

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.

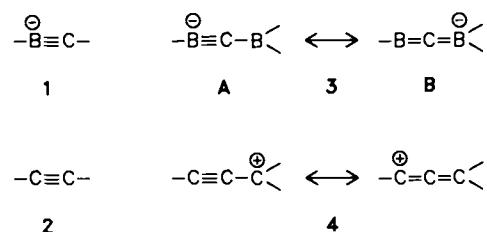
- [11] Zur Diastereotopie von Methylgruppen einer Isopropylgruppe vgl. H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2143.
 [12] In Fluorenyllithium findet man für das entsprechende C-Atom (C-9) $\delta(^{13}\text{C}) = 82.6$: D. H. O'Brien in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. A, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 303.

Verbindungen mit partieller Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung**

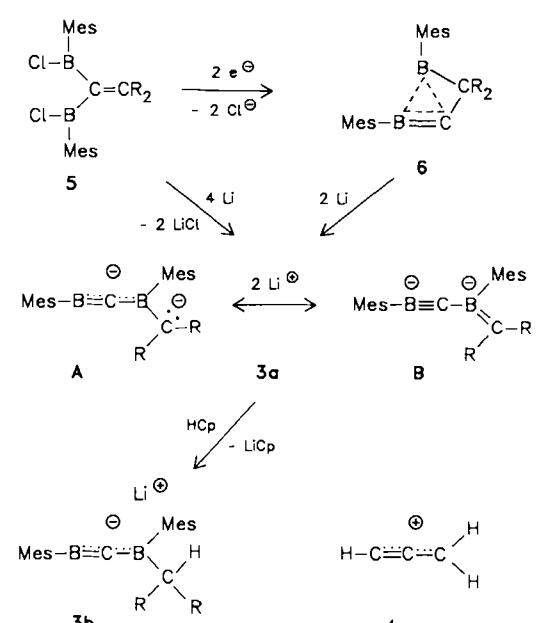
Von **Ralf Hunold**, **Jürgen Allwohn**, **Gerhard Baum**, **Werner Massa** und **Armin Berndt***

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 = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

[*] 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.

thium im Überschuß in Diethylether. Wesentlicher Schritt bei der Umwandlung von **6** in **3a** ist die reduktive Spaltung der C-C-Bindung des C_2B_2 -Gerüsts.

Monoprotonierung von **3a** mit Cyclopentadien HCp führt zum Lithiumsalz des Borylboraalkin-Ions **3b**^[14], das aus Pentan mit einem Äquivalent Diethylether kristallisiert. Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse^[7] von **3b** zeigt Abbildung 1.

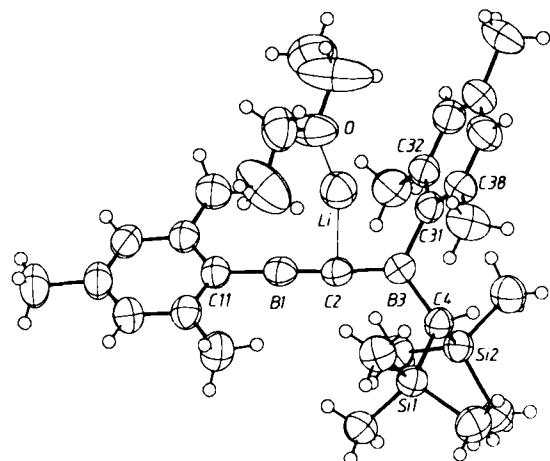
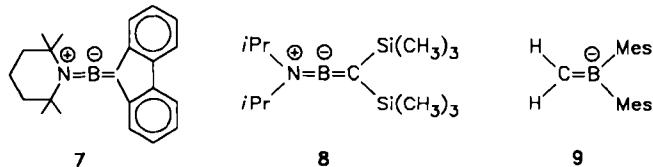


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (ORTEP). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit wieder. Projektion etwa auf die Ebene C2-C4-C31. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: B1-C2 133.9(6), C2-B3 149.2(6), B1-C11 154.3(6), B3-C4 159.9(6), B3-C31 161.2(6), B1-Li 249.3(9), 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**^[8] und **8**^[9] wurden 176.4° bzw. 179.6° ermittelt.



Die Ebene des Mesitylring am sp-hybridisierten B1 bildet mit der Ebene der Bindungspartner des sp²-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° verdrillt.

