

Arbeitsvorschrift

(3): Zu 5.7 g (1)^[9] in 30 ml Hexan werden 40 ml einer 1.57 M LiCMe₃-Lösung in Pentan langsam unter Röhren 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 kühlte man auf -30 °C, fügt tropfenweise 22.3 ml einer 0.685 M LiMe-Lösung in Ether unter Röhren zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und führt die Suspension 6 h. Nach Absaugen wird der Ether im Vakuum abgezogen; man isoliert 0.48 g (30%) (10) als oxidationsanfällige Flüssigkeit beim $K_p = 41 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2} \text{ Torr}$.

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. Petterson, 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) zerfällt 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

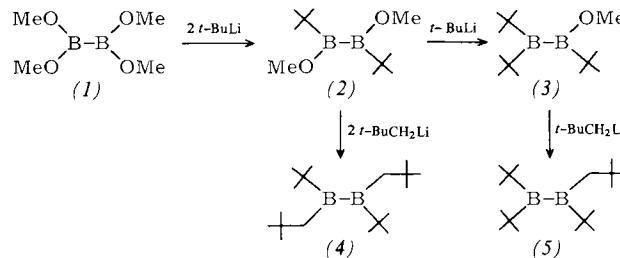


Tabelle 1. Eigenschaften der Diborane(4) (2)-(5). NMR-Daten in CDCl₃.

| Verb. | Kp [°C/Torr] | Ausb. [%] | t-Bu | t-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 Singulets. [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 Neopentylolithium erhielten wir dagegen aus (2) und (3) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dineopentyldiboran(4) (4) bzw. Tri-*tert*-butylneopenyldiboran(4) (5).

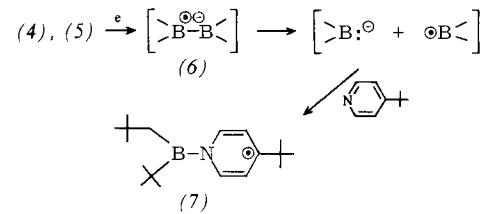
Einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Struktur der Diborane(4) (2)-(5) folgt aus den NMR-Daten, die von (4) und (5) auch aus ihren Massenspektren.

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 erwarten 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 ($a^B = 2.2 \text{ G}$, $a^N = 6.0 \text{ G}$, $a^H = 4.4 \text{ G}$ für 2 H und $a^C = 19.6 \text{ G}$ 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 Tetraalkyldiborane(4) dürfte eine Ursache für Mißerfolge bei Synthesever suchen 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.

- 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).

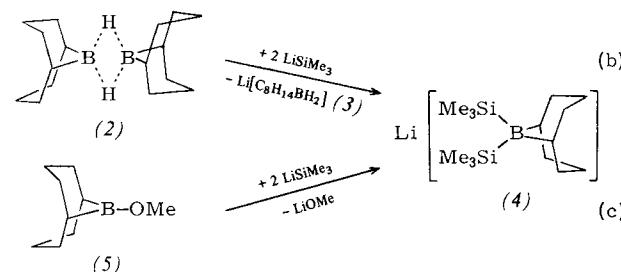
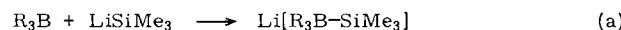
Tetrakis(trimethylsilyl)borat und andere Trimethylsilylborate

Von Werner Biffar und Heinrich Nöth^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

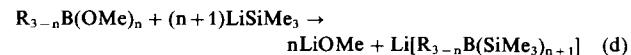
Die Vermutung, Tri-*tert*-butylboran sei aus sterischen Gründen nicht isolierbar, erwies sich als irrig^[1]. Das Si-homologe Tris(trimethylsilyl)boran müßte demnach ebenfalls darstellbar sein, da der sterische Effekt der Me_3C -Gruppe größer als jener der Me_3Si -Gruppe ist. Bisher kennt man allerdings nur Silylborane mit elektronenreichen Bor-Atomen^[2], ausgenommen $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{BCl}_2$ ^[3] und $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{B}-\text{BCMe}_3(\text{SiMe}_3)$ ^[4].

