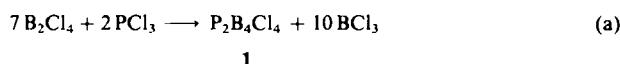


B_2X_4 gehen beim Erhitzen in Trihalogenboran und kurzlebige BX -Spezies^[2] oder stabile Käfigmoleküle B_nX_n ($X = Cl, Br; n = 8-12$) über^[3]. Bei der Copyrolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen und B_2X_4 entstehen perhalogenierte Carborane^[4]; über den Reaktionsverlauf ist wenig bekannt. Der 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_2Cl_4 und PCl_3 bei 330°C entsteht neben geringen Anteilen anderer Produkte *closo*-3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-diphosphahexaboran(4) **1** als hygrokopischer, farbloser, kristalliner Festkörper. B_2Cl_4 ist offensichtlich nicht nur Lieferant für „ BCl^- “-Bausteine, sondern wirkt zugleich als Reduktionsmittel. Idealisiert ist die Umsetzung in Gleichung (a) wiedergegeben. Im Mas-



senspektrum des Rohprodukts treten zusätzlich Signale auf, die einem Molekül der Zusammensetzung $P_2B_4Cl_4$ und dessen Fragment-Ionen zugeordnet werden müssen.

Zusammensetzung und Struktur des Phosphaborans **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**.

¹¹B-NMR (relativ zu $BF_3 \cdot OEt_2$, 25.67 MHz, C_6D_6 , Raumtemperatur (RT)); $\delta_1 = 2.5$, $\delta_2 = 22.1$ (Intensitätsverhältnis 1:1, Halbwertsbreite 128 Hz). - ³¹P-NMR (relativ zu 85proz. H_3PO_4 , 32.2 MHz, C_6D_6 , RT); $\delta = -187$. - MS (70 eV; berechnetes und gemessenes $^{35}Cl/^{37}Cl/^{11}B/^{10}B$ -Isotopenverteilungsmuster stimmen überein); M^{\oplus} (rel. Intensität 84%), $B_4Cl_4^{\oplus}$ (7), $B_3Cl_4^{\oplus}$ (7), $[M-BCl_3]^{\oplus}$ (100), P_4^{\oplus} (30), $PB_2Cl_2^{\oplus}$ (27), $P_2B_2Cl_2^{\oplus}$ (12), $B_2Cl_2^{\oplus}$ (8), BCl_2^{\oplus} (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 ¹¹B-NMR-Signale (Verhältnis 1:1) beobachtet werden. Die röntgenographisch ermittelte Struktur (Abb. 1)^[5] bestätigt die Deutung der Spektren.

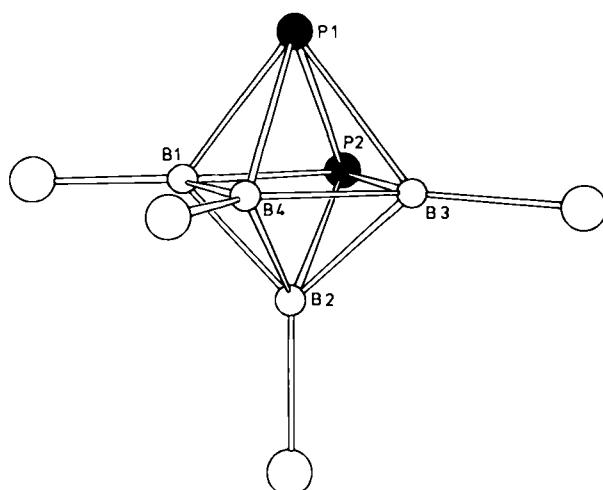


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: P1-P2 222.2(3), B2-B4 167.8(12), übrige B-B(Mittelwert) 173, B-P(Mittelwert) 200, B-Cl(Mittelwert) 176; B1-P1-B3 76.8(4), B1-P2-B3 77.6(4), P1-P2-B2 81.9(3), P2-P1-B4 82.3(3), P2-B2-B4 98.2(5), B1-B2-B3 94.0(6), P1-B4-B2 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 Phosphaboranen R_3P-Br_3 sind mit einer Ausnahme die B-P-Bindungen kürzer als 190 pm; beim Di-phosphaborirandreiring von $(tBuP)_2BNEt_2$ beträgt der B-P-Abstand 189.3 pm^[6], in einem der wenigen bisher bekannten Cluster mit Phosphoratomen im Gerüst, dem Phosphacarboran $CHPB_{10}H_8Cl_2$, 202 pm^[7].

