

geengt und auf -78°C gekühlt. Es fallen lange gelbe Nadeln von (2) aus; Ausbeute 7 g, $\text{Fp} = 52^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Direktsynthese von (2): Zu 5 g sublimiertem GaCl_3 , bei -20°C in 150 ml vorgekühltem THF gelöst, werden 1.2 g Lithiumdraht in kleinen Stücken gegeben. Nach Eintropfen von 22 ml Chlortrimethylsilan unter Kühlen wird 2 h bei -20°C und ca. 8 h (bis zum Verschwinden des Lithiums) bei -10°C gerührt. Die Lösung wird dekantiert, und die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum abgezogen. Durch Sublimation bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr erhält man 4.3 g (2) (Ausbeute 65%). Eventuell mitsublimiertes Gallat kann durch Umkristallisation aus Pentan entfernt werden.

Eingegangen am 25. Juli 1979 [Z 369]

[1] L. Rösch, G. Altnau, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Bürger, U. Goetze, Angew. Chem. 81, 122 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 140 (1969).

[3] L. Rösch, G. Altnau, unveröffentlicht.

[4] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977).

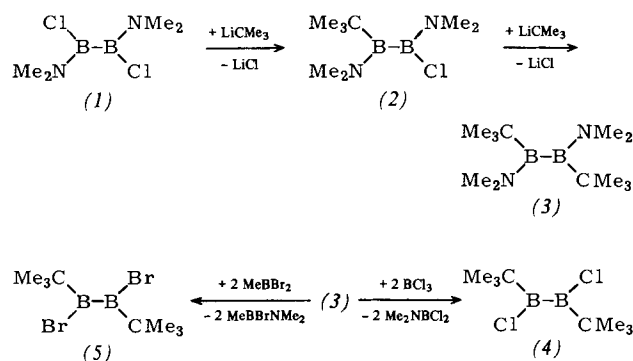
Stabilisierung von Diboran(4)-Derivaten durch *tert*-Butylgruppen: Das erste Tetraalkyldiboran(4)

Von Werner Biffar, Heinrich Nöth und Hans Pommerening^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Zunehmende elektronische Abschirmung des Bors in Diboran(4)-Derivaten erschwert deren charakteristische Zersetzung in BX_3 und Polybor-Verbindungen und erhöht damit die thermische Stabilität. Als Beleg diene die Reihe $\text{B}_2\text{Cl}_4 < \text{B}_2\text{F}_4 < \text{B}_2(\text{OR})_4 \ll \text{B}_2(\text{NR}_2)_4$. In Einklang damit ist auch der Befund, daß die Methylidiborane(4) B_2Me_4 um so instabiler werden, je größer die Zahl der Methylgruppen und je schwächer die π -Rückbindung ist: B_2Me_4 ist unbekannt^[1], $\text{B}_2\text{Me}_2\text{Cl}_2$ ^[2] zersetzt sich ab -20°C , $\text{B}_2\text{Me}_2(\text{NMe}_2)_2$ ^[3] ab 150°C , und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ^[4] übersteht mehrstündiges Erhitzen auf 200°C . R_2N -Gruppen erhöhen über $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Bindungen aber nicht nur die Elektronendichte am Bor, sondern erschweren durch sterische Effekte den nucleophilen Angriff an diesem Zentrum. Dies legt nahe, Diboran(4)-Derivate durch die sehr sperrige *tert*-Butylgruppe kinetisch gegen Disproportionierung zu stabilisieren.

tert-Butyllithium reagiert mit Dichlor-bis(dimethylamino)diboran(4) (1) über *tert*-Butyl-chlor-bis(dimethylamino)diboran(4) (2) zu Di-*tert*-butyl-bis(dimethylamino)diboran(4) (3). Mit PCl_3 oder BCl_3 entsteht aus (3) das Dichlorid (4). Zur Synthese des Dibromids (5) eignet sich insbesondere

