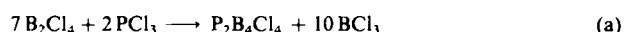


B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> gehen beim Erhitzen in Trihalogenboran und kurzlebige BX-Spezies<sup>[2]</sup> oder stabile Käfigmoleküle B<sub>n</sub>X<sub>n</sub> (X = Cl, Br; n = 8–12) über<sup>[3]</sup>. Bei der Copyrolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen und B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> entstehen perhalogenierte Carborane<sup>[4]</sup>; über den Reaktionsverlauf ist wenig bekannt. Der im folgenden beschriebenen Untersuchung lag die Frage zugrunde, ob durch Copyrolyse auch andere Heteroatome in halogensubstituierte Borcluster eingefügt werden können.

Bei der Pyrolyse einer Mischung von B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und PCl<sub>3</sub> bei 330°C entsteht neben geringen Anteilen anderer Produkte *closo*-3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-diphosphahexaboran(4) **1** als hygroskopischer, farbloser, kristalliner Festkörper. B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> ist offensichtlich nicht nur Lieferant für „BCl“-Bausteine, sondern wirkt zugleich als Reduktionsmittel. Idealisiert ist die Umsetzung in Gleichung (a) wiedergegeben. Im Mas-



1

senspektrum des Rohprodukts treten zusätzlich Signale auf, die einem Molekül der Zusammensetzung P<sub>2</sub>B<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub> und dessen Fragment-Ionen zugeordnet werden müssen.

Zusammensetzung und Struktur des Phosphorborans **1** ergeben sich aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1). Da beide Phosphoratome je drei Elektronen für Gerüstbindungen zur Verfügung stellen können, ist nach den Wade-Regeln ein *closo*-Hexaboran zu erwarten, dessen Struktur

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1**.

<sup>11</sup>B-NMR (relativ zu BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, 25.67 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Raumtemperatur (RT)); δ<sub>1</sub> = 2.5, δ<sub>2</sub> = 22.1 (Intensitätsverhältnis 1:1, Halbwertsbreite 128 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (relativ zu 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 32.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): δ = –187. – MS (70 eV; berechnetes und gemessenes <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl/<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B-Isotopenverteilungsmuster stimmen überein): M<sup>+</sup> (rel. Intensität 84%), B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub><sup>+</sup> (7), B<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub><sup>+</sup> (7), [M – BCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), P<sub>2</sub><sup>+</sup> (30), PB<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> (27), P<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> (12), B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> (8), BCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (17)

sich vom Oktaeder ableiten lassen sollte. Der Clusteraufbau folgt aus den Werten für die chemische Verschiebung der Boratome, die *cis*-Anordnung der Phosphoratome aus der Tatsache, daß zwei <sup>11</sup>B-NMR-Signale (Verhältnis 1:1) beobachtet werden. Die röntgenographisch ermittelte Struktur (Abb. 1)<sup>[5]</sup> bestätigt die Deutung der Spektren.

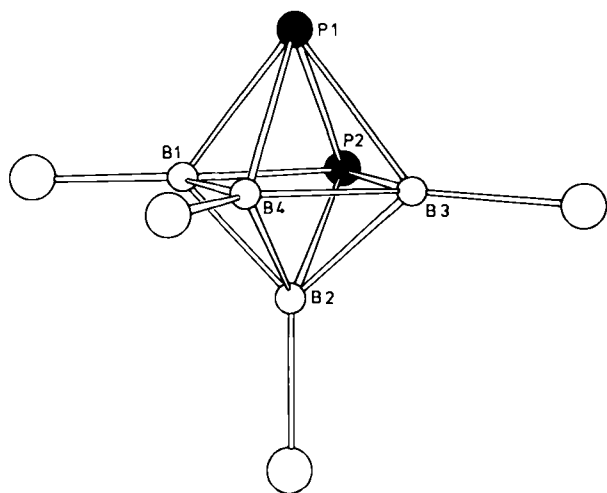


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: P1–P2 222.2(3), B2–B4 167.8(12), übrige B–B (Mittelwert) 173, B–P (Mittelwert) 200, B–Cl (Mittelwert) 176; B1–P1–B3 76.8(4), B1–P2–B3 77.6(4), P1–P2–B2 81.9(3), P2–P1–B4 82.3(3), P2–B2–B4 98.2(5), B1–B2–B3 94.0(6), P1–B4–B2 97.6(5), B1–B4–B3 92.3(6).

