

- [2] a) M. Rabinovitz, D. Tamarkin, *Synth. Commun.*, im Druck; b) D. Tamarkin, M. Rabinovitz, *Synth. Met.* 9 (1984) 125.
 [3] Arbeitsvorschrift: C₈K wurde aus Kalium und Graphit durch Rühren bei 200°C hergestellt. Siehe hierzu: J. M. Lallancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3058. – 3: Zu frisch hergestelltem C₈K (1.2 g, 12.5 mmol) in 20 mL wasserfreiem THF werden unter Inertgas 0.525 g (2.5 mmol) Benzil **1** in 30 mL THF gegeben; nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur (H₂-Entwicklung) wird die rote Reaktionsmischung vorsichtig mit Wasser versetzt, filtriert und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Verdampfen des Solvens werden 3.7 g (1.8 mmol) **3** (70% Ausbeute, Fp = 208°C, aus Ethanol, Lit. 208–210°C [4]) erhalten. – 4: 72% Ausbeute, Fp = 216°C, aus Methanol, Lit. 212–213°C [4].
 [4] I. Heilbron: *Dictionary of Organic Compounds*, 5. Aufl., Chapman and Hall, London 1982, S. 2197, 4570.
 [5] Die AlCl₃-katalysierte Umwandlung von Benzil in Phenanthrenchinon ergibt geringe Ausbeuten: E. Abel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 324.

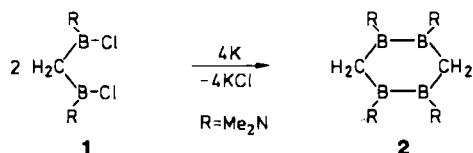
Synthese und Struktur eines 1,2,4,5-Tetraborinans**

Von Herbert Fisch, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Frau Professor Margot Becke
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die BC-Verbindungen (RB)₄(CR')₂, (RB)₄(CR')₂H₂ und (RB)₂(CR')₄ mit R, R' = H, Alkyl haben wegen ihres Elektronenmangels Carbaboran-Strukturen^[1]. Durch Elektrophilendonor-Substituenten am Bor wird (RB)₂(CR')₄ als 1,4-Diboracyclohexadien-Derivat stabilisiert, was erstmals bei der Fluor-Verbindung (FB)₂(CR')₄ gelang^[2]. Die Stabilitätsverhältnisse *cyclo*-Organoboran/*nido*- oder *closo*-Carbaboran sind durch PRDDO-Rechnungen an (RB)₂(CR')₄, (RB)₃(CR')₂ und (RB)₄(CR')₂ eingehend untersucht worden^[3].

Wir berichten über einen neuen, durch Dimethylamino-Gruppen stabilisierten B₄C₂-Ring **2**, für dessen Stammverbindung B₄C₂H₈ eine *nido*-Struktur zu erwarten ist. Das wenig luftempfindliche **2** entsteht durch Enthalo-genierung



des aus Bis(dichloroboryl)methan und Me₃Si–NMe₂ erhaltenen Bis(aminoboryl)-Derivats **1** mit Na/K-Legierung^[4]. Aufgrund der ¹H-NMR-Daten [δ = 0.91 (d, J = 10.3 Hz, 2 H), 1.50 (d, 2 H), 2.80 (s, 12 H), 2.83 (s, 12 H)] ist ein planarer Ring auszuschließen. Bis 105°C koaleszieren weder die CH₂- noch die CH₃-Signale (in [D₈]Toluol), was auf eine relativ starre Konformation und eine starke (BN)-π-Bindung hindeutet. Das ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 53.7 ist typisch für ein Diboran mit Alkyl- und Me₂N-Substituenten^[6]. Im Massenspektrum erscheint bei m/z 248 (M⁺, 100%) das für vier Boratome charakteristische Isotopenmuster. Bei m/z 124/125 (50%) wird M⁺/2 beobachtet. Präparative Hinweise auf 1,2-Bis(dimethylamino)diborinan, den entsprechenden Dreiring, konnten nicht gefunden werden.

