz] von **2a–h**, **3a–c**, **4**<sup>[a]</sup>

		B1/3	B2	B4	B5/7	B8/10	B9
<b>1b</b>	$\delta$	-1.2	-27.1	-27.1	14.4	-12.9	14.9
	$J$	147	171	171	165	159	171
<b>2a</b>	$\delta$	-3.9	-33.5	-21.9	11.9	-19.0	28.2
	$J$	147	171	175	147	134	/
<b>2b</b>	$\delta$	-4.2	-28.0	-21.9	14.4	-18.2	28.1
	$J$	147	171	152	152	153	/
<b>2c</b>	$\delta$	-2.9	-33.2	-23.4	12.1	-15.6	25.5
	$J$	146	183	147	159	146	/
<b>2d</b>	$\delta$	-2.9	-27.5	-23.3	14.7	-14.9	25.8
	$J$	134	171	153	147	159	/
<b>2e</b>	$\delta$	-2.1	-29.3	-24.2	14.1	-15.0	25.6
	$J$	146	177	153	159	153	/
<b>2f</b>	$\delta$	-2.9	-27.4	-23.2	14.7	-14.9	26.2
	$J$	147	153	152	134	159	/
<b>2g</b>	$\delta$	-2.9	-32.6	-23.1	12.2	-15.6	25.4
	$J$	146	171	146	159	146	/
<b>2h</b>	$\delta$	-2.8	-26.9	-23.1	14.7	-14.7	25.8
	$J$	134	134	146	134	134	/
<b>3a</b>	$\delta$	-2.9	-34.2	-23.8	12.0	-16.7	32.7
	$J$	134	171	159	159	147	/
<b>3b</b>	$\delta$	-3.2	-28.5	-23.8	14.5	-16.0	32.9
	$J$	146	159	146	146	146	/
<b>3c</b>	$\delta$	-2.9	-34.1	-23.9	12.0	-16.8	32.6
	$J$	134	159	147	132	147	/
<b>4</b>	$\delta$	-3.8	-28.3	-23.5	14.7	<sup>[b]</sup>	33.0
	$J$	146	<sup>[c]</sup>	153	<sup>[c]</sup>	<sup>[c]</sup>	/

<sup>[a]</sup> 164.364 MHz; in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; Standard:  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ . – <sup>[b]</sup> B8 und B10 nicht äquivalent:  $\delta = 16.3, 16.9$ . – <sup>[c]</sup> Kopplung nicht genügend aufgelöst.

und die Boranyl-Gruppe die Doppelbindung des Propen-Molekülteils *cis*-ständig koordinieren.

Nicht nur Alkine, auch gewisse Alkene lassen sich durch **1a** oder **1b** hydroborieren. Wir haben die Alkene ( $\text{Me}_3\text{Si}$ -

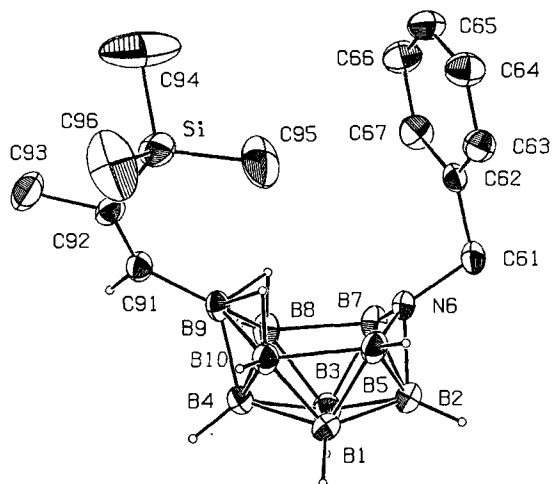
$\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $(\text{Bu}_3\text{Sn})\text{CH}=\text{CH}_2$  eingesetzt [Gl. (2)]. Die Konstitution der Produkte **3a–c** geht aus den NMR-Spektren hervor (Tab. 1, 2), die sich für den Clusterbereich nicht wesentlich von den Spektren der Produkte **2a–h** unterscheiden. Für **3a** geht die Zuordnung der Cluster-NMR-Signale auch aus entsprechenden 2D-NMR-Spektren (s.o.) hervor. Für die Konstitution der Seitengruppe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{A}$  sprechen zwei Multipletts höherer Ordnung für je zwei H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie das Triplet für die  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe wegen des nachbarständigen B-Atoms stark verbreitert und nur bei **3a** als breites Signal aufgelöst ist. Die Konstitution der Produkte gibt nicht darüber Auskunft, ob eine 1,1-Hydroborierung in der erwarteten Art stattgefunden hat.

