

(3): Zu 5.7 g (1)<sup>[9]</sup> in 30 ml Hexan werden 40 ml einer 1.57 M LiCMe<sub>3</sub>-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<sup>-2</sup> 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)<sup>[\*\*]</sup>

Von Kaspar Schlüter und Armin Berndt<sup>[\*]</sup>

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

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

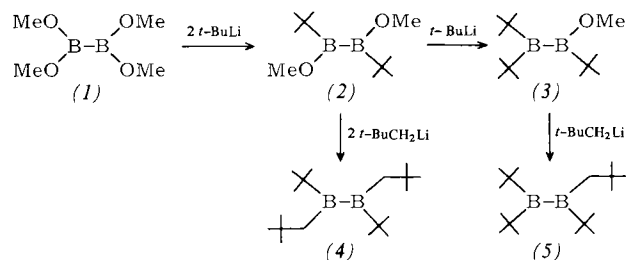


Tabelle 1. Eigenschaften der Diborane(4) (2)–(5). NMR-Daten in CDCl<sub>3</sub>.

Verb.	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<sup>1</sup> H-NMR [a]	CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	<sup>11</sup> B-NMR [d]	BR <sub>2</sub>
(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 BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 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).

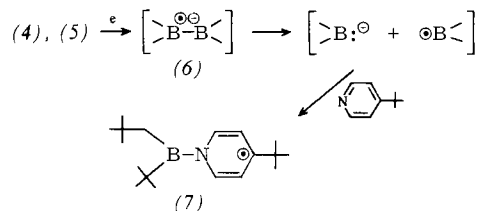
Einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Struktur der Diborane(4) (2)–(5) folgt aus den NMR-Daten, die von (4) und (5) auch aus ihren Massenspektren.

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

Die Tetraalkyldiborane(4) (4) und (5) sind bis ca. 90 bzw. ca. 100 °C thermostabil; bei 120 °C in *o*-Dichlorbenzol/[D<sub>8</sub>]-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*<sup>B</sup> = 2.2 G, *a*<sup>N</sup> = 6.0 G, *a*<sup>H</sup> = 4.4 G für 2 H und *a*<sup>C</sup> = 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)<sup>[6]</sup> abgefangen.



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

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.

- S. 24 ff.; b) T. D. Coyle, J. J. Ritter, Adv. Organomet. Chem. 10, 237 (1972).
- [2] H. Nöth, P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 129 (1963), zit. Lit.
- [3] R. J. Brotherton, H. M. Manasevit, A. L. McCloskey, Inorg. Chem. 1, 749 (1962).
- [4] P. L. Timms, Chem. Commun. 1968, 1525.
- [5] H. Nöth, B. Wrackmeyer: NMR of Boron Compounds, Springer, Berlin 1978, S. 62.
- [6] Radikale des Typs (7) sind in der Literatur diskutiert [7], aber ESR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert worden.
- [7] R. Köster, H. Bellut, G. Benedikt, E. Ziegler, Justus Liebigs Ann. Chem. 724, 34 (1969), zit. Lit.
- [8] E. Wiberg, W. Ruschmann, Chem. Ber. 70, 1583 (1937).
- [9] R. W. Auten, Ch. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 74, 3398 (1952).

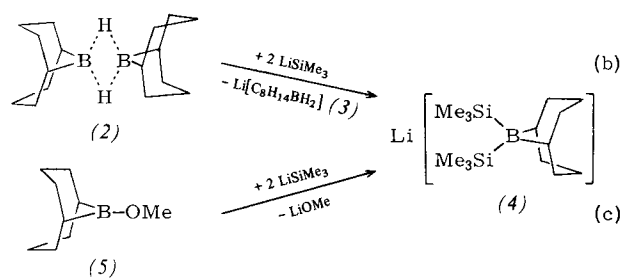
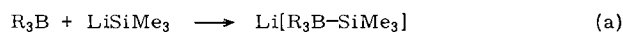
## Tetrakis(trimethylsilyl)borat und andere Trimethylsilylborate

Von Werner Biffar und Heinrich Nöth<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

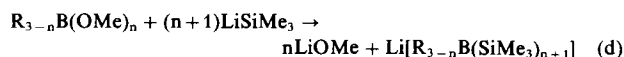
Die Vermutung, Tri-*tert*-butylboran sei aus sterischen Gründen nicht isolierbar, erwies sich als irrig<sup>[1]</sup>. Das Si-homologe Tris(trimethylsilyl)boran müßte demnach ebenfalls darstellbar sein, da der sterische Effekt der Me<sub>3</sub>C-Gruppe größer als jener der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe ist. Bisher kennt man allerdings nur Silylborane mit elektronenreichen Bor-Atomen<sup>[2]</sup>, ausgenommen Cl<sub>3</sub>Si—BCl<sub>2</sub><sup>[3]</sup> und (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>B—BCMe<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sup>[4]</sup>.

Unsere Versuche, B(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aus LiSiMe<sub>3</sub> und BX<sub>3</sub> zu synthetisieren, führten jedoch nicht zu Silylboranen, sondern zu Silylboraten. Eine Substitution am Bor-Atom unterbleibt, wenn das Boran-Derivat BX<sub>3</sub> schlechte Abgangsgruppen (Hydrid, Alkyl) enthält oder das Bor-Atom sterisch oder elektronisch stark abgeschirmt ist. Im zweiten Fall unterbleibt sogar die Addition, etwa bei der Einwirkung von LiSiMe<sub>3</sub> auf 9-*tert*-Butyl-9-BBN<sup>[5]</sup>, während im ersten die Reaktion auf der Adduktstufe bei (1) stehen bleibt, wie quantitative Umsetzungen in Hexan bei 0 °C belegen.