Arbeitsvorschrift

1.5 g (9.2 mmol) B_2Cl_4 und 1.0 g (7.2 mmol) PCl_3 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_3 , entfernt das Lösungsmittel, sublimiert den farblosen Festkörper durch gelindes Erwärmen in den gekühlten Kolbenhals und spült mit wenig BCl_3 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_2Cl_4 : 13701-67-2 / PCl_3 : 7719-12-2.

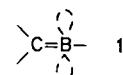
- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 15 (Borverbindungen 2. Carborane 1)*, Springer, Berlin 1974.
- [2] R. Weinmann, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1985.
- [3] T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2366.
- [4] W. Keller, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1987.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: orthorhomatisch, Raumgruppe $Pbna$ (Nr. 60), $a = 600.2(2)$, $b = 1240.1(3)$, $c = 2270.6(8)$ pm, $Z = 8$; $\rho_{ber.} = 1.941$ g cm⁻³, $\mu = 16.93$ cm⁻¹ (M_{O_K}); $T \approx 170$ K; 2471 unabhängige Reflexe ($2\theta < 60^\circ$), 1825 beobachtete mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.073$. 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 Methylenboranen**

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

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

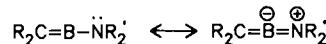
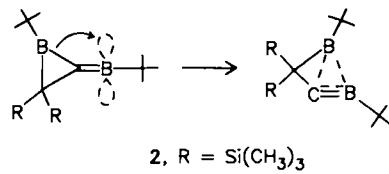
Auf den ausgeprägten Lewis-Säure-Charakter des dikoordinierten Boratoms von Methylenboranen **1** hat Jutzi bereits 1975 hingewiesen^[1]. In den inzwischen beschriebenen stabilen^[2] Methylenboranen **2-4**^[3-6] wird die Elektronen-



[*] 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.

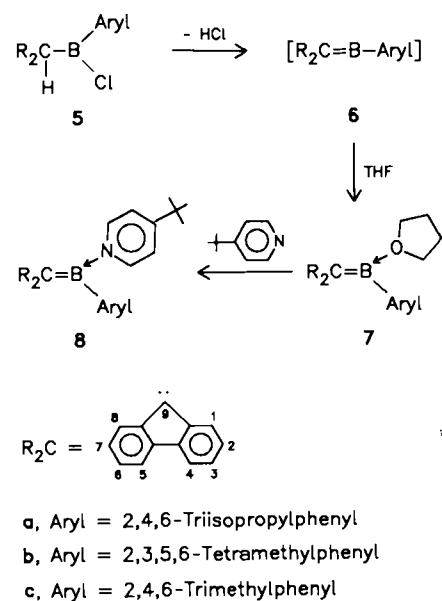
lücke am Boratom *intramolekular* aufgefüllt: in **2**^[3] nicht-klassisch^[4] durch einen benachbarten Boriranring, in **3**^[5] und **4**^[6] klassisch durch ein Elektronenpaar des Stickstoff-Substituenten am Boratom. Wir haben jetzt Methylenborane hergestellt, in denen die Elektronenlücke am Boratom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



3, R₂C = Fluorenylid, HNR'₂ = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin

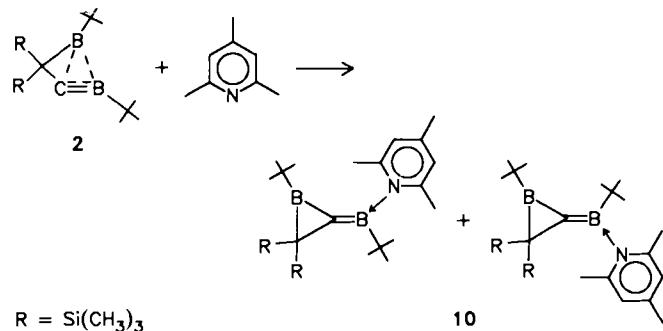
4, R = Si(CH₃)₃, R' = iPr

Die Arylchlorfluorenylboration **5a** und **5b** lassen sich analog zu Chlorfluorenylmesitylboran **5c**^[7] 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^[8] **8a** sowie rotes^[8] **8b** und **8c** entstehen. Das nichtklassisch stabilisierte **2** ist gegenüber THF inert, reagiert aber mit 2,4,6-Tetramethylpyridin^[9] zum roten Addukt **10**. Die Bildung tiefroter Addukte mit Pyridinderivaten kann somit als Nachweisreaktion für Methylenborane verwendet werden.