Setzt man **1b** mit  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  im Verhältnis 2:1 um, so wird das Alkin zweifach hydroboriert. Aus den NMR-Spektren (Tab. 1, 2) läßt sich ableiten, daß die beiden  $\text{PhNB}_9\text{H}_{10}$ -Gruppen im Produkt **4** an dasselbe C-Atom gebunden und einander symmetrisch äquivalent sind. Obwohl durch die Atome N, B2, B4 und B9 jeder dieser beiden Gruppen keine Spiegelebene mehr verläuft, bleiben die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der Paare B1/3, B5/7 und B8/10 un-aufgespalten. Nur in den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen der diastereotopen H-Atome in 8–9- und 9–10-Verbrückung macht sich eine Aufspaltung bemerkbar. Vermutlich addiert sich das erste Molekül **1a** an das Alkin in einem 1,1-Hydroborierungs-Schritt unter Verschiebung der Silyl-Gruppe zu (*Z*)- $(\text{PhNB}_9\text{H}_{10})\text{CH}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)$  (Typ **2**). Der zweite Hydroborierungs-Schritt muß dann aber eine regioselektive 1,2-Hydroborierung sein.

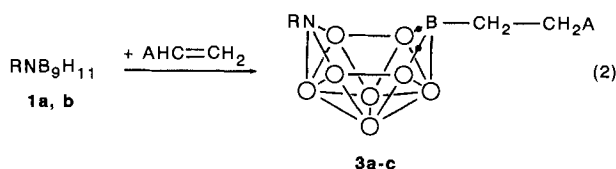
Tab. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta$  von **2a–h**, **3a–c**, **4**<sup>[a]</sup>

$\delta(^1\text{H})$	H1/3	H2	H4	H5/7	H8/10	$\mu$ -H	R	BCH	R'	A	$\delta(^{13}\text{C})$	BCC <sup>[b]</sup>	BCC <sup>[c]</sup>	R <sup>[d]</sup>
<b>1b</b> <sup>[f]</sup>	3.42	1.70	1.74	4.10	2.54	-3.14	6.70-6.93	/	/	/				
<b>2a</b>	3.30	1.09	2.22	3.76	2.22	-2.30	4.90	5.94 <sup>[g]</sup>	0.89	6.46 <sup>[g]</sup>	<b>2a</b>	161.0	34.5	28.8 /
<b>b</b>	3.41	1.79	2.29	4.20	2.43	-1.71	6.73-6.89	6.60 <sup>[g]</sup>	0.94	6.05	<b>b</b>	118	161.9	35.1 28.8 /
<b>c</b>	3.37	1.07	2.13	3.82	2.36	-2.14	4.98	6.58 <sup>[h]</sup>	1.76 <sup>[h]</sup>	-0.12	<b>c</b>	136	154.2	28.6 -0.2
<b>d</b>	3.50	1.80	2.21	4.32	2.54	-1.54	6.89-7.02	6.69 <sup>[h]</sup>	1.80 <sup>[h]</sup>	-0.10	<b>d</b>	136	154.3	28.3 0.0
<b>e</b>	3.52	1.45	2.11	4.14	2.39	-1.88	6.93-7.15 <sup>[i]</sup>	6.67 <sup>[h]</sup>	1.73 <sup>[h]</sup>	-0.25	<b>e</b>	138	155.7	29.0 -0.2
<b>f</b>	3.51	1.79	2.24	4.34	2.56	-1.48	6.89-7.04	6.73	<sup>[i]</sup>	-0.05				
<b>g</b>	3.35	1.08	2.18	3.81	2.35	-2.10	5.02	7.61	0.10	-0.03				
<b>h</b>	3.52	1.79	2.29	4.34	2.56	-1.47	6.89-7.05	7.70	0.12	-0.02	<b>h</b>	153	164.4	2.3 -0.1
<b>3a</b>	3.35	1.09	1.97	3.80	2.24	-2.80	4.99	0.63 <sup>[k]</sup>	1.09 <sup>[k]</sup>	-0.06	<b>3a</b>	11	15.7	/ -1.7
<b>b</b>	3.47	1.79	2.03	4.23	2.44	-2.25	6.81-6.93	0.71 <sup>[k]</sup>	1.23 <sup>[k]</sup>	-0.04	<b>b</b>	11	16.0	/ -1.9
<b>c</b>	3.37	1.0 <sup>[l]</sup>	2.01	3.80	2.29	-2.25	5.00	1.06 <sup>[m]</sup>	1.45 <sup>[m]</sup>	<sup>[n]</sup>				
<b>4</b>	3.63	2.05	2.14	4.54	2.70	<sup>[c]</sup>	7.08-7.40	2.66 <sup>[p]</sup>	1.68 <sup>[q]</sup>	0.08	<b>4</b>		23.0	/ -1.0