Anhand der Abstände und Winkel läßt sich die durch die großen Phosphoratome bedingte Verzerrung des Oktaeders erkennen. Die Winkel an den Phosphoratomen sind durch das Herausrücken aus den idealen Oktaederpositionen verkleinert, die an den *trans*-ständigen Boratomen B2 und B4 vergrößert. Der P–P-Abstand entspricht einer Einfachbindung, die gegenüberliegende Bindung B2–B4 ist mit 168 pm kürzer als für B–B-Bindungen in Clustern üblich. Die B–P- und die übrigen B–B-Bindungen sind, wie für **1** zu erwarten, länger als entsprechende Zweizentrenbindungen. In Phosphanboranen R<sub>3</sub>P–BR<sub>3</sub> sind mit einer Ausnahme die B–P-Bindungen kürzer als 190 pm; beim Diphosphaborirandring von (tBuP)<sub>2</sub>BNiEt<sub>2</sub> beträgt der B–P-Abstand 189.3 pm<sup>[6]</sup>, in einem der wenigen bisher bekannten Cluster mit Phosphoratomen im Gerüst, dem Phosphacarboran CHPB<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>, 202 pm<sup>[7]</sup>.

## Arbeitsvorschrift

1.5 g (9.2 mmol) B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und 1.0 g (7.2 mmol) PCl<sub>3</sub> werden in einen 250-mL-Dickwandkolben mit Aufschlagspitze unter Vakuum einkondensiert. Nach dem Abschmelzen und Auftauen wird das Gemisch 1 h auf 330°C erhitzt und in ca. 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Man entfernt bei 0°C flüchtige Anteile, extrahiert den ockerfarbenen Rückstand mehrmals mit jeweils ca. 5 mL BCl<sub>3</sub>, entfernt das Lösungsmittel, sublimiert den farblosen Festkörper durch gelindes Erwärmen in den gekühlten Kolbenhals und spült mit wenig BCl<sub>3</sub> in ein anderes Pyrolysegefäß. Bortrichlorid wird im Vakuum entfernt. Nach kurzem Tempern bei 240°C und langsamem Abkühlen scheiden sich 50 bis 100 mg **1** in farblosen, hydrolyseempfindlichen Nadeln ab. Im abgeschlossenen, evakuierten Röhrchen schmilzt die Verbindung bei 74–75°C. Ausbeute: 15–25% (bei Reaktion gemäß Gl. (a)).

Eingegangen am 30. September 1987 [Z 2450]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

## CAS-Registry-Nummern:

1: 112897-10-6 / B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: 13701-67-2 / PCl<sub>3</sub>: 7719-12-2.

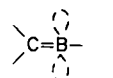
- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 15 (Borverbindungen 2, Carborane 1)*, Springer, Berlin 1974.
- [2] R. Weinmann, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1985.
- [3] T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2366.
- [4] W. Keller, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1987.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbna* (Nr. 60), *a* = 600.2(2), *b* = 1240.1(3), *c* = 2270.6(8) pm, *Z* = 8; ρ<sub>ber.</sub> = 1.941 g cm<sup>–3</sup>, μ = 16.93 cm<sup>–1</sup> (MoKα); *T* = 170 K; 2471 unabhängige Reflexe (2θ < 60°), 1825 beobachtete mit *F* > 3σ(*F*); *R* = 0.073. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52767, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 31.
- [7] H. S. Wong, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1350.