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 Mesitylring 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 π -System der Mesitylgruppe (C31) zu erweitern – nicht senkrecht zur, sondern nahezu in der Ebene B3-C2-C4-C31^[10].

Die B-C-Bindungen zu den Substituenten liegen für B3 mit 161.2(6) und 159.9(6) pm im Bereich von B-C-Einfachbindungen (158–162 pm)^[11]; 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^[12]; allerdings ist sie trotz des sp-hybridisierten C-Atoms merklich länger als die B_{sp}²-C_{sp}²-Doppelbindung in **9** (144 pm)^[11]. 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_{sp}²-C_{sp}²-Doppelbindungen in **7** (142 pm)^[8] und **8** (139 pm)^[9]. 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^[8] aufweisen (**3a**: $\tilde{\nu} = 1765$ und 1810 cm^{-1} ; **3b**: $\tilde{\nu} = 1765$, 1790 und 1830 cm^{-1}), 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(CH₃)₃)₂-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 Si₂C=B-Bindung (Grenzformel **3a B**) von 13.5 kcal mol⁻¹, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der ¹³C-NMR-Signale der Si(CH₃)₃-Gruppen ermitteln läßt. Für H₂C=H₂B[⊖] wurde eine Barriere von 57 kcal mol⁻¹ berechnet^[13].

Eingegangen am 5. Februar 1988 [Z 2607]

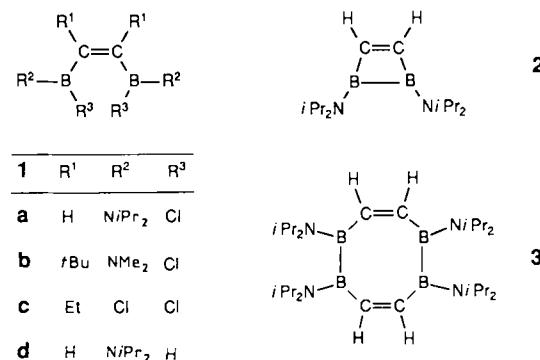
- [1] Systematisch sind die Systeme **1**, **3** und **4** wie folgt zu benennen: **1**: Alkylidinborat, **3a**: (Borylmethylenidin)borat, **3B**: (Borandiylmethylenidin)borat, **4**: 2-Propinyl- ↔ Propadienyl-Kation.
- [2] Die mit **1** und **2** isoelektronischen Iminoborane $-\ddot{\text{B}}=\ddot{\text{N}}-$ sind dagegen gut untersucht: P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- [3] 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.
- [4] **3a**: Gelbe Kristalle, $F_p = 120^\circ\text{C}$, Ausbeute ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ. ${}^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 0.29$ (s, 18 H; Si(CH₃)₃), 2.10, 2.17 (je s, je 3 H; p-CH₃), 2.68, 2.75 (je s, je 6 H; o-CH₃), 6.77, 6.85 (je s, je 2 H; m-H); ¹³C-NMR (D₆THF, -40°C): $\delta = 6.0$, 6.2 (je 3 C; Si(CH₃)₃), 21.3, 21.5 (je 1 C; p-CH₃), 24.0, 24.4 (je 1 C; o-CH₃), 24.8 (2 C; o-CH₃), 58.3 (1 C; CSi₂), 109.6 (br. 1 C; CB₂), 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); ¹¹B-NMR (Et₂O): $\delta = 26$, 46 (je $v_{1/2} \approx 670$ Hz). **3b**: Gelbe Kristalle, $F_p = 122^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ. ${}^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 0.56$ (s, 18 H; Si(CH₃)₃), 1.19 (s, 1 H; CHSi₂), 2.07, 2.20 (je s, je 3 H; p-CH₃), 2.66, 2.67 (je s, je 6 H; o-CH₃), 6.71, 6.83 (je s, je 2 H; m-H); ¹³C-NMR (D₆THF, -40°C): $\delta = 3.7$ (q, 6 C; Si(CH₃)₃), 21.4, 21.7 (je q, je 1 C; p-CH₃), 24.5, 24.6 (je q, je 2 C; o-CH₃), 27.4 (d, 1 C; CHSi₂), 127 (br. s, 1 C; CB₂), 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); ¹¹B-NMR (D₆Toluol, 90°C): $\delta = 41$, 54 (je $v_{1/2} \approx 660$ 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.
- [6] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) C 17.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1169.4(7)$, $b = 1553.4(16)$, $c = 1869.8(6)$ pm, $\beta = 95.10(4)^\circ$; 3586 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 5\sigma(F_0)$ auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Cu_{Kα}-Strahlung bei -67°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 10.7\text{ cm}^{-1}$); 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 $w = 1/\sigma^2(F_0)$). Starke anisotrope Schwingung und/oder Fehlordnung des Ethermoleküls dürften Ursache dieser mäßigen Zuverlässigkeitssfaktoren 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 engen 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 $C_{sp^2}-B_{sp^2}$ -Bindung eines Bis(boryl)alkins wurde ein Abstand von 155 pm gemessen: A. Meller, W. Maringele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemey, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1437.
- [13] A. Pross, D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, L. Radom, W. J. Hehere, *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-Dihydriborete (**1a** → **2^[1a]**; **1b** → 1,3-Isomer **2^[1b]**) oder Carbaborane (**1c** → $(CEt)_4(BCl)_4$ **2^[1c]**), jedoch keine Achtringderivate erhalten^[2]. 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^[1a]. Eine vom verwendeten Metall abhängige Ringbildung wird bei der Enthalogenierung von [2-(Brommethyl)phenyl]chlor(diisopropylamino)boran beobachtet^[3]: Mit Lithium entsteht 1-(Diisopropylamino)-dihydrobenzoboret (30%) und mit Na/K-Legierung 5,11-Bis(diisopropylamino)tetrahydribenz[b,f][1,5]diborocin (9%).