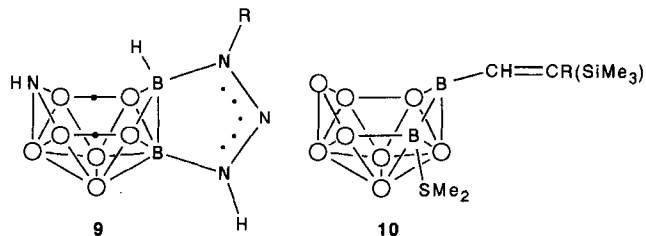
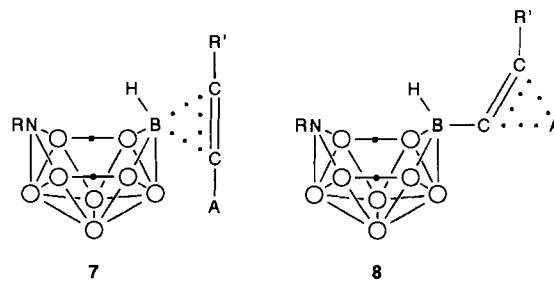
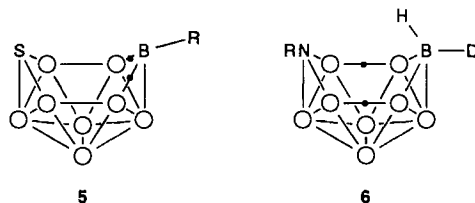
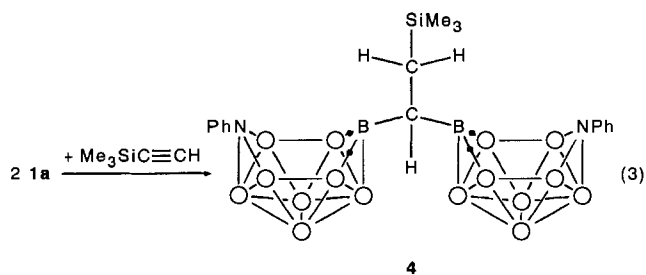
<sup>[a]</sup>  $\delta(^1\text{H})$  bei 499.843 MHz,  $\delta(^{13}\text{C})$  bei 67.88 MHz (Produkt **4** bei 125.697 MHz); in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; Standard: TMS; die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von Ph (**2b, d–f, h, 3b, 4**) finden sich bei  $\delta = 123.5–124.0$  (d, *o*-C), 148.5–148.7 (s, NC), 135.3 (s,  $\text{CH}_2\text{C}$ , **2e**) und sind im übrigen vom Signal des Lösungsmittels verdeckt. – <sup>[b]</sup> Breite Signale, nicht aufgelöst im Falle von **2a** und **4**. – <sup>[c]</sup> 2 d (**2a, b**), 4 s (**2c–e, h**), 3 t (**3a, b, 4**). – <sup>[d]</sup> 2 s/q (**2a, b**), 4 q (**2c–e, h**). – <sup>[e]</sup> 7 q. – <sup>[f]</sup> Zusätzlich:  $\delta(^1\text{H}) = 3.86$  (H9). – <sup>[g]</sup> d,  $^3J = 18$  Hz; im Falle von  $\delta = 5.94$  (**2a**): d/t,  $^3J = 18/2.1$  Hz. – <sup>[h]</sup> q bzw. d,  $^4J = 1.8$  (**2c**), 1.5 Hz (**2d, e**). – <sup>[i]</sup> Zusätzlich:  $\delta = 4.09$  (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ). – <sup>[j]</sup>  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.21–1.36 (4H), 2.15 (t/d,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H). – <sup>[k]</sup> Je ein  $m_c$ , 2H; Zuordnung BCH bzw. R' willkürlich. – <sup>[l]</sup> Signal überlagert von Signalen des Bu-Rests. – <sup>[m]</sup> t,  $^3J = 9.0$  Hz. – <sup>[n]</sup>  $\delta = 0.94$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 1.36, 1.55 (2  $m_c$ , je 2H), 0.92 ( $m_c$ , 2H). – <sup>[o]</sup>  $\mu$ -H(8–9) und  $\mu$ -H(9–10) nicht äquivalent:  $\delta = 1.37, 1.39$ . – <sup>[p]</sup>  $m_c$ . – <sup>[q]</sup> d,  $J = 6.7$  Hz.