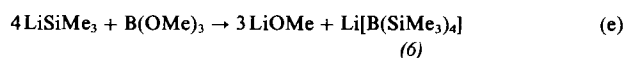


LiSiMe<sub>3</sub> spaltet die Hydridbrücken von dimerem 9-BBN (2) asymmetrisch<sup>[6]</sup>. Dabei resultiert ein 1:1-Gemisch von Lithium-dihydrido-9-boratabicyclononan (3) und Lithium-bis(trimethylsilyl)-9-boratabicyclononan (4), belegt durch ein 1:2:1-Triplett bzw. Singulett im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum. Während LiSiMe<sub>3</sub> mit MeS-9-BBN sehr unübersichtlich reagiert, setzt sich MeO-9-BBN (5) glatt zu (4) um. In keinem der beiden Fälle ließ sich jedoch das Silylboran Me<sub>3</sub>Si-9-BBN nachweisen. Generell gilt, daß Alkylborsäuremethylester in Hexan gemäß Reaktion (d) Trimethylsilylborate er-

geben. Diese Reaktionen werden aber von Alkylgruppenübertragungen, Hydridoborat-Bildung und Disproportionierung begleitet. So liefert die 2:1-Reaktion von LiSiMe<sub>3</sub> mit Me<sub>2</sub>BOMe neben Li[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>BMe<sub>2</sub>] als Hauptprodukt u. a. noch BMe<sub>3</sub> und Li[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>BMe].



Steigende Me<sub>3</sub>Si-Substitution erschwert aus sterischen Gründen die Borat-Bildung. Dennoch führt die Silylierung von B(OMe)<sub>3</sub> gemäß Reaktion (e) überraschend zu Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat (6), einem in Pentan und Benzol löslichen, mikrokristallinen Pulver. Auch bei LiSiMe<sub>3</sub>-Unterschuß entsteht kein B(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, da es offenbar mit LiSiMe<sub>3</sub> rascher reagiert als B(OMe)<sub>3</sub> und die Zwischenstufen (MeO)<sub>2</sub>BSiMe<sub>3</sub> und MeOB(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



LiSiMe<sub>3</sub> stellt folglich in Hexan ein stark nucleophiles SiMe<sub>3</sub>-Anion zur Verfügung. Die Bildungstendenz von Trimethylsilylboraten übertrifft die von *tert*-Butylboraten bei weitem. Somit sind Trimethylsilylborane offenbar stärkere Lewis-Säuren als die *tert*-Butyl-Analoga. Dies hat vor allem sterische Gründe, wie die Nichtexistenz von Li[B(CMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] belegt<sup>[1]</sup>. Hindern die sterischen Verhältnisse jedoch die Borat-Bildung wie im System (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>B—BOMe(CMe<sub>3</sub>)/LiSiMe<sub>3</sub>, dann entstehen auch Silylborane<sup>[4]</sup>.

Die Trimethylsilylborate zeigen eine mit steigender Si-Substitution zunehmende Si-B-Kopplungskonstante und Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>29</sup>Si) ist negativ. Charakterisierende NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. (6) enthält 36 magnetisch äquivalente Protonen, deren <sup>1</sup>H-NMR-Signal durch Kopplung mit dem <sup>11</sup>B-Kern zu einem Quartett aufgespalten wird.

Tabelle 1. Einige NMR-spektroskopische Daten von Trimethylsilylboraten (Standard: BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) [a].

	δ( <sup>11</sup> B)	<sup>1</sup> J( <sup>11</sup> B <sup>29</sup> Si) [Hz]	Lösungs- mittel	Fp [°C]
Li[Me <sub>3</sub> BSiMe <sub>3</sub> ]	-28.5	-74	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	127
Li[Me <sub>2</sub> B(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-36.1	-61	Hexan	—
Li[MeB(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-45.3	-53	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	81
Li[B(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (b) (6)	-53.4	-48	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	87
(4)	-25.0	-65	THF	—

[a] <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten entsprechen der Konstitution dieser Borate. [b] Für (6) wurde ein einziges <sup>1</sup>H-NMR-Signal, δ(<sup>1</sup>H) = +0.09, gefunden, das durch Kopplung mit <sup>11</sup>B zu einem 1:1:1:1-Quartett aufgespalten ist, <sup>3</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 1 Hz.

### Arbeitsvorschrift

(6): Zu 40 mmol LiSiMe<sub>3</sub> in 64 ml *n*-Hexan werden bei -70 °C 10 mmol B(OMe)<sub>3</sub> in 10 ml *n*-Hexan gelöst, langsam unter Rühren getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur trennt man den Niederschlag ab und engt das Filtrat im Vakuum auf das halbe Volumen ein. Bei -78 °C kristallisierte das Produkt aus. Dreimaliges Umkristallisieren aus Pentan ergab farbloses, kristallines (6), vom Fp = 85–87 °C.

Eingegangen am 28. Juni 1979 [Z 371 c]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

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

[1] T. Taeger, H. Nöth, J. Organomet. Chem. 142, 281 (1977).  
[2] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Asley, P. O. Timms, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1392; H. Nöth, G. Höllner, Chem. Ber. 99, 2197 (1966); E. Amberger, R. Römer, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 1 (1966); D. Seyferth, H. P. Kögler, J.