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_2 ?) 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 ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein für Diboran(4)-Derivate mit Alkenyl- und Dialkylaminosubstituenten typisches Signal bei $\delta = 51.4$ gefunden^[4]. Aufgrund der BN- π -Bindung sind jeweils die beiden iPr-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)^[5]. Das Molekül weist eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse auf. Jeweils vier Ringatome (B1, C1, C2', B2' und B2, C2,

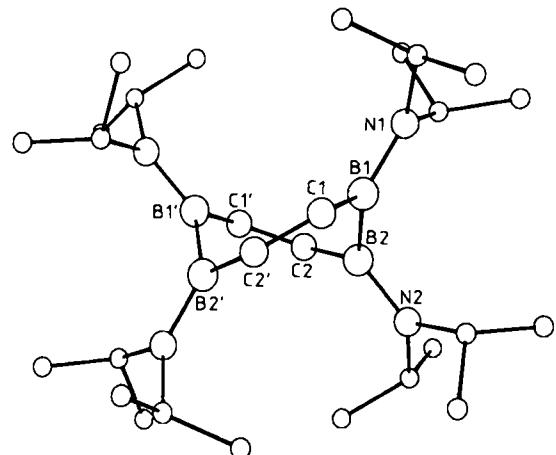


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen 0.002 \AA bzw. 0.1°): B1-B2 1.718, B-N 1.409, 1.412, B-C 1.570, 1.579, C1-C2' 1.346; B-B-C 118.3, 118.7, B-C-C 126.3, 127.2, N-B-B 119.3, 119.4, N-B-C 122.4, 121.8.

C1', B1') befinden sich in einer Ebene ($\pm 0.03 \text{\AA}$). 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^[1a]**. Der B-B-Abstand ist kürzer (1.718 vs. 1.749 \AA), die B-N-Abstände (1.412 vs. 1.377 \AA) und die C=C-Abstände (1.346 vs. 1.312 \AA) sind größer. Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich mit den Abständen im 1,2,4,5-Tetraborinan-Ring^[6].

3 ist das erste Organoboran der Verbindungsklasse $(CR^1)_4(BR^2)_4$; drei weitere Verbindungen mit dieser Summenformel ($R^1/R^2 = CH_3/H^{[7]}$, $C_2H_5/CH_3^{[8]}$, $C_2H_5/Cl^{[1c]}$) 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 Carbaboranergänzt. Die Stabilitätsverhältnisse bei *cyclo*-Organoboran-/Carbaboranverbindungen (*nido* bzw. *clos*) sind durch PRDDO-Rechnungen an $(CR^1)_4(BR^2)_2$, $(CR^1)_2(BR^2)_3$ und $(CR^1)_2(BR^2)_4$ ausführlich untersucht worden^[9].