Abb. 1. Struktur von **2e** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)<sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] für **2e** und das kristallographisch unabhängige **2e\***: B1–B2 173.8(5)/173.6(5), B1–B3 181.6(5)/181.4(5), B1–B4 179.4(5)/179.2(5), B1–B5 173.7(5)/173.4(5), B1–B10 175.1(5)/175.8(5), B2–B3 175.0(5)/175.7(5), B2–B5 179.2(5)/178.4(5), B2–B7 179.6(5)/180.1(5), B3–B4 180.5(5)/179.9(5), B3–B7 172.7(5)/173.0(5), B3–B8 176.5(5)/175.6(5), B4–B8 176.6(5)/176.5(5), B4–B9 171.1(4)/171.9(4), B4–B10 174.9(5)/176.1(5), B5–B10 193.2(5)/192.0(5), B7–B8 191.2(5)/190.6(4), B8–B9 176.5(5)/177.2(4), B9–B10 175.8(4)/174.9(5), N6–B2 163.0(4)/162.9(4), N6–B5 147.6(4)/147.5(4), N6–B7 148.0(4)/148.2(4), N6–C61 149.0(3)/149.4(3), B9–C91 154.8(4)/154.9(4), C91–C92 132.1(4)/133.4(4); B2–N6–C61 121.6(3)/122.3(2), B4–B9–C91 130.3(3)/130.2(3), N6–C61–C62 112.0(2)/111.0(3), B9–C91–C92 134.6(3)/133.5(3).



	R	A
<b>3a</b>	H	SiMe <sub>3</sub>
<b>b</b>	Ph	SiMe <sub>3</sub>
<b>c</b>	H	SnBu <sub>3</sub>



### Diskussion der Ergebnisse

Die 1,2-Hydroborierung von Mehrfachbindungen, insbesondere der C–C-Doppel- und -Dreifachbindung der Alkene bzw. Alkine, stellt eine seit Jahrzehnten breit untersuchte Reaktion dar. Hydroborierungsmittel sind dabei vor

Tab. 3. Synthese von **2a–h**, **3a–c**, **4**: eingesetzte Massen  $m_1$  [mg] und Stoffmengen  $n_1$  [mmol] an  $\text{RNb}_9\text{H}_{11}$ , eingesetzte Volumina [ $\mu\text{l}$ ] und Stoffmengen  $n_2$  [mmol] an Alkin bzw. Alken, erhaltene Massen  $m_3$  [mg] und Ausbeuten  $\eta$  [%] an Produkt sowie molare Massen [ $\text{mol}^{-1}$ ], berechnete und mikroanalytisch gefundene Werte an C, H, N der Produkte<sup>[a]</sup>