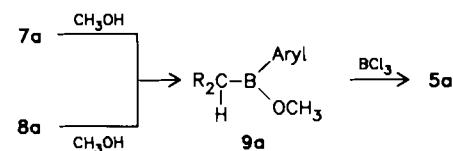


sierte **2** ist gegenüber THF inert, reagiert aber mit 2,4,6-Tetramethylpyridin^[9] zum roten Addukt **10**. Die Bildung tiefroter Addukte mit Pyridinderivaten kann somit als Nachweisreaktion für Methylenborane verwendet werden.

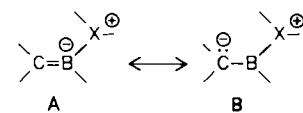
7a und **8a** addieren Methanol unter Bildung des Methoxyborans **9a**; **7b,c** und **8b** werden durch Methanol in Fluoren und die entsprechenden Aryldimethoxyborane gespalten. **9a** kann durch Umsetzung mit BCl₃ in **5a** zurückverwandelt werden. Die Reaktionen von **7a** und **8a** mit HCl führen zu Produktgemischen, die kein **5a** enthalten.



Die Strukturen der Verbindungen **5** und **7-10** folgen aus den ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren^[10] sowie aus dem beschriebenen Reactionszyklus. 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 ¹³C-NMR-Spektrum zu erkennen. Bei Raumtemperatur ist das zweite Isomer gerade noch zu erkennen, beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in CD₂Cl₂ 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)^[12] und die des doppelt borgebundenen C-Atoms in **10** (δ = 92.8) zeigen Elektronenüberschuß entsprechend Grenzformel **B**^[12] 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** ($\delta^{(11)B}$ = 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 Röhren 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 röhrt man noch 3 h, pipettiert das Lösungs-

mittel ab, wäscht den tiefblauen Niederschlag zweimal mit je 10 mL Pentan und trocknet ihn im Ölumpenvakuum. **8a** ist in Kohlenwasserstoffen und Ethern schwerlöslich, zersetzt sich rasch in CDCl_3 und langsam in CD_2Cl_2 . **10**: Zu einer Lösung von 1.68 g (5.5 mmol) **2** in 20 mL Pentan tropft man bei -40°C 0.73 mL (5.5 mmol) 2,4,6-Trimethylpyridin. Man erwärmt auf Raumtemperatur, röhrt 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°C aus.

Eingegangen am 13. Januar 1988 [Z 2570]

