

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.

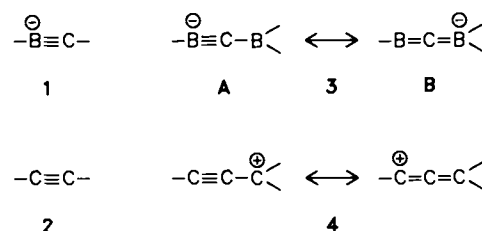
[12] In Fluorenyllithium findet man für das entsprechende C-Atom (C-9)  $\delta(^{13}\text{C}) = 82.6$ : D. H. O'Brien in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. A. Elsevier, Amsterdam 1980, S. 303.

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

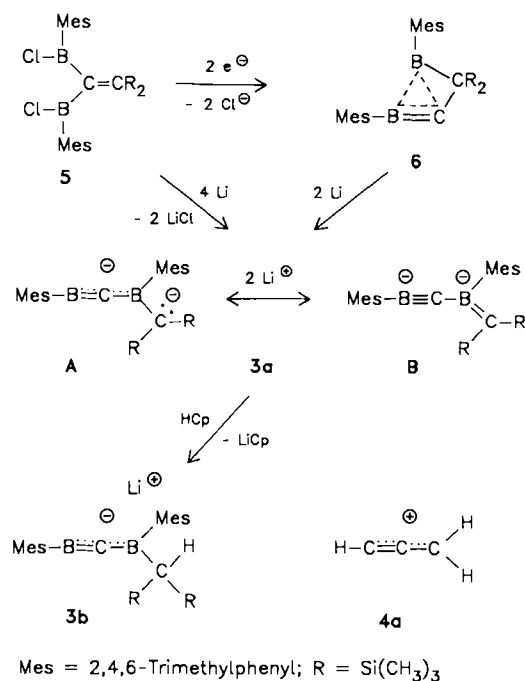
Von Ralf Hunold, Jürgen Allwohn, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt\*

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-



Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl; R = Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>

[\*] 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.

thium im Überschuß in Diethylether. Wesentlicher Schritt bei der Umwandlung von 6 in 3a ist die reduktive Spaltung der C-C-Bindung des C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Gerüsts.

Monoprotonierung von 3a mit Cyclopentadien HCp führt zum Lithiumsalz des Borylborataalkin-Ions 3b<sup>[4]</sup>, das aus Pentan mit einem Äquivalent Diethylether kristallisiert. Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> von 3b zeigt Abbildung 1.

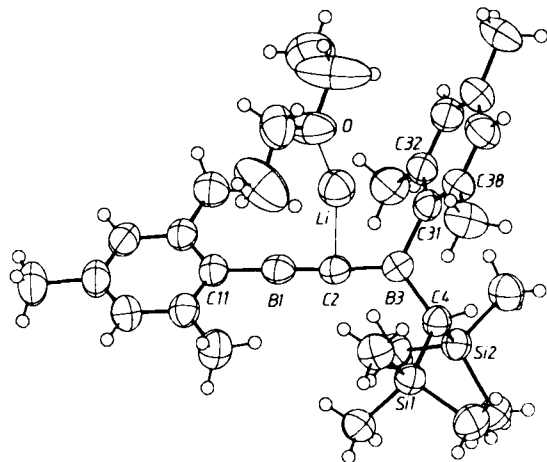
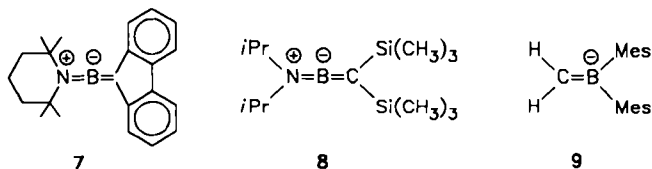