Unsere Versuche, $\text{B}(\text{SiMe}_3)_3$ aus LiSiMe_3 und BX_3 zu synthetisieren, führten jedoch nicht zu Silylboranen, sondern zu Silylboraten. Eine Substitution am Bor-Atom unterbleibt, wenn das Boran-Derivat BX_3 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_3 auf 9-*tert*-Butyl-9-BBN^[5], während im ersten die Reaktion auf der Adduktstufe bei (1) stehen bleibt, wie quantitative Umsetzungen in Hexan bei 0 °C belegen.

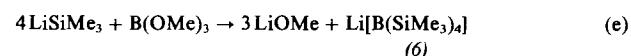


LiSiMe_3 spaltet die Hydridbrücken von dimerem 9-BBN (2) asymmetrisch^[6]. Dabei resultiert ein 1:1-Gemisch von Lithium-dihydrido-9-boratabicyclononan (3) und Lithium-bis(trimethylsilyl)-9-boratabicyclononan (4), belegt durch ein 1:2:1-Triplett bzw. Singulett im ^{11}B -NMR-Spektrum. Während LiSiMe_3 mit $\text{MeS}-9\text{-BBN}$ sehr unübersichtlich reagiert, setzt sich $\text{MeO}-9\text{-BBN}$ (5) glatt zu (6) um. In keinem der beiden Fälle ließ sich jedoch das Silylboran $\text{Me}_3\text{Si}-9\text{-BBN}$ 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_3 mit Me_2BOMe neben $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BMe}_2]$ als Hauptprodukt u. a. noch BMe_3 und $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{BMe}]$.



Steigende Me_3Si -Substitution erschwert aus sterischen Gründen die Borat-Bildung. Dennoch führt die Silylierung von $\text{B}(\text{OMe})_3$ gemäß Reaktion (e) überraschend zu Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat (6), einem in Pentan und Benzol löslichen, mikrokristallinen Pulver. Auch bei LiSiMe_3 -Unterschluß entsteht kein $\text{B}(\text{SiMe}_3)_3$, da es offenbar mit LiSiMe_3 rascher reagiert als $\text{B}(\text{OMe})_3$ und die Zwischenstufen $(\text{MeO})_2\text{BSiMe}_3$ und $\text{MeOB}(\text{SiMe}_3)_2$.



LiSiMe_3 stellt folglich in Hexan ein stark nucleophiles SiMe_3 -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 $\text{Li}[\text{B}(\text{CMe}_3)_4]$ belegt^[1]. Hindern die sterischen Verhältnisse jedoch die Borat-Bildung wie im System $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{B}-\text{BOMe}(\text{CMe}_3)/\text{LiSiMe}_3$, dann entstehen auch Silylborane^[4].

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

Tabelle 1. Einige NMR-spektroskopische Daten von Trimethylsilylboraten (Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) [a].

| | $\delta(^{11}\text{B})$ | $^1J(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$ [Hz] | Lösungsmittel | Fp [°C] |
|---|-------------------------|--|------------------------|------------|
| $\text{Li}[\text{Me}_3\text{BSiMe}_3]$ | -28.5 | -74 | C_6D_6 | 127 |
| $\text{Li}[\text{Me}_2\text{B}(\text{SiMe}_3)_2]$ | -36.1 | -61 | Hexan | — |
| $\text{Li}[\text{MeB}(\text{SiMe}_3)_3]$ | -45.3 | -53 | C_6D_6 | 81 |
| $\text{Li}[\text{B}(\text{SiMe}_3)_4]$ [b] (6) | -53.4 | -48 | C_6D_6 | 87 |
| (4) | -25.0 | -65 | THF | — |

[a] ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten entsprechen der Konstitution dieser Borate. [b] Für (6) wurde ein einziges ^1H -NMR-Signal, $\delta(^1\text{H}) = +0.09$, gefunden, das durch Kopplung mit ^{11}B zu einem 1:1:1:1-Quartett aufgespalten ist, $^3J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 1$ Hz.

Arbeitsvorschrift

(6): Zu 40 mmol LiSiMe_3 in 64 ml *n*-Hexan werden bei -70 °C 10 mmol $\text{B}(\text{OMe})_3$, 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 Umlaufkristallisieren 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

- [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. Höllerer, *Chem. Ber.* 99, 2197 (1966); E. Amberger, R. Römer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 345, 1 (1966); D. Seyerth, H. P. Kögl, *J.*

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