- [1] P. Jutzi, *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. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* B43 (1988) 275.
- [8] Auch die Pyridinaddukte von Borabenzol und Boranaphthalin sind farbig: 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 CDCl_3 (**5a**, **9a**, **10**), [D_8]THF (**7a**) bzw. CD_2Cl_2 (**8a**). Wenn nicht anders angegeben 100 MHz- ^{13}C -NMR, 300 MHz- ^1H -NMR, 96 MHz- ^{11}B -NMR. **5a**: Orangefarbenes Öl, $K_p = 250^\circ\text{C}$ (0.001 Torr), Ausbeute 47%. - ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 7.81, 7.44$ (je d, je 2H; $\text{H}_{1,8}$ und $\text{H}_{4,5}$), 7.35, 7.21 (je t, je 2H; $\text{H}_{2,7}$ und $\text{H}_{3,6}$), 6.91 (s, 2H; $m\text{-H}$), 4.45 (s, 1H; H_9), 2.87 (m, 1H; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (m, 2H; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, 6H; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (br. d, 12H; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C -NMR: $\delta = 150.4$ (s, 1C; $p\text{-C}$), 148.2 (s, 2C; $o\text{-C}$), 143.3, 141.1 (je s, je 2C; $\text{C}_{8a,9a}$ und $\text{C}_{4a,4b}$), 137.1 (br. s, 1C; $i\text{-C}$), 126.5, 126.4, 125.9 (je d, je 2C; $\text{C}_{2,7}$, $\text{C}_{3,6}$ und $\text{C}_{1,8}$), 120.4, 119.8 (je d, je 2C; $m\text{-C}$ und $\text{C}_{4,5}$), 52.9 (br. d, 1C; C_9), 35.8 (d, 2C; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.4 (d, 1C; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4, 23.1 (je br. q, je 2C; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{11}B -NMR (32 MHz): $\delta = 78$. **7a**: Orangefarbene Quader, $F_p = 102^\circ\text{C}$ (Zers.). - ^1H -NMR: $\delta = 8.76$ (d, 1H; Fluorenil-H), 7.78–6.53 (m, 7H; Fluorenil-H), 6.95 (s, 2H; $m\text{-H}$), 3.58 (t; THF), 3.40 (m, 2H; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 (m, 1H; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (m; THF) (2.5 Moleküle THF pro Molekül **7a**), 1.30, 1.16, 0.94 (je d, je 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C -NMR: $\delta = 149.6$ (s, 2C; $o\text{-C}$), 148.6, 147.2 (je s, je 1C; $\text{C}_{8a,9a}$), 146.7 (s, 1C; $p\text{-C}$), 133.3, 132.3 (je s, je 1C; $\text{C}_{4a,4b}$), 123.4, 122.4 (je d, je 1C; $\text{C}_{2,7}$), 122.4, 121.8 (je d, je 1C; $\text{C}_{4,5}$), 119.9 (d, 2C; $m\text{-C}$), 117.7 (d, 2C; $\text{C}_{1,8}$), 116.3, 116.1 (je d, je 1C; $\text{C}_{3,6}$), 108.5 (br. s, 1C; C_9), 68.1 (t; $\text{THF-C}_{2,5}$), 35.3 (d, 1C; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.6 (d, 2C; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 (t; $\text{THF-C}_{3,4}$), 25.4, 24.9, 24.7 (je q, je 2C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); das Signal für das *ipso*-C-Atom konnte nicht beobachtet werden, in C_6D_6 tritt es als breites Singulett bei $\delta = 146$ auf; ^{11}B -NMR (128 MHz): $\delta = 46$. **8a**: Tiefblaue Kristalle, $F_p = 260^\circ\text{C}$, Ausbeute 81%. - ^1H -NMR: $\delta = 8.76$ (d, 1H; arom. H), 7.84–6.66 (m, 13H; arom. H), 3.15 (m, 2H; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.88 (m, 1H; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (s, 9H; $(\text{CH}_3)_3$), 1.64, 0.94, 0.85 (je d, je 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C -NMR: $\delta = 168.8$ (s, 1C; Pyridin-C₄), 150.6 (s, 2C; $o\text{-C}$), 149.2 (s, 1C; $p\text{-C}$), 146.3 (d, 2C; Pyridin-C_{2,6}), 147.6, 143.0 (je s, je 1C; $\text{C}_{8a,9a}$), 139.4 (br. s, 1C; $i\text{-C}$), 134.5, 133.4 (je s, je 1C; $\text{C}_{4a,4b}$), 123.9 (d, 2C; Pyridin-C_{3,5}), 123.7, 123.6 (je d, je 1C; $\text{C}_{2,7}$), 121.0 (d, 2C; $m\text{-C}$), 121.6, 119.7 (je d, je 1C; $\text{C}_{4,5}$), 119.5, 119.4 (je d, je 1C; $\text{C}_{1,8}$), 119.3, 118.5 (je d, je 1C; $\text{C}_{3,6}$), 109.6 (br. s, 1C; C_9), 36.2 (s, 1C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.4 (d, 2C; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.3 (d, 1C; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 (q, 3C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.7, 24.3, 24.0 (je q, je 2C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{11}B -NMR: $\delta = 42$. **9a**: Farblose Kristalle, $F_p = 88^\circ\text{C}$, Ausbeute 61%. - ^1H -NMR: $\delta = 7.78$ –6.91 (m, 10H; arom. H), 3.93 (s, 1H; H_9), 3.76 (s, 3H; OCH_3), 2.32 (m, 1H; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 (m, 2H; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25, 1.06, 0.80 (je d, je 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{13}C -NMR (25 MHz): $\delta = 149.5$ (s, 1C; $p\text{-C}$), 149.0 (s, 2C; $o\text{-C}$), 145.2 (s, 2C; $\text{C}_{8a,9a}$), 140.7 (s, 2C; $\text{C}_{4a,4b}$), 133.7 (br. s, 1C; $i\text{-C}$), 125.9 (d, 4C; $\text{C}_{2,7}$ und $\text{C}_{3,6}$), 125.4 (d, 2C; $\text{C}_{1,8}$), 120.1 (d, 2C; $m\text{-C}$), 119.2 (d, 2C; $\text{C}_{4,5}$), 56.5 (q, 1C; OCH_3), 47.1 (br. d, 1C; C_9), 35.3 (d, 2C; $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.3 (d, 1C; $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4, 24.1, 23.5 (je q, je 2C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); ^{11}B -NMR: $\delta = 50$. **10**: Dunkelrote Kristalle, $F_p = 174^\circ\text{C}$ (teilweise Zers.), Ausbeute 58%. - ^1H -NMR: $\delta = 7.30$ (s, 2H; arom. H), 2.97 (s, 6H; $o\text{-CH}_3$), 2.62 (s, 3H; $p\text{-CH}_3$), 1.23, 0.91 (je s, je 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.23 (s, 18H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C -NMR ([D_8]THF, -60°C): $\delta = 155.0$ (s, 2C; $o\text{-C}$), 153.5 (s, 1C; $p\text{-C}$), 125.9 (d, 2C; $m\text{-C}$), 92.8 (br. s, 1C; CB_2), 32.1, 29.8 (je q, je 3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.5 (q, 2C; $o\text{-CH}_3$), 22.2, 22.0 (je br. s, je 1C; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 20.8 (q, 1C; $p\text{-CH}_3$), 17.0 (s, 1C; CSi_2), 3.7 (q, 6C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; (CD_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 154.3$, 154.1 (je s, je 2C; $o\text{-C}$), 152.0, 151.7 (je s, je 1C; $p\text{-C}$),

