

- Schmidtchen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8249; Cyclophane (C.-F. Lai, K. Odashima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5179) und Cyclohexadecine (R. Breslow, N. Greenspoon, T. Guo, R. Zarzycki, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8296).

[7]  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3:  $\delta = 7.143$  (s, 2 H; Ar – H), 7.133 (s, 2 H; Ar – H), 6.621 (d,  $J_{\text{AB}} = 2.4$  Hz, 2 H; Ar – H), 6.526 (d,  $J_{\text{AB}} = 2.4$  Hz, 2 H; Ar – H), 4.939 (s, 2 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.859 (d,  $J_{\text{AB}} = 15.7$  Hz, 2 H; O –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – CO), 4.574 (s, 2 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.350 (d,  $J_{\text{AB}} = 15.7$  Hz, 2 H; O –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – CO), 4.963 (d,  $J_{\text{AB}} = 12.8$  Hz, 2 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 4.589 (d,  $J_{\text{AB}} = 12.5$  Hz, 2 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 3.248 (d,  $J_{\text{AB}} = 12.8$  Hz, 2 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 3.187 (d,  $J_{\text{AB}} = 12.9$  Hz, 2 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 4.251 (q,  $J = 7.2$  Hz, 4 H; O –  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 4.208 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H; O –  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 1.300 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6 H; O –  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 1.285 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H; O –  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), durch Überlagerung mit *tert*-Butyl gestört), 1.316 (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.305 (s, 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.815 (s, 18 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). – 4: 8.687 (br. s, 2 H; – NH –); 6.789 (s, 4 H; ArH), 6.766 (s, 8 H; ArH), 6.695 (s, 4 H; ArH), 5.012 (d,  $J_{\text{AB}} = 16.2$  Hz, 4 H; O –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – CO), 4.632 (d,  $J_{\text{AB}} = 16.2$  Hz, 4 H; O –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – CO), 4.698 (s, 4 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.536 (s, 4 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.735 (d,  $J_{\text{AB}} = 13.1$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 4.702 (d,  $J_{\text{AB}} = 13.3$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 3.226 (d,  $J_{\text{AB}} = 13.3$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 3.207 (d,  $J_{\text{AB}} = 13.1$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 4.214 (q,  $J = 7.1$  – 7.4 Hz, 8 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 4.177 (q,  $J = 7.1$  – 7.4 Hz, 4 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 3.638 (br. s, 4 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_2$ ), 1.238 (t,  $J = 7.1$  Hz, 18 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 1.087 (s, 18 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.056 (s, 36 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.014 (s, 18 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). – 5: 6.753 (s, 8 H; ArH), 6.750 (s, 4 H; ArH), 6.744 (s, 4 H; ArH), 4.822 (s, 4 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.773 (s, 8 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.764 (s, 4 H; O –  $\text{CH}_2$  – CO), 4.846 (d,  $J_{\text{AB}} = 13.1$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 4.806 (d,  $J_{\text{AB}} = 12.7$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{H}_B$  – Ar), 4.323 (s, 4 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_2$ ), 4.177 (q,  $J = 6.9$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 4.160 (q,  $J = 7.0$  Hz, 8 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 3.169 (d,  $J_{\text{AB}} = 13.0$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{CH}_B$  – Ar), 3.161 (d,  $J_{\text{AB}} = 12.9$  Hz, 4 H; Ar –  $\text{CH}_A\text{CH}_B$  – Ar), 1.254 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 1.241 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12 H;  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_3$ ), 1.052 (s, 36 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.046 (s, 36 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

[8] Die experimentellen Bedingungen der FI- und der FDMS sind in ausführlich beschrieben bei H. D. Beckey, H.-R. Schulten, *Angew. Chem.* 87 (1975) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 403; H.-R. Schulten, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 32 (1979) 97. Als Lösungsmittel für die FDMS von 4 wurde Methanol verwendet.