## Lewis-Basen-Addukte von Methylboranen\*\*

Von Heidi Lukasch, Günter Schmidt-Lukasch, Uwe Lippold und Armin Berndt\*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

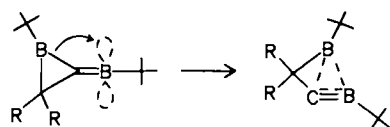
Auf den ausgeprägten Lewis-Säure-Charakter des dikoordinierten Boratoms von Methylboranen **1** hat Jutzi bereits 1975 hingewiesen<sup>[1]</sup>. In den inzwischen beschriebenen stabilen<sup>[2]</sup> Methylboranen **2–4**<sup>[3–6]</sup> wird die Elektronen-



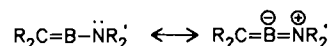
[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. H. Lukasch, Dipl.-Chem. G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

lücke am Boratom intramolekular aufgefüllt: in **2**<sup>[3]</sup> nicht-klassisch<sup>[4]</sup> durch einen benachbarten Boriranring, in **3**<sup>[5]</sup> und **4**<sup>[6]</sup> klassisch durch ein Elektronenpaar des Stickstoff-Substituenten am Boratom. Wir haben jetzt Methylenborane hergestellt, in denen die Elektronenlücke am Boratom intermolekular durch Lewis-Basen (Tetrahydrofuran, Pyridinderivate) besetzt wird.



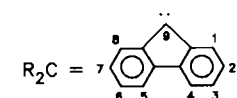
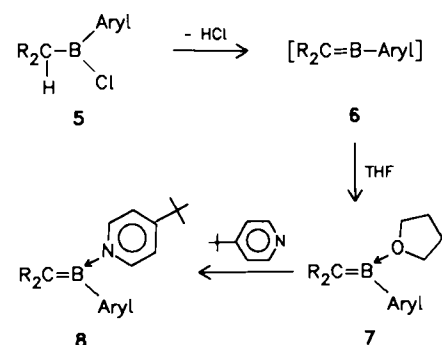
2, R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



3, R<sub>2</sub>C = Fluorenyliden, HNR'<sub>2</sub> = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin

4, R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R' = *i*Pr

Die Arylchlorfluorenylborane **5a** und **5b** lassen sich analog zu Chlorfluorenylmesitylboran **5c**<sup>[7]</sup> aus Fluorenylnatrium und den entsprechenden Aryldichlorboranen in Pentan herstellen. Ihre Umsetzung mit *tert*-Butyllithium bei -78°C in THF führt zu den Methylenboran-Tetrahydrofuran-Addukten **7a** bzw. **7b** (**7a** kristallisiert aus). **7c** erhält man aus **5c** und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium als Base. Das koordinierte THF in **7a-c** läßt sich glatt durch 4-*tert*-Butylpyridin verdrängen, wobei tiefblaues<sup>[8]</sup> **8a** sowie rotes<sup>[8]</sup> **8b** und **8c** entstehen. Das nichtklassisch stabili-



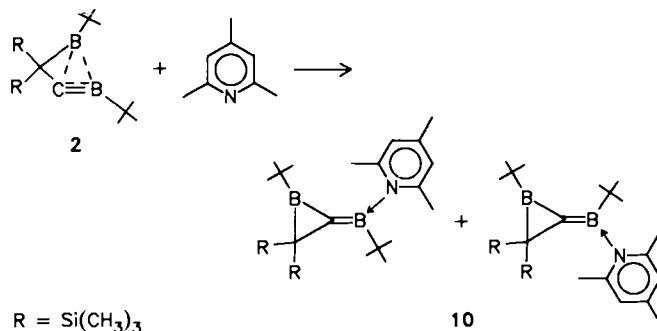
a, Aryl = 2,4,6-Triisopropylphenyl

b, Aryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl

c, Aryl = 2,4,6-Trimethylphenyl

sierte **2** ist gegenüber THF inert, reagiert aber mit 2,4,6-Trimethylpyridin<sup>[9]</sup> zum roten Addukt **10**. Die Bildung tief-farbiger Addukte mit Pyridinderivaten kann somit als Nachweisreaktion für Methylenborane verwendet werden.