125.0, 124.8 (je d, je 2C; $m\text{-C}$), 32.3, 31.3, 29.7, 29.0 (je q, je 3C; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24.3, 23.7 (je q, je 2C; $o\text{-CH}_3$), 21.0, 20.9 (je q, je 1C; $p\text{-CH}_3$), 16.4 (s, 2C; CSi_2), 2.8, 2.6 (je q, je 6C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), die Signale für CB_2 und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ wurden nicht beobachtet; ^{11}B -NMR: $\delta = 63$, 37.

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

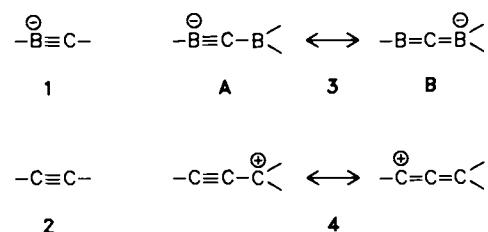
[12] In Fluorenyllithium findet man für das entsprechende C-Atom (C-9) $\delta(^{13}\text{C}) = 82.6$: D. H. O'Brien in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. A, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 303.

Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung**

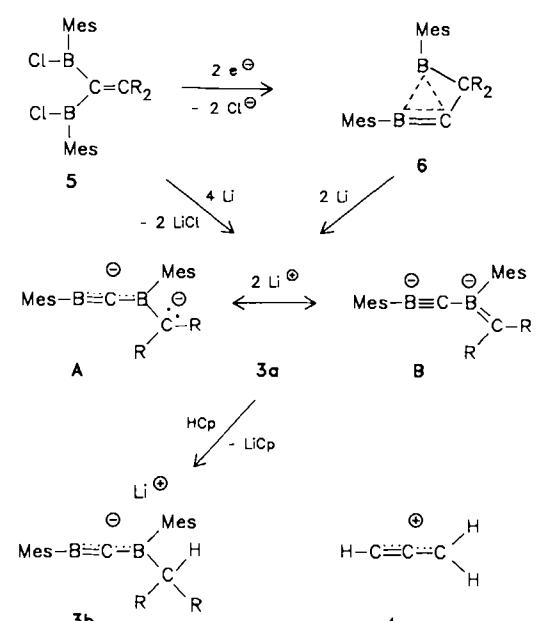
Von **Ralf Hunold**, **Jürgen Allwohn**, **Gerhard Baum**, **Werner Massa** und **Armin Berndt***

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

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



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



Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl; R = Si(CH₃)₃

[*] 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.