	$m_1$	$n_1$	$V_2$	$n_2$	$m_3$	$\eta$	Formel	$M$	C(ber./gef.)	H(ber./gef.)	N(ber./gef.)
<b>2a</b>	130	1.06	140	1.15	160	73	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> B <sub>9</sub> N	205.5	35.06/34.86	10.79/10.51	6.81/6.16
<b>b</b>	180	0.90	120	0.98	208	82	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> B <sub>9</sub> N	281.6	51.18/51.25	9.30/9.79	4.97/4.82
<b>c</b>	130	1.06	160	1.08	170	68	C <sub>6</sub> H <sub>24</sub> B <sub>9</sub> NSi	235.6	30.58/30.49	10.27/10.62	5.94/5.26
<b>d</b>	180	0.90	140	0.94	265	94	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> NSi	311.7	46.23/45.60	9.05/9.89	4.49/4.25
<b>e</b>	160	0.75	115	0.78	215	88	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> B <sub>9</sub> NSi	325.8	47.93/47.91	9.28/9.73	4.30/4.25
<b>f</b>	130	0.65	140	0.69	210	91	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> B <sub>9</sub> NSi	353.8	50.92 <sup>[b]</sup>	9.69 <sup>[b]</sup>	3.96 <sup>[b]</sup>
<b>g</b>	120	0.97	240	1.07	256	90	C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> B <sub>9</sub> NSi <sub>2</sub>	293.8	32.70 <sup>[b]</sup>	10.29 <sup>[b]</sup>	4.77 <sup>[b]</sup>
<b>h</b>	180	0.90	210	0.94	280	84	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> B <sub>9</sub> NSi <sub>2</sub>	369.9	45.46/44.89	9.26/9.57	3.79/3.79
<b>3a</b>	570	4.62	770	4.99	840	81	C <sub>3</sub> H <sub>24</sub> B <sub>9</sub> NSi	223.6	26.85 <sup>[b]</sup>	10.82 <sup>[b]</sup>	6.26 <sup>[b]</sup>
<b>b</b>	130	0.65	110	0.71	160	82	C <sub>11</sub> H <sub>28</sub> B <sub>9</sub> NSi	299.7	44.08/43.71	9.42/9.88	4.67/4.69
<b>c</b>	160	1.30	380	1.30	540	94	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> B <sub>9</sub> NSn	440.5	38.17/38.85	9.61/9.63	3.18/3.68
<b>4</b>	170	0.85	180	1.27	140	66	C <sub>17</sub> H <sub>42</sub> B <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Si	497.2	41.07/34.86	8.51/10.51	5.63/6.15

<sup>[a]</sup> Carlo-Erba Elemental Analyzer 1106. – <sup>[b]</sup> Die öligen Produkte wurden nicht analysiert.

allem einkernige Borane vom Typ  $X_2BH$ , sei es in dimerer Form oder als Addukte an Basen, während die mehrkernigen Homoborane im allgemeinen keine potenten 1,2-Hydroborierungs-Mittel darstellen. Dagegen geht das Heteroborane *nido*- $SB_9H_{11}$  ohne weiteres 1,2-Hydroborierungen von Alkenen und Alkinen unter Bildung der Thia-*nido*-decaborane  $SB_9H_{10}R$  (**5**) ein<sup>[8]</sup>, ganz im Gegensatz zu den isoelektronischen Aza-*nido*-decaboranen **1a–c**, die mit Alkenen oder Alkinen ohne bewegliche Gruppen A nicht reagieren. 1-Alkine mit solch beweglichen Gruppen A in 1-Stellung wie H, SiMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub> u.ä. können bekanntermaßen mit einkernigen Boranen 1,1-Borierungs-Reaktionen unter Umlagerung von A in die 2-Stellung erfahren, und zwar kennt man außer der 1,1-Hydroborierung<sup>[9]</sup> u.a. auch die 1,1-Alkylo-<sup>[10–13]</sup> und -Borborierung<sup>[14,15]</sup>. Im allgemeinen verlaufen diese Reaktionen stereoselektiv zu Alkenen, in denen A und die Boryl-Gruppe in *cis*-Stellung stehen. Die mechanistische Ursache hierfür wurde hauptsächlich durch NMR-Untersuchungen belegt<sup>[11,12]</sup>.