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei kri-

stallographisch unabhängigen, zentrosymmetrischen Molekülen, die sich nur geringfügig unterscheiden (Abb. 1)^[7]. Der Ring liegt in der Sesselform vor. Der Winkel zwischen den Ebenen durch die vier Boratome und durch B1–C1–B2 beträgt ca. 50°. Die Bor- und Stickstoffatome sind planar koordiniert, wobei die Boratome etwas stärker von den zugehörigen Ebenen abweichen (bis zu 0.05 Å). Die Verdrehung zwischen den Ebenen NBBC und BNC₂ ist gering (2–6°) und ermöglicht eine gute π-Wechselwirkung mit einem kurzen B–N-Abstand. Die Abstände im Ring entsprechen den Werten für Einfachbindungen.

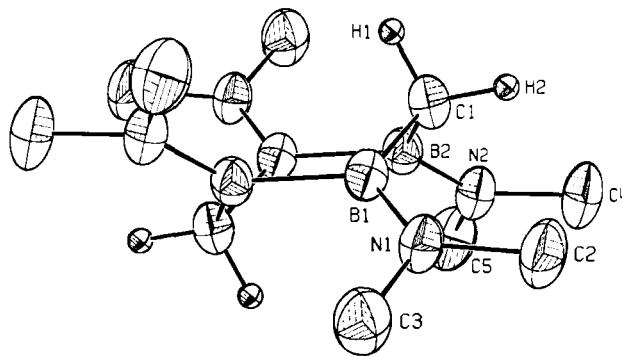


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines der beiden Moleküle von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, für Methyl-H-Atome willkürlich; Methyl-H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (gemittelte Werte für beide Moleküle, Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°): B–B 1.711, C–B 1.590, B–N 1.405, N–C 1.457; B–C–B 105.5, C–B–B 113.3, C–B–N 122.2, B–B–N 124.0, C–N–C 111.3, B–N–C 124.1 [7].

Ein Vergleich mit Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran^[8] und 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-dithiatetaborinan^[9] zeigt, daß in allen drei Verbindungen die B–B- und B–N-Abstände gleich groß sind und die Planarität der XBB–NC₂-Gruppe erhalten bleibt. Während das Cyclohexaboran wie das Tetraborinan **2** in der Sesselform vorliegt, nimmt das Dithiatetaborinan eine Twist-form ein.

Eingegangen am 26. März 1984 [Z 777]

* Prof. Dr. W. Siebert, Dr. H. Pritzkow, H. Fisch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

- [1] T. Onak in E. L. Muetterties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975.
 [2] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4585.
 [3] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.
 [4] Arbeitsvorschrift: **2**: Zu 6.0 g (33.8 mmol) (Cl₂B)₂CH₂ **5** in 35 mL Pentan werden 7.9 g (67.5 mmol) Me₃Si–NMe₂ in 35 mL Pentan getropft. Nach 2.5 h Erhitzen unter Rückfluß destilliert man **1** (5.5 g, 84%) bei 25°C/0.01 Torr. Zu der aus 1.44 g (37 mmol) K und 0.1 g (4.3 mmol) Na hergestellten Legierung werden 4.0 g (20.6 mmol) **1** in 40 mL Pentan gegeben, wobei die Reaktion unter Blaufärbung eintritt. Nach 3 d Rühren bei 20°C wird filtriert. Man destilliert **2** bei 65°C/0.01 Torr und kristallisiert es aus CH₂Cl₂ um (0.73 g, 29%; Fp = 144°C, Zers.).
 [5] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2472.
 [6] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
 [7] **2**, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 11.386(6), b = 9.940(2), c = 7.242(3) Å, α = 96.78(3), β = 90.04(7), γ = 90.39(2)°, Z = 2; R = 0.058 für 2539 unabhängige Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung); B, C und N anisotrop, H isotrop. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50832, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [8] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* 92 (1980) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 482.
 [9] H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* 113 (1980) 342.