Abb. 1. Struktur von 3b im Kristall (ORTEP). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Projektion etwa auf die Ebene C2-C4-C31. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C2 133.9(6), C2-B3 149.2(6), B1-C11 154.3(6), B3-C4 159.9(6), B3-C31 161.2(6), B1-Li 249.3(9), C2-Li 209.4(9), B3-Li 249.0(9), C31-Li 234.5(9); B1-C2-B3 176.5(5), C2-B1-C11 178.0(5), C2-B3-C4 122.6(4), C2-B3-C31 118.9(4), C4-B3-C31 118.4(4), B1-C2-Li 90.4(4), B3-C2-Li 86.3(4), C2-Li-O 155.9(5); Li-C2-B3-C31 -23.3(5), B3-C2-Li-O -143.7(12), C2-B3-C4-Si1 -39.3(6), C2-B3-C4-Si2 92.7(5), C2-B3-C31-C32 -65.7(6), C2-B3-C31-C38 112.9(5).

Die BCB-Einheit ist praktisch linear (BCB-Bindungswinkel 176.5°, Boratome in Richtung Li abgewinkelt). Für die NBC-Bindungswinkel in 7<sup>[8]</sup> und 8<sup>[9]</sup> wurden 176.4° bzw. 179.6° ermittelt.



Die Ebene des Mesitylringes am sp-hybridisierten B1 bildet mit der Ebene der Bindungspartner des sp<sup>2</sup>-hybridisierten B3 einen Winkel von 41°, B3 selbst weicht aus der Ebene seiner Bindungspartner nicht signifikant ab (0.5(5) pm), der Mesitylring an B3 ist zu ihr um etwa 66° verdreht.

Das durch das O-Atom eines Diethylethermoleküls koordinierte Lithium-Ion hat zusätzlich kurze Abstände zum zentralen, an zwei Boratomen gebundenen C2 (209.4(9) pm), zu C31, dem *ipso*-C-Atom des Mesitylringes an B3, (234.5(9) pm) und zu beiden Boratomen (je etwa 249 pm). Die C2-Li-Verbindungsline ist – wohl um die Koordination von Li durch Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System der Mesitylgruppe (C31) zu erweitern – nicht senkrecht zur, sondern nahezu in der Ebene B3-C2-C4-C31<sup>[10]</sup>.

Die B-C-Bindungen in den Substituenten liegen für B3 mit 161.2(6) und 159.9(6) pm im Bereich von B-C-Einfachbindungen (158–162 pm)<sup>[11]</sup>; B1-C11 ist mit 154.3(6) pm deutlich kürzer. Dies dürfte auf fehlender sterischer Hin-

derung und dem höheren s-Charakter der Bindung zu B1 beruhen. Die C2-B3-Bindung ist mit 149.2(6) pm deutlich kürzer als B-C-Einfachbindungen, auch wenn man die sp-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms berücksichtigt<sup>[12]</sup>; allerdings ist sie trotz des sp-hybridisierten C-Atoms merklich länger als die B<sub>sp</sub><sup>2</sup>-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Doppelbindung in 9 (144 pm)<sup>[11]</sup>. Dies zeigt partiellen Doppelbindungscharakter der C2-B3-Bindung in 3b entsprechend Grenzformel 3B an. Der B1-C2-Abstand ist mit 133.9(6) pm der kürzeste, der bisher für eine B-C-Bindung gemessen wurde. Er ist deutlich kürzer als der der B<sub>sp</sub><sup>2</sup>-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Doppelbindungen in 7 (142 pm)<sup>[8]</sup> und 8 (139 pm)<sup>[9]</sup>. Etwa 2 pm der Differenz von 5–8 pm können auf der sp-Hybridisierung von C2 beruhen, wie ein Vergleich der C=C-Abstände in Ethen (133.2 pm) und Allen (131.2 pm) lehrt. Die restliche Differenz von 3–6 pm zeigt partiellen Dreifachbindungscharakter der B1-C2-Bindung in 3b entsprechend Grenzformel 3A an.

Beide C2-B-Bindungen in 3b sind um den gleichen Betrag (13 pm) länger als die entsprechenden C-C-Bindungen im Propargyl-Kation 4a. Dies belegt die elektronische Ähnlichkeit von 3 und 4.