Das am stärksten Lewis-saure Zentrum in Azaboranen vom Typ **1** ist das Atom B<sub>9</sub>, an das sich Basen wie Isonitrile u.a. zu Aza-*arachno*-decaboran-Derivaten vom Typ **6** addieren können<sup>[2,16]</sup>. Wir stellen uns vor, daß sich im Zuge der Reaktion (1) Alkine mit einem ihrer basischen  $\pi$ -Elektronenpaare an das Atom B<sub>9</sub> von **1a–c** zu Addukten vom Typ **7** in derselben Weise "side-on" anlagern, wie sich Alkine auch mit Übergangsmetallen verbinden können, nämlich mit einer 3c2e-Bindung. Ob die Reaktion dann weiter über eine Zwischenstufe vom Typ **8** mit einer CCA-3c2e-Bindung mit nachfolgender H-Verschiebung verläuft oder ob die Wanderung von A und von H synchron vonstatten geht, wissen wir nicht; in beiden Fällen jedoch muß man eine *cis*-Stellung von A und dem Boranyl-Rest erwarten. Ein Säure-Base-Addukt ähnlich **7** muß man übrigens auch als Zwischenstufe ansehen, wenn man Azide RN<sub>3</sub> über das  $\alpha$ -N-Atom an **1a** addiert; die isolierten Produkte **9** entstehen dann durch eine 1,1-Hydroborierung des  $\gamma$ -N-Atoms der N<sub>3</sub>-Gruppe mittels der BH-Gruppierung in 4-Stellung des Azaboran-Gerüsts<sup>[17]</sup>. Für die analoge Addition von RN<sub>3</sub> an das zu **1a** isoelektronische  $SB_9H_{11}$  gilt dasselbe<sup>[18]</sup>.

Eine mit Reaktion (1) vergleichbare 1,1-Hydroborierung läßt sich erzwingen, wenn man *nido*-Decaboran  $B_{10}H_{14}$  mit den Alkinen  $Me_3SiC\equiv CR$  (R = Me, SiMe<sub>3</sub>) in Gegenwart von  $SMe_2$  umsetzt. Unter Abspaltung von H<sub>2</sub> entstehen u.a. die *nido*-Decaborane **10**. Als erste Zwischenverbindung der Reaktion wird ein zu **7** analoges Addukt angenommen<sup>[19]</sup>. Die aktivierende Rolle von  $SMe_2$  liegt auch der 1,2-Hydroborierung von Olefinen mit  $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$  zugrunde, die zu  $B_{10}H_{11}R(SMe_2)$  führt<sup>[20]</sup>.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines:* Alle Arbeiten müssen unter trockenem Stickstoff sowie in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bezüglich der verwendeten Geräte vgl. Fußnoten zu Tab. 1–3.