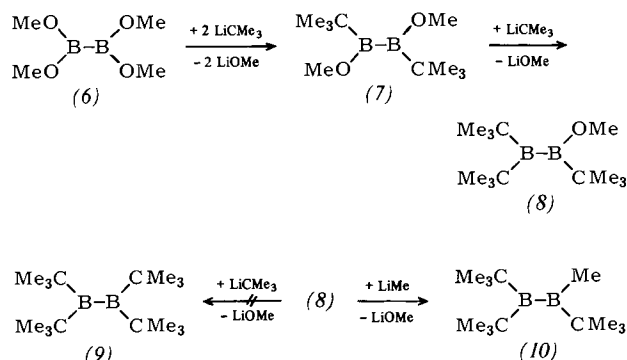


[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. W. Biffar, H. Pommerening
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

MeBBr_2 . Im Gegensatz dazu blieben Versuche erfolglos, (3) mit BF_3 in Di-*tert*-butyldifluordiboran(4) umzuwandeln. Isoliert wurden dabei nur $(\text{Me}_2\text{NBF}_2)_2$, Me_3CBF_2 und $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{BF}$.

Die weitere Alkylierung von (4) oder (5) mit LiCMe_3 verläuft unübersichtlich: Der nucleophile Angriff von CMe_3^- führt neben der Alkylierung zur B—B-Spaltung sowie zur Isomerisierung der *tert*-Butylgruppen. Um letztere zu vermeiden, versuchten wir, höher alkylierte Diboran(4)-Derivate ausgehend vom weniger aciden $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (6)^[5] darzustellen.

(6) reagiert mit LiCMe_3 über Di-*tert*-butyldimethoxydiboran(4) (7) zu Tri-*tert*-butylmethoxydiboran(4) (8). Die Umwandlung von (8) mit LiCMe_3 zu Tetra-*tert*-butyldiboran(4) (9) gelingt nicht^[6]. Unter forcierten Bedingungen (1 Tag, 80°C) entsteht durch B—B-Spaltung u. a. $\text{B}(\text{CMe}_3)_3$ ^[7].



Das sterisch weniger anspruchsvolle LiCH_3 methyliert jedoch Verbindung (8) zu Tri-*tert*-butylmethylidiboran(4) (10), dem ersten Tetraalkyldiboran(4). Ebenso reagiert LiSiMe_3 mit (8) zu $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{B}-\text{BCMe}_3(\text{SiMe}_3)$ (11), dem ersten nicht resonanzstabilisierten Silylboran.

Die *tert*-Butyldiborane (4) übertreffen die vergleichbaren Methyl- und Ethyldiborane(4) deutlich an thermischer Stabilität. Dies legt nahe, daß sich die Diborane(4) über intermolekulare Prozesse zersetzen, die sterisch durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen erschwert werden. Dementsprechend zersetzt sich das Dichlorid (4) leichter als das Dibromid (5)^[8], während die Tetraalkylverbindungen (10) thermisch bis mindestens 50°C , das sauerstoffstabile Silylderivat (11) bis mindestens 80°C stabil sind.

Tabelle 1 enthält einige charakteristische Daten der *tert*-Butyldiborane(4). $\delta(^{11}\text{B}) = 126.9$ für das B-Atom in der BBCSi -Gruppe von (11) ist die bisher größte Tieffeldverschiebung für dreibindiges Bor; für BBC_2 beträgt sie nur 102.0.

Tabelle 1. Siedepunkte und NMR-Daten (in CH_2Cl_2) [a] von *tert*-Butyldiboranen(4).