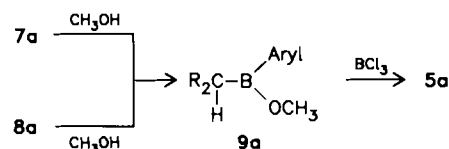
**7a** und **8a** addieren Methanol unter Bildung des Methoxyborans **9a**; **7b,c** und **8b** werden durch Methanol in Fluoren und die entsprechenden Aryldimethoxyborane gespalten. **9a** kann durch Umsetzung mit BCl<sub>3</sub> in **5a** zurückverwandelt werden. Die Reaktionen von **7a** und **8a** mit HCl führen zu Produktgemischen, die kein **5a** enthalten.



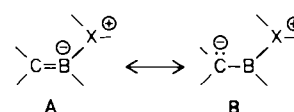
R = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

10

Die Strukturen der Verbindungen **5** und **7-10** folgen aus den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>[10]</sup> sowie aus dem beschriebenen Reaktionscyclus. Der Doppelbindungscharakter der C-B-Bindung in **7** und **8** ergibt sich



aus den unterschiedlichen NMR-chemischen Verschiebungen der Atome C1-C4 und C8-C5 sowie C4a, C9a und C4b, C8a des Fluorengerüsts, die die unsymmetrische Substitution am Boratom spiegeln. In **10** sind beide Enden der partiellen C-B-Doppelbindung unsymmetrisch substituiert, so daß *Z,E*-Isomere zu erwarten sind; sie geben sich durch Verdoppelung der Anzahl der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu erkennen. Bei Raumtemperatur ist das zweite Isomer gerade noch zu erkennen, beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf -40°C kristallisiert das in höherer Konzentration vorhandene Isomer zum Teil aus, in Lösung liegen dann beide Isomere in vergleichbaren Mengen vor. Die chemischen Verschiebungen der C9-Atome von **7** und **8** (δ=108-110)<sup>[12]</sup> und die des doppelt borgebundenen C-Atoms in **10** (δ=92.8) zeigen Elektronenüberschuß entsprechend Grenzformel **B**<sup>[12]</sup> an.



Die Delokalisierung dieser negativen Ladung führt zur Abschirmung der quasi *ortho*- und *para*-ständigen C-Atome 1, 3, 6, 8, 4a und 4b des Fluorengerüsts in **7** und **8** bzw. des Boratoms im Dreiring von **10** (δ(<sup>11</sup>B)=37 gegenüber 80 in Boriranen).

Alle Versuche, **7a-c** durch Abpumpen des THF im Hochvakuum in die Lewis-Basen-freien Methylenborane **6a-c** umzuwandeln, führten zur Zersetzung der Verbindungen.

#### Arbeitsvorschriften

**7a:** Zu 13.1 g (31.5 mmol) **5a** in 130 mL THF tropft man bei -78°C unter Rühren sehr langsam (ca. 1.5 h) 75.0 mL einer 0.42 molaren Lösung (31.5 mmol) von *tert*-Butyllithium in Pentan. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird langsam auf -10 bis 0°C erwärmt, wobei das ausgefallene Produkt vollständig in Lösung geht. Bei -40°C kristallisiert **7a** quantitativ und spektroskopisch rein aus.

**8a:** Zu einer Suspension von 1.36 g (2.45 mmol) **7a** in 20 mL Pentan werden bei -20°C 0.41 g (3.03 mmol) 4-*tert*-Butylpyridin getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 3 h, pipettiert das Lösungs-

mittel ab, wäscht den tiefblauen Niederschlag zweimal mit je 10 mL Pentan und trocknet ihn im Ölpumpenvakuum. **8a** ist in Kohlenwasserstoffen und Ethern schwerlöslich, zersetzt sich rasch in  $\text{CDCl}_3$  und langsam in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

**10**: Zu einer Lösung von 1.68 g (5.5 mmol) **2** in 20 mL Pentan tropft man bei  $-40^\circ\text{C}$  0.73 mL (5.5 mmol) 2,4,6-Trimethylpyridin. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt 30 min und gibt soviel Ether zu, daß das ausgefallene Produkt **10** wieder gelöst wird (ca. 30 mL); **10** kristallisiert beim Kühlen der Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  aus.