Da 3a und 3b ähnliche IR-Banden im Heteroallenbereich<sup>[8]</sup> aufweisen (3a:  $\tilde{\nu}$  = 1765 und 1810 cm<sup>-1</sup>; 3b:  $\tilde{\nu}$  = 1765, 1790 und 1830 cm<sup>-1</sup>), schließen wir, daß die Elektronenstruktur von 3a trotz der zusätzlichen negativen Ladung der von 3b ähnelt. Die chemische Verschiebung des quartären C-Atoms der LiCB(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe von  $\delta$  = 58.3 zeigt, daß die negative Ladung weitgehend an diesem C-Atom lokalisiert ist (Grenzformel 3A A). Dafür spricht auch die niedrige Rotationsbarriere um die Si<sub>2</sub>C=B-Bindung (Grenzformel 3A B) von 13.5 kcal mol<sup>-1</sup>, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen ermitteln läßt. Für H<sub>2</sub>C=BH<sup>+</sup> wurde eine Barriere von 57 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 5. Februar 1988 [Z 2607]

- Systematisch sind die Systeme 1, 3 und 4 wie folgt zu benennen: 1: Alkylidindiborat, 3A: (Borylmethylidindiborat), 3B: (Borandiylmethylidindiborat), 4: 2-Propinyl- $\leftrightarrow$  Propadienyl-Kation.
- Die mit 1 und 2 isoelektronischen Iminoborane  $\text{B}=\text{N}^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}$  sind dagegen gut untersucht: P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.
- Ab-initio-Rechnungen ergaben für das Propargyl-Kation 4a C-C-Abstände von 136.0 und 121.4 pm: L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 10.
- 3a: Gelbe Kristalle, Fp = 120°C, Ausbeute <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch quantitativ. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.29 (s, 18 H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.10, 2.17 (je s, je 3 H; *p*-CH<sub>3</sub>), 2.68, 2.75 (je s, je 6 H; *o*-CH<sub>3</sub>), 6.77, 6.85 (je s, je 2 H; *m*-H); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, -40°C):  $\delta$  = 6.0, 6.2 (je 3 C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.3, 21.5 (je 1 C; *p*-CH<sub>3</sub>), 24.0, 24.4 (je 1 C; *o*-CH<sub>3</sub>), 24.8 (2 C; *o*-CH<sub>3</sub>), 58.3 (1 C; CSi<sub>2</sub>), 109.6 (br. 1 C; CB<sub>2</sub>), 126.9 (2 C; *m*-C), 127.6, 128.5 (je 1 C; *m*-C), 132.1 (1 C; *i*-C), 134.0, 135.0 (je 1 C; *p*-C), 139.3, 140.0 (je 1 C; *o*-C), 142.7 (2 C; *o*-C), 150.9 (1 C; *i*-C); <sup>11</sup>B-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 26, 46 (je  $\nu_{1/2}$   $\approx$  670 Hz). 3b: Gelbe Kristalle, Fp = 122°C (Zers.), Ausbeute <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch quantitativ. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.56 (s, 18 H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (s, 1 H; CHSi<sub>2</sub>), 2.07, 2.20 (je s, je 3 H; *p*-CH<sub>3</sub>), 2.66, 2.67 (je s, je 6 H; *o*-CH<sub>3</sub>), 6.71, 6.83 (je s, je 2 H; *m*-H); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, -40°C):  $\delta$  = 3.7 (q, 6 C; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.4, 21.7 (je q, je 1 C; *p*-CH<sub>3</sub>), 24.5, 24.6 (je q, je 2 C; *o*-CH<sub>3</sub>), 27.4 (d, 1 C; CHSi<sub>2</sub>), 127 (br. s, 1 C; CB<sub>2</sub>), 126.8, 128.8 (je d, je 2 C; *m*-C), 132.6 (s, 1 C; *i*-C), 134.8, 135.4 (je s, je 1 C; *p*-C), 139.0, 140.8 (je s, je 2 C; *o*-C), 147.6 (s, 1 C; *i*-C); <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, 90°C):  $\delta$  = 41, 54 (je  $\nu_{1/2}$   $\approx$  660 Hz).
- 5 erhält man durch dreitägiges Erhitzen von Bis(trimethylsilyl)acetylen und 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4), das aus Mesityllithium und 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) analog zu 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) [6] zugänglich ist.
- H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C 17.
- Röntgenstrukturanalyse von 3b: Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, *a* = 1169.4(7), *b* = 1553.4(16), *c* = 1869.8(6) pm,  $\beta$  = 95.10(4)°; 3586 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 5\sigma(F_0)$  auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit CuK $\alpha$ -Strahlung bei -67°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 10.7 cm<sup>-1</sup>); H-Atome wurden auf berechneten Lagen „reitend“ miteinbezogen, und für sie wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle anderen Atome außer Li wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. 452 Para-