*6-Phenyl-6-aza-nido-decaboran(12) (1b):* Zunächst gewinnt man Phenylamin-Nonaboran(13),  $B_9H_{13}(NH_2Ph)$ , indem man eine Lösung von 4.16 g (24.1 mmol) Dimethylsulfan-Nonaboran(13),  $B_9H_{13}(SMe_2)^{[21,22]}$ , und 2.4 ml (26.3 mmol) Anilin in 40 ml Benzol 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Hexan scheidet sich bei Raumtemp. ein gelbliches Öl ab. Dieses läßt sich bei  $-40^\circ C$  aus Dichlormethan/Hexan kristallisieren, so daß man 4.71 g (96%) an  $B_9H_{13}(NH_2Ph)$  erhält. – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 160.364 MHz):  $\delta = -39.8$  (d,  $J = 147$  Hz, B2/3),  $-20.4$  (d,  $J = 146$  Hz, B6/8),  $-17.6$  (d,  $J = 122$  Hz, B4/5/9), 4.9 (d,  $J = 134$  Hz, B1), 16.1 (d,  $J = 153$  Hz, B7) [Zuordnung analog zu  $B_9H_{13}(NH_2R)^{[22]}$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 499.843 MHz):  $\delta = -3.60$  (br.,  $\mu$ -H5–6,  $\mu$ -H8–9),  $-0.20$  (*endo*-H6/8), 0.46 (H2/3), 0.88 (H4), 1.75 (H5/9), 2.00 (H6/8), 3.12 (H1), 4.02 (H7), 5.94 (br., NH<sub>2</sub>), 7.34–7.52 (Ph) (Zuordnung gemäß 2D-<sup>11</sup>B/<sup>1</sup>H-Spektrum). – Eine Lösung von 8.1 g (39.8 mmol)  $B_9H_{13}(NH_2Ph)$  in 50 ml Xylol wird 4 h auf  $140^\circ C$  erhitzt. Nach Abkühlen auf  $0^\circ C$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird portionsweise mit 80 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingengt. Bei  $70$ – $80^\circ C/0.001$  Torr gehen 3.5 g (44%) **1b** als farbloses Öl über. –  $C_6H_{16}B_9N$  (199.5): ber. C 36.13, H 8.08, N 7.02; gef. C 37.08, H 7.55, N 7.10.

*9-(3,3-Dimethyl-1-butenyl)-6-aza-nido-decaboran (2a), 9-(3,3-Dimethyl-1-butenyl)-6-phenyl-6-aza-nido-decaboran (2b), 9-[2-(Trimethylsilyl)-1-propenyl]-6-aza-nido-decaboran (2c), 6-Phenyl-9-[2-(trimethylsilyl)-1-propenyl]-6-aza-nido-decaboran (2d), 6-Benzyl-9-[2-(trimethylsilyl)-1-propenyl]-6-aza-nido-decaboran (2e), 6-Phenyl-9-[2-(trimethylsilyl)-1-hexenyl]-6-aza-nido-decaboran (2f), 9-[2,2-Bis(trimethylsilyl)ethenyl]-6-aza-nido-decaboran (2g), 9-[2,2-Bis(trimethylsilyl)ethenyl]-6-phenyl-6-aza-nido-decaboran (2h):* Zum jeweiligen Aza-*nido*-decaboran **1a–c** in 6 ml (**2a, f**), 8 ml (**2c, e**) bzw. 10 ml Benzol (**2b, d, g, h**) gibt man das entsprechende Alkin [s. Gl. (1)] und erhitzt die Mischung 18 h zum Rückfluß. Man entfernt die flüchtigen Anteile bei Raumtemp. i. Vak. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen, vom Unlöslichen wird filtriert, und die Lösung wird erneut i. Vak. zur Trockne gebracht. Die dabei als hellgelbe Öle erhaltenen Produkte **2d, f, g** werden nicht weiter gereinigt. Die Produkte **2a, c** werden bei  $50$ – $60$  bzw.  $60$ – $70^\circ C/0.001$  Torr sublimiert. Das Produkt **2b** wird bei  $-78^\circ C$  aus 1 ml Hexan, **2e** bei  $-40^\circ C$  aus 1 ml Heptan und **2h** bei  $-78^\circ C$  aus 2 ml Hexan umkristallisiert. Eingesetzte Mengen, Ausbeuten und Elementaranalysen sind in Tab. 3 aufgeführt.

