

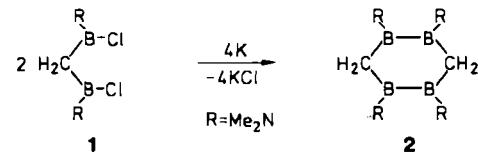
- [2] a) M. Rabinovitz, D. Tamarkin, *Synth. Commun.*, im Druck; b) D. Tamarkin, M. Rabinovitz, *Synth. Met.* 9 (1984) 125.
 [3] Arbeitsvorschrift: C_8K wurde aus Kalium und Graphit durch Röhren bei $200^\circ C$ hergestellt. Siehe hierzu: J. M. Lallancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3058. - 3: Zu frisch hergestelltem C_8K (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 Röhren bei Raumtemperatur (H_2 -Entwicklung) wird die rote Reaktionsmischung vorsichtig mit Wasser versetzt, filtriert und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Verdampfen des Solvens werden 3.7 g (1.8 mmol) 3 (70% Ausbeute, $F_p = 208^\circ C$, aus Ethanol, Lit. $208-210^\circ C$ [4]) erhalten. - 4: 72% Ausbeute, $F_p = 216^\circ C$, aus Methanol, Lit. $212-213^\circ C$ [4].
 [4] I. Heilbron: *Dictionary of Organic Compounds*, 5. Aufl., Chapman and Hall, London 1982, S. 2197, 4570.
 [5] Die $AlCl_3$ -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 $(RB)_4(CR')_2$, $(RB)_4(CR')_2H_2$ und $(RB)_2(CR')_4$ mit $R, R' = H$, Alkyl haben wegen ihres Elektronenmangels Carbaboran-Strukturen^[1]. Durch Elektronendonator-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 B_4C_2 -Ring 2, für dessen Stammverbindung $B_4C_2H_8$ eine *nido*-Struktur zu erwarten ist. Das wenig lufstempfindliche 2 entsteht durch Enthalogenierung



des aus Bis(dichlorboryl)methan und $Me_3Si-NMe_2$ erhaltenen Bis(aminoboryl)-Derivats 1 mit Na/K-Legierung^[4]. Aufgrund der 1H -NMR-Daten [$\delta = 0.91$ (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 $105^\circ C$ koaleszieren weder die CH_2 - noch die CH_3 -Signale (in $[D_8]Toluol$), was auf eine relativ starre Konformation und eine starke (BN)- π -Bindung hindeutet. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 53.7$ ist typisch für ein Diboran mit Alkyl- und Me_2N -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)diboran, den entsprechenden Dreiring, konnten nicht gefunden werden.

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan 2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ 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 Verdrillung zwischen den Ebenen NBBC und BNC₂ ist gering ($2-6^\circ$) und ermöglicht eine gute π -Wechselwirkung mit einem kurzen B-N-Abstand. Die Abstände im Ring entsprechen den Werten für Einfachbindungen.

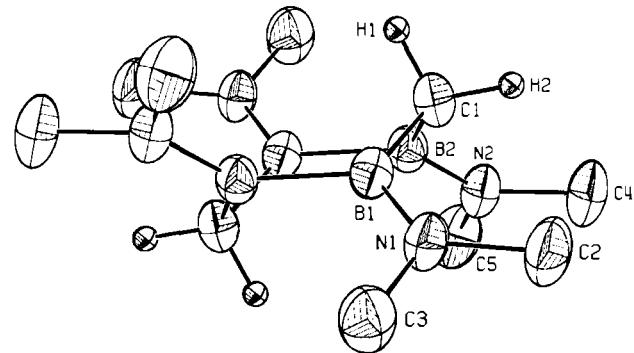


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines der beiden Moleküle von 2 im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, für Methylen-H-Atome willkürlich; Methyl-H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] (gemittelte Werte für beide Moleküle, Standardabweichungen 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-dithiatetraborinan^[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 Dithiatetraborinan eine Twistform ein.

Eingegangen am 26. März 1984 [Z 777]

- [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) $(Cl_2B)_2CH_2$ [5] in 35 mL Pentan werden 7.9 g (67.5 mmol) $Me_3Si-NMe_2$ in 35 mL Pentan getropft. Nach 2.5 h Erhitzen unter Rückfluß destilliert man 1 (5.5 g, 84%) bei $25^\circ C/0.01$ 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 Röhren bei $20^\circ C$ wird filtriert. Man destilliert 2 bei $65^\circ C/0.01$ Torr und kristallisiert es aus CH_2Cl_2 um (0.73 g, 29%; $F_p = 144^\circ C$, 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 $\bar{P}1$, $a = 11.386(6)$, $b = 9.940(2)$, $c = 7.242(3)$ Å, $\alpha = 96.78(3)$, $\beta = 90.04(7)$, $\gamma = 90.39(2)$, $Z = 2$; $R = 0.058$ für 2539 unabhängige Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, $Mo_K\alpha$ -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.

[*] 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.