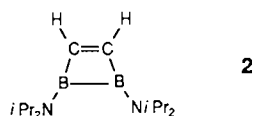
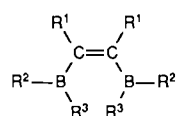
meter,  $R = 0.0711$ ,  $R_w = 0.0865$  (Gewichte  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ). Starke anisotrope Schwingung und/oder Fehlordnung des Ethermoleküls dürften Ursache dieser mäßigen Zuverlässigkeitsfaktoren sein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52921, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659.  
 [9] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1069.  
 [10] Alle fünf engeren Nachbarn des Li-Ions liegen annähernd in einer Ebene. Oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden sich zusätzlich je drei Methylgruppen in verzerrt trigonal prismatischer Anordnung, die das Li-Ion sterisch nahezu vollständig abschirmen.  
 [11] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2541, zit. Lit.  
 [12] Für die  $C_{sp}-B_{sp^2}$ -Bindung eines Bis(boryl)alkins wurde ein Abstand von 155 pm gemessen: A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1437.  
 [13] A. Pross, D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, L. Radom, W. J. Hehre, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1693.

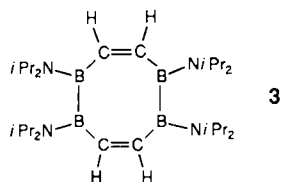
## Synthese und Struktur eines 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins\*\*

Von Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*  
 Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Enthalogenierung von (Z)-1,2-Diborylethenen **1** mit Na/K-Legierung werden 1,2- und 1,3-Dihydrodiborete (**1a** → **2**<sup>[1a]</sup>; **1b** → 1,3-Isomer<sup>[1b]</sup>) oder Carbaborane (**1c** → (CEt)<sub>4</sub>(BCl)<sub>4</sub><sup>[1c]</sup>), jedoch keine Achtringderivate erhalten<sup>[2]</sup>. Ebenso verlaufen Versuche zur thermischen Dimerisierung von planarem **2** zum Dien **3** negativ; es tritt vielmehr eine intramolekulare Umlagerung in das gefaltete 1,3-Isomer von **2** ein<sup>[1a]</sup>. Eine vom verwendeten Metall abhängige Ringbildung wird bei der Enthalogenierung von [2-(Brommethyl)phenyl]chlor(diisopropylamino)boran beobachtet<sup>[3]</sup>. Mit Lithium entsteht 1-(Diisopropylamino)-dihydrobenzoboret (30%) und mit Na/K-Legierung 5,11-Bis(diisopropylamino)tetrahydrodibenzo[*b,f*][1,5]diborocin (9%).



1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	H	NiPr <sub>2</sub>	Cl
b	<i>t</i> Bu	NMe <sub>2</sub>	Cl
c	Et	Cl	Cl
d	H	NiPr <sub>2</sub>	H



Wir berichten über die Synthese des 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocin-Derivats **3** aus **2** in Gegenwart von Wasserstoff und Lindlar-Katalysator. Neben 27% **3** und dem Edukt **2** wird als weiteres Produkt **1d** in geringer Ausbeute isoliert.

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. A. Krämer, Dr. H. Pritzkow  
 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 gefördert.