Eingegangen am 13. Januar 1988 [Z 2570]

- [1] P. Jutz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 232.
- [2] Instabile Methylenborane wurden in Matrix beobachtet: G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1065.
- [3] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.
- [4] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 825; G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 521.
- [5] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659.
- [6] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1069.
- [7] C. Pies, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 275.
- [8] Auch die Pyridinaddukte von Borabenzol und Boranaphthalin sind farblich: R. Boese, N. Funke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1644.
- [9] Das Addukt von **2** und 4-*tert*-Butylpyridin ist für eine spektroskopische Charakterisierung zu unbeständig.
- [10] NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  (**5a**, **9a**, **10**),  $[\text{D}_6]\text{THF}$  (**7a**) bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**8a**). Wenn nicht anders angegeben 100 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR, 300 MHz- $^1\text{H}$ -NMR, 96 MHz- $^{11}\text{B}$ -NMR. **5a**: Orangefarbenes Öl,  $K_p = 250^\circ\text{C}$  (0.001 Torr), Ausbeute 47%. -  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 7.81, 7.44$  (je d, je 2 H;  $\text{H}_{1,8}$  und  $\text{H}_{4,5}$ ), 7.35, 7.21 (je t, je 2 H;  $\text{H}_{2,7}$  und  $\text{H}_{3,6}$ ), 6.91 (s, 2 H; *m*-H), 4.45 (s, 1 H;  $\text{H}_9$ ), 2.87 (m, 1 H; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.18 (m, 2 H; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.25 (d, 6 H; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.13 (br. d, 12 H; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 150.4$  (s, 1 C; *p*-C), 148.2 (s, 2 C; *o*-C), 143.3, 141.1 (je s, je 2 C;  $\text{C}_{8a,9a}$  und  $\text{C}_{4a,4b}$ ), 137.1 (br. s, 1 C; *i*-C), 126.5, 126.4, 125.9 (je d, je 2 C;  $\text{C}_{2,7}$ ,  $\text{C}_{3,6}$  und  $\text{C}_{1,8}$ ), 120.4, 119.8 (je d, je 2 C; *m*-C und  $\text{C}_{4,5}$ ), 52.9 (br. d, 1 C;  $\text{C}_9$ ), 35.8 (d, 2 C; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 34.4 (d, 1 C; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 25.4, 23.1 (je br. q, je 2 C; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) [11], 24.0 (q, 2 C; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B}$ -NMR (32 MHz):  $\delta = 78$ . **7a**: Orangefarbene Quader,  $F_p = 102^\circ\text{C}$  (Zers.). -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 8.76$  (d, 1 H; Fluorenyl-H), 7.78–6.53 (m, 7 H; Fluorenyl-H), 6.95 (s, 2 H; *m*-H), 3.58 (t; THF), 3.40 (m, 2 H; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.89 (m, 1 H; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.75 (m; THF) (2.5 Moleküle THF pro Molekül **7a**), 1.30, 1.16, 0.94 (je d, je 6 H; CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 149.6$  (s, 2 C; *o*-C), 148.6, 147.2 (je s, je 1 C;  $\text{C}_{8a,9a}$ ), 146.7 (s, 1 C; *p*-C), 133.3, 132.3 (je s, je 1 C;  $\text{C}_{4a,4b}$ ), 123.4, 122.4 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{2,7}$ ), 122.4, 121.8 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{4,5}$ ), 119.9 (d, 2 C; *m*-C), 117.7 (d, 2 C;  $\text{C}_{1,8}$ ), 116.3, 116.1 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{3,6}$ ), 108.5 (br. s, 1 C;  $\text{C}_9$ ), 68.1 (t; THF- $\text{C}_{3,4}$ ), 35.3 (d, 1 C; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 34.6 (d, 2 C; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 26.2 (t; THF- $\text{C}_{3,4}$ ), 25.4, 24.9, 24.7 (je q, je 2 C; CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) [11]; das Signal für das *ipso*-C-Atom konnte nicht beobachtet werden, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  tritt es als breites Singulett bei  $\delta = 146$  auf.  $^{11}\text{B}$ -NMR (128 MHz):  $\delta = 46$ . **8a**: Tiefblaue Kristalle,  $F_p = 260^\circ\text{C}$ , Ausbeute 81%. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 8.76$  (d, 1 H; arom. H), 7.84–6.66 (m, 13 H; arom. H), 3.15 (m, 2 H; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.88 (m, 1 H; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.35 (s, 9 H; C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 1.64, 0.94, 0.85 (je d, je 6 H; CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 168.8$  (s, 1 C; Pyridin- $\text{C}_4$ ), 150.6 (s, 2 C; *o*-C), 149.2 (s, 1 C; *p*-C), 146.3 (d, 2 C; Pyridin- $\text{C}_{2,6}$ ), 147.6, 143.0 (je s, je 1 C;  $\text{C}_{8a,9a}$ ), 139.4 (br. s, 1 C; *i*-C), 134.5, 133.4 (je s, je 1 C;  $\text{C}_{4a,4b}$ ), 123.9 (d, 2 C; Pyridin- $\text{C}_{3,5}$ ), 123.7, 123.6 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{2,7}$ ), 121.0 (d, 2 C; *m*-C), 121.6, 119.7 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{4,5}$ ), 119.5, 119.4 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{1,8}$ ), 119.3, 118.5 (je d, je 1 C;  $\text{C}_{3,6}$ ), 109.6 (br. s, 1 C;  $\text{C}_9$ ), 36.2 (s, 1 C; C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 35.4 (d, 2 C; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 34.3 (d, 1 C; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 29.8 (q, 3 C; C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 24.7, 24.3, 24.0 (je q, je 2 C; CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) [11];  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 42$ . **9a**: Farblose Kristalle,  $F_p = 88^\circ\text{C}$ , Ausbeute 61%. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.78$ –6.91 (m, 10 H; arom. H), 3.93 (s, 1 H;  $\text{H}_9$ ), 3.76 (s, 3 H; OCH<sub>3</sub>), 2.32 (m, 1 H; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 2.08 (m, 2 H; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.25, 1.06, 0.80 (je d, je 6 H; CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) [11];  $^{13}\text{C}$ -NMR (25 MHz):  $\delta = 149.5$  (s, 1 C; *p*-C), 149.0 (s, 2 C; *o*-C), 145.2 (s, 2 C;  $\text{C}_{8a,9a}$ ), 140.7 (s, 2 C;  $\text{C}_{4a,4b}$ ), 133.7 (br. s, 1 C; *i*-C), 125.9 (d, 4 C;  $\text{C}_{2,7}$  und  $\text{C}_{3,6}$ ), 125.4 (d, 2 C;  $\text{C}_{1,8}$ ), 120.1 (d, 2 C; *m*-C), 119.2 (d, 2 C;  $\text{C}_{4,5}$ ), 56.5 (q, 1 C; OCH<sub>3</sub>), 47.1 (br. d, 1 C;  $\text{C}_9$ ), 35.3 (d, 2 C; *o*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 34.3 (d, 1 C; *p*-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 25.4, 24.1, 23.5 (je q, je 2 C; CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) [11];  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 50$ . **10**: Dunkelrote Kristalle,  $F_p = 174^\circ\text{C}$  (teilweise Zers.), Ausbeute 58%. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.30$  (s, 2 H; arom. H), 2.97 (s, 6 H; *o*-CH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 3 H; *p*-CH<sub>3</sub>), 1.23, 0.91 (je s, je 9 H; C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 0.23 (s, 18 H; Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 155.0$  (s, 2 C; *o*-C), 153.5 (s, 1 C; *p*-C), 125.9 (d, 2 C; *m*-C), 92.8 (br. s, 1 C;  $\text{CB}_2$ ), 32.1, 29.8 (je q, je 3 C, C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 24.5 (q, 2 C; *o*-CH<sub>3</sub>), 22.2, 22.0 (je br. s, je 1 C; C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 20.8 (q, 1 C; *p*-CH<sub>3</sub>), 17.0 (s, 1 C;  $\text{CSi}_2$ ), 3.7 (q, 6 C; Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 154.3, 154.1$  (je s, je 2 C; *o*-C), 152.0, 151.7 (je s, je 1 C; *p*-C),