*9-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-6-aza-nido-decaboran (3a), 9-[2-(Trimethylsilyl)-6-phenyl-6-aza-nido-decaboran (3b), 9-[2-(Tributylstannyl)ethyl]-6-aza-nido-decaboran (3c):* Nach einer Umsetzung der Komponenten gemäß Gl. (2) in 20, 7 bzw. 10 ml Benzol verfährt man wie bei **2a–h**. Das Produkt **3a** wird bei  $-78^\circ C$  aus 2 ml Hexan kristallisiert, bei  $-78^\circ C$  filtriert und liegt bei Raumtemp. als farbloses Öl vor. Das kristalline **3b** kristallisiert bei  $-78^\circ C$  aus 1 ml Hexan. Das farblose ölige **3c** fällt als Rohprodukt genügend rein an. Weitere Angaben finden sich in Tab. 3.

*1,1-Bis(6-phenyl-6-aza-nido-decaboran-9-yl)-2-(trimethylsilyl)ethan (4):* Man erhitzt **1a** und (Trimethylsilyl)ethin 36 h in 8 ml Benzol zum Rückfluß. Dann entfernt man alle flüchtigen Anteile bei Raumtemp. i. Vak., nimmt den Rückstand in 10 ml Hexan auf, filtriert und engt die gelbe Lösung auf 2 ml ein. Nach 2 Wochen kristallisiert gelbes **4** bei  $-78^\circ C$  aus. Tab. 3 enthält weitere Angaben.

*Kristallstrukturuntersuchung von 2e<sup>[23]</sup>:* Formel  $C_{13}H_{30}B_9NSi$ ,  $M = 325.8$  g/mol. Kristalldaten:  $a = 1425.6(8)$ ,  $b = 1554(1)$ ,  $c = 1006.9(7)$  pm,  $\alpha = 92.43(5)$ ,  $\beta = 90.14(5)$ ,  $\gamma = 71.72(5)^\circ$ ,  $V = 2116(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ , zwei unabhängige Moleküle pro asymme-

trischer Einheit;  $d_{\text{ber.}} = 1.0228 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4; Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung; Graphit-Monochromator; Kristallgröße:  $0.7 \times 0.7 \times 0.5 \text{ mm}$ ; 7431 Reflexe bei 255 K im  $\omega$ -scan-Modus,  $3.0^{\circ} < \theta < 25.0^{\circ}$ ,  $\mu = 1.0139 \text{ cm}^{-1}$ . Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN) und erbrachte das Schweratomgerüst. Lediglich die Wasserstoff-Atome der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe wurden berechnet (C–H = 98 pm), alle übrigen in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden. Die Verfeinerung auf Strukturparametern (SDP) erfolgte mit anisotropen Versetzungsparametern für alle Nichtwasserstoff-Atome und mit isotropen Versetzungsparametern für die lokalisierten H-Atome, während die berechneten an den Kohlenstoff-Atomen mitgeführt wurden. Für 601 Variable konvergierte die Verfeinerung bei 4094 unabhängigen Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$  bei  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.066$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ .

- [1] Herrn Professor *Hans-Dieter Scharf* zum 65. Geburtstag gewidmet.
- [2] F. Meyer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5053–5057.
- [3] S. Heřmánek, J. Plešek, B. Štibr, F. Hanousek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 2177–2190.
- [4] J. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4528–4532.
- [5] J. Müller, P. Paetzold, U. Englert, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 97–102.
- [6] F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1335–1339.
- [7] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 461–464.

- [8] B. J. Meneghelli, M. Bower, N. Canter, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4355–4360.
- [9] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1093–1094.
- [10] L. Kilian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 213–221.
- [11] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3182–3191.
- [12] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 1037–1041.
- [13] R. J. Binnewirtz, H. Klingenberg, R. Welte, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1271–1284.
- [14] H. Klusik, C. Poes, A. Berndt, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 1042–1045.
- [15] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1179–1186.
- [16] A. Arafat, J. Baer, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3757–3761.
- [17] F. Meyer, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2025–2026.
- [18] S. Küpper, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4914–4915.
- [19] R. L. Ernest, W. Quintana, R. Rosen, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1987**, *6*, 80–88.
- [20] D. F. Gaines, A. N. Bridges, *Organometallics* **1993**, *12*, 2015–2016.
- [21] B. M. Graybill, J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2669–2670.
- [22] G. B. Jacobsen, J. H. Morris, D. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 415–421.
- [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401716, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[95058]