Verb.	Kp [$^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$]	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	$\delta(^1\text{H})$ C(CH ₃) ₃	CH ₃	$\delta(^{11}\text{B})$
(2)	38/10 ⁻²	2.87 2.82	—	0.97	—	49.0 42.0
(3)	56/10 ⁻²	2.76 2.83	—	0.95	—	54.8
(4)	34/4	—	—	1.07	—	84.3
(5)	36/0.5	—	—	1.14	—	88.0
(7)	41/2	—	3.81	0.88	—	63.7
(8)	46/10 ⁻²	—	3.68	1.09(2) 0.90(1)	—	64.7(1) 105.5(1)
(10)	41/10 ⁻²	—	—	1.04(1) 1.02(2)	0.86 (0.33)	103.0
(11)	65/10 ⁻³ [b]	—	—	1.06(2) 1.22(1)	— 0.21(1) [c]	102.0(1) 126.9(1)

[a] Standards: TMS intern, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern. (1) oder (2) bei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ bedeutet 9 bzw. 18 H. [b] Sublimationspunkt. [c] $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ -Gruppe.

(3): Zu 5.7 g (1)^[9] in 30 ml Hexan werden 40 ml einer 1.57 M LiCMe₃-Lösung in Pentan langsam unter Rühren getropft. Danach wird zwei Tage unter Rückfluß gehalten und LiCl abgetrennt. Durch fraktionierende Destillation lassen sich 6.21 g (3) (88%) isolieren. Die farblose Flüssigkeit zeichnet sich durch geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus.

(10): 1.71 g (8) in 10 ml Ether kühlt man auf -30 °C, fügt tropfenweise 22.3 ml einer 0.685 M LiMe-Lösung in Ether unter Rühren zu, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Suspension 6 h. Nach Absaugen wird der Ether im Vakuum abgezogen; man isoliert 0.48 g (30%) (10) als oxidationsanfällige Flüssigkeit beim Kp = 41 °C/10⁻² Torr.

Eingegangen am 30. Mai, ergänzt am 21. Juni 1979
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 371 a]

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Borverbindungen. Springer, Berlin 1977, Band 48, Teil 16, S. 24 ff.
[2] P. L. Timms, Chem. Commun. 1968, 1525.
[3] H. Schick, Dissertation, Universität München 1966.
[4] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Peterson, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 82, 6242 (1960).
[5] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, J. Am. Chem. Soc. 82, 6245 (1960).
[6] Ein Ion mit der Masse von (9) läßt sich massenspektrometrisch im Reaktionsgemisch nachweisen, (9) aber nicht isolieren.
[7] H. Nöth, T. Taeger, J. Organomet. Chem. 142, 281 (1977).
[8] (4) zersetzt sich bei Raumtemperatur, (5) ab 40 °C.
[9] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, J. Organomet. Chem. 1, 401 (1964).

Beständige Tetraalkyldiborane(4)^[**]

Von Kaspar Schlüter und Armin Berndt^[*]

Bisher waren nur Diborane(4)^[1] bekannt, bei denen jedes Boratom mindestens einen Substituenten mit freiem Elektronenpaar besitzt, das durch Auffüllen der Elektronenlücke am Bor zur Resonanzstabilisierung beiträgt^[2-4].

Wir haben jetzt erstmals Tetraalkyldiborane(4) synthetisiert. Sie verdanken ihre Beständigkeit der Abschirmung der Boratome durch sterisch anspruchsvolle Gruppen.

Umsetzung von Tetramethoxydiboran(4) (1) mit zwei bzw. drei Äquivalenten *tert*-Butyllithium bei Raumtemperatur

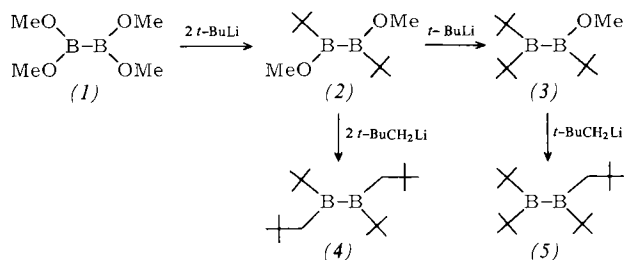


Tabelle 1. Eigenschaften der Diborane(4) (2)–(5). NMR-Daten in CDCl₃.