Bei der Dimerisierung von **2** kommt dem Wasserstoff (via PdH<sub>2</sub>?) eine aktivierende Rolle zu, da nur mit dem Lindlar-Katalysator kein **3** entsteht. Unsere Vermutung, daß das durch Hydrierung von **2** entstandene **1d** das Zwischenprodukt auf dem Weg zu **3** ist, ließ sich durch Einwirkung des Katalysators auf **1d** in Pentan nicht bestätigen. Der Mechanismus der Bildung von **3** ist noch nicht geklärt.

Konstitutionsbeweisend für **3** sind die NMR- und Massenspektren. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird ein für Diboran(4)-Derivate mit Alkenyl- und Dialkylaminosubstituenten typisches Signal bei  $\delta = 51.4$  gefunden<sup>[4]</sup>. Aufgrund der BN- $\pi$ -Bindung sind jeweils die beiden *i*Pr-Gruppen an einem N-Atom inäquivalent [ $\delta(^1H)$  von **3** = 1.09 (d,  $J = 7.0$  Hz, 24 H), 1.25 (d, 24 H), 3.35 (m, 8 H), 6.65 (br. s, 4 H)]. Im Massenspektrum tritt bei  $m/z$  496 (14.9%) der Molekülpeak mit der für vier Boratome charakteristischen Isotopenverteilung auf.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **3** im Kristall als nicht-planarer Achtring vorliegt (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Das Molekül weist eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse auf. Jeweils vier Ringatome (B1, C1, C2', B2' und B2, C2,

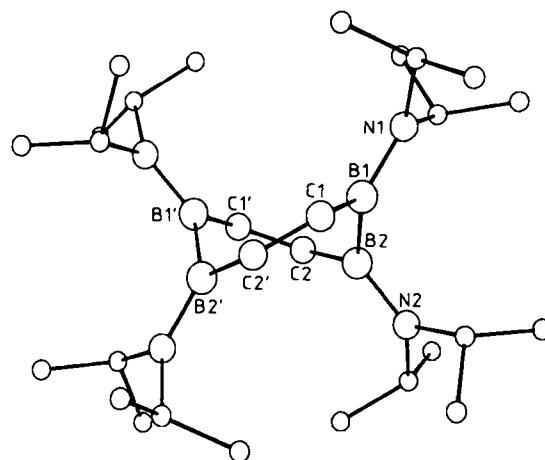


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°): B1-B2 1.718, B-N 1.409, 1.412, B-C 1.570, 1.579, C1-C2' 1.346; B-B-C 118.3, 118.7, B-C-C 126.3, 127.2, N-B-B 119.3, 119.4, N-B-C 122.4, 121.8.

C1', B1') befinden sich in einer Ebene ( $\pm 0.03$  Å). Die beiden Ebenen bilden einen Winkel von 42°, die Bindungen B1B2 und B1'B2' sind nahezu senkrecht zueinander (82°). Die Abstände in **3** unterscheiden sich wenig, aber signifikant von denen in **2**<sup>[1a]</sup>: Der B-B-Abstand ist kürzer (1.718 vs. 1.749 Å), die B-N-Abstände (1.412 vs. 1.377 Å) und die C=C-Abstände (1.346 vs. 1.312 Å) sind größer. Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich mit den Abständen im 1,2,4,5-Tetraborinan-Ring<sup>[6]</sup>.

**3** ist das erste Organoboran der Verbindungsklasse (CR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>(BR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>; drei weitere Verbindungen mit dieser Summenformel (R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>/H<sup>[7]</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/CH<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/Cl<sup>[1c]</sup>) liegen aufgrund ihres Elektronenmangels an den Boratomen als Carbaborane vor. In **3** sättigen die Diisopropylaminogruppen die Boratome elektronisch ab und stabilisieren so das Organoboran- gegenüber dem Carbaboranegerüst. Die Stabilitätsverhältnisse bei *cyclo*-Organoboran-/Carbaboranverbindungen (*nido* bzw. *closo*) sind durch PRDDO-Rechnungen an (CR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>(BR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, (CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(BR<sup>2</sup>)<sub>3</sub> und (CR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(BR<sup>2</sup>)<sub>4</sub> ausführlich untersucht worden<sup>[9]</sup>.