125.0, 124.8 (je d, je 2 C; *m*-C), 32.3, 31.3, 29.7, 29.0 (je q, je 3 C; C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 24.3, 23.7 (je q, je 2 C; *o*-CH<sub>3</sub>), 21.0, 20.9 (je q, je 1 C; *p*-CH<sub>3</sub>), 16.4 (s, 2 C;  $\text{CSi}_2$ ), 2.8, 2.6 (je q, je 6 C; Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), die Signale für  $\text{CB}_2$  und C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> wurden nicht beobachtet;  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 63, 37$ .

[11] Zur Diastereotopie von Methylgruppen einer Isopropylgruppe vgl. H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2143.

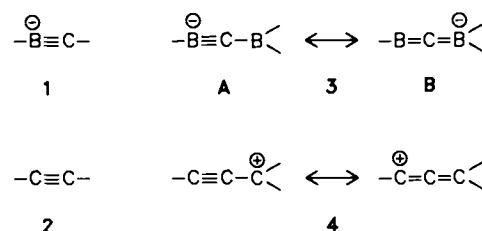
[12] In Fluorenyllithium findet man für das entsprechende C-Atom (C-9)  $\delta(^{13}\text{C}) = 82.6$ : D. H. O'Brien in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. A. Elsevier, Amsterdam 1980, S. 303.

## Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung\*\*

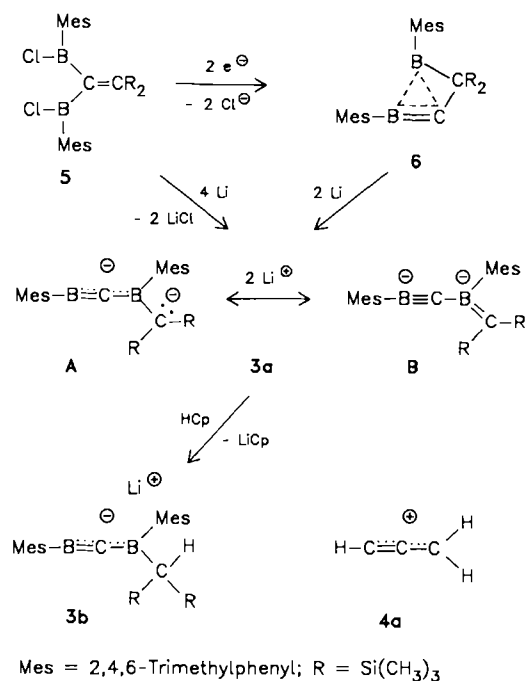
Von Ralf Hunold, Jürgen Allwohn, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung, d.h. Borataalkin-Ionen<sup>[1]</sup> **1**, die isoelektronisch mit Alkinen **2** sind, wurden bisher nicht beschrieben<sup>[2]</sup>. Mit den Diborverbindungen **3**<sup>[1]</sup>, die isoelektronisch mit Propargyl/Allenyl-Kationen **4**<sup>[1,3]</sup> sind, stellen wir die ersten Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung vor.



Das im Borylrest lithiierte Dianion **3a**<sup>[4]</sup> entsteht bei der Umsetzung des 1,1-Bis(boryl)ethens **5**<sup>[5]</sup> oder des daraus mit K/Na-Legierung in Pentan zugänglichen **6** mit Li-



[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.