Verb.	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	¹ H-NMR [a]	CH ₂	OCH ₃	¹¹ B-NMR [d]	BR ₂
(2)	45–48/0.3	36	0.87	—	—	—	3.77	64	—
(3)	40–43/0.01	57	0.88 [b]	1.07 [c]	—	—	3.65	65	106
(4)	67–69/0.001	26	0.98	1.00	1.65	—	—	—	103
(5)	91 /0.01	67	0.99 [b]	1.01 [b]	1.59	—	—	—	104
				1.08 [c]					

[a] δ-Werte, TMS intern, alle Signale sind Singulett. [b] 9 H. [c] 18 H. [d] δ-Werte gegen BF₃·OEt₂ extern.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. K. Schlüter
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst A.G. unterstützt.

führt zu (2) bzw. (3), den ersten Diboranen(4), die sowohl Alkyl- als auch Alkoxygruppen enthalten. Aus (3) und *tert*-Butyllithium konnten wir weder durch Reaktionszeiten von mehreren Tagen noch bei erhöhter Reaktionstemperatur (50 °C) Tetra-*tert*-butyldiboran(4) herstellen. Mit Neopentyllithium erhielten wir dagegen aus (2) und (3) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dineopentylidiboran(4) (4) bzw. Tri-*tert*-butylneopentylidiboran(4) (5).

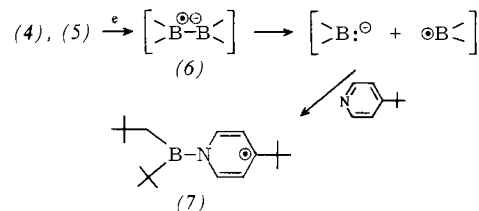
Einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Struktur der Diborane(4) (2)–(5) folgt aus den NMR-Daten, die von (4) und (5) auch aus ihren Massenspektren.

Die ¹¹B-chemischen Verschiebungen von (4) und (5), 103 bzw. 104 ppm, befinden sich im Bereich (>100 ppm), der für Tetramethyldiboran(4) durch Extrapolation vorhergesagt wurde^[5].

Die Tetraalkyldiborane(4) (4) und (5) sind bis ca. 90 bzw. ca. 100 °C thermostabil; bei 120 °C in *o*-Dichlorbenzol/[D₈]-Toluol zerfällt (5) mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min unter Spaltung der B—B-Bindung zu Produkten unbekannter Struktur.

Auch chemisch sind die Diborane (4) und (5) ungewöhnlich beständig: Sie reagieren bei Raumtemperatur nicht mit Methanol, Ammoniak, Hydrazin oder Pyridin; das sterisch besonders stark abgeschirmte (5) ist sogar gegen Sauerstoff inert!

Bei der Reduktion an der Kathode oder mit Kalium wird die B—B-Bindung von (4) und (5) leicht gespalten: Selbst bei -70 °C konnten wir die primär zu erwartenden Radikalanionen (6), die mit Radikalkationen entsprechend substituierter Ethylene isoelektronisch sind, ESR-spektroskopisch nicht nachweisen. Bei Reduktion in Gegenwart von 4-*tert*-Butylpyridin entsteht aus (4) und (5) das gleiche beständige Radikal, dem wir aufgrund seiner ESR-Kopplungskonstanten (*a*^B = 2.2 G, *a*^N = 6.0 G, *a*^H = 4.4 G für 2 H und *a*^C = 19.6 G für 1 C) Struktur (7) zuordnen. Offensichtlich zerfallen die Radikalanionen (6) rasch in Anionen und Radikale. Letztere werden vom Pyridin zum *N*-(Dialkylboryl)-pyridinyl-Radikal (7)^[6] abgefangen.



Die leichte reduktive Spaltung von Tetraalkyldiboranen(4) dürfte eine Ursache für Mißerfolge bei Syntheseversuchen sein, die unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt wurden^[8,9].

Eingegangen am 8. Juni,
in geänderter Fassung am 26. Juni 1979 [Z 371 b]

[1] Übersichten: a) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Borverbindungen. Springer, Berlin 1977, Band 48, Teil 16.