[9] Vergleiche hierzu die Spektren des Tetra-*tert*-butylesterderivates: A. Arduini, A. Pochini, S. Reverberi, R. Ungaro, G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, *Tetrahedron* 42 (1986) 2089. Die Röntgenstrukturanalyse des  $\text{K}^{+}$ -Komplexes eines Tetraamidderivates (A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Ugozzoli, *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 119) zeigt das  $\text{K}^{+}$ -Ion in einem hochsymmetrischen polaren Hohlraum, umgeben von acht Sauerstoffatomen (Ether- und Carbonylgruppen). Eine ähnliche Struktur ist für solche Komplexe auch in Lösung anzunehmen.

[10] E. M. Collins, M. A. McKervey, S. J. Harris, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* 1989, 372.

# Lewis-Säure-induzierte Umwandlung eines terminalen Carbonylliganden: Synthese und Struktur des Alkincluster-Analogons $\{(\mu\text{-H})_3\text{Os}_3(\text{CO})_9[\mu_3,\eta^2\text{-C}(\text{OBC}_8\text{H}_{14})\text{B}(\text{Cl})]\}\text{**}$

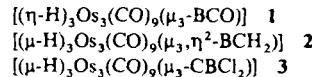
Von David P. Workman, Hai-Bin Deng  
und Sheldon G. Shore\*

Es ist bekannt, daß Lewis-Säuren das BCO-Fragment des Bor-triosmium-Clusters **1**<sup>[1]</sup> durch elektrophile Addition an sein Sauerstoffatom aktivieren können<sup>[2]</sup>. Bei der Reaktion von **1** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  wird die B-gebundene CO-Gruppe zur Methylengruppe reduziert, wobei das Vinylidenkomplex-Analogon **2** entsteht<sup>[4]</sup>. Mit  $\text{BCl}_3$  erhält man **3**, ein struktu-

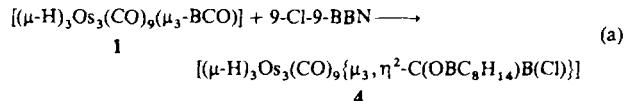
[\*] Prof. S. G. Shore, Dr. D. P. Workman, H.-B. Deng  
 Department of Chemistry  
 The Ohio State University  
 Columbus, OH 43210 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grants CHE 88-00515 und CHE 84-11630) gefördert. Die spektroskopischen Daten wurden am Ohio State University Campus Chemical Instrument Center erhalten (teilweise finanziert durch die NSF und die National Institutes of Health, Grants 79-10019 bzw. 1 S10 PRO145128-01A).

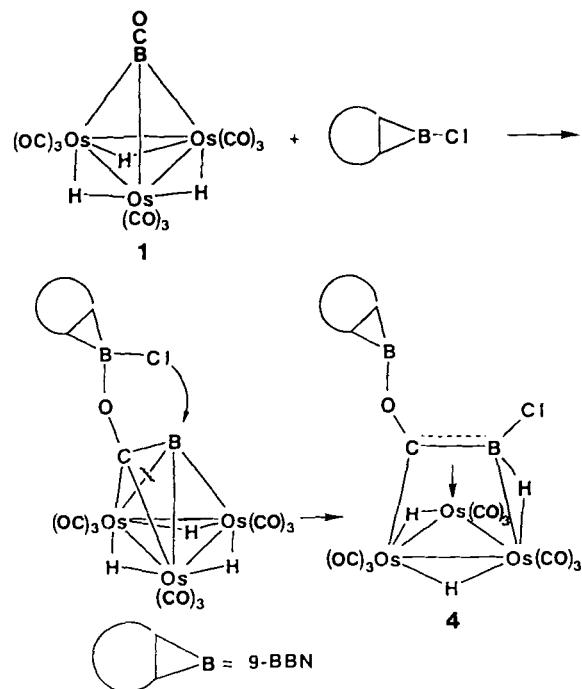
rell von 2 verschiedenen Vinylidenkomplex-Analogen<sup>[5]</sup>. In diesem Fall wird vermutet, daß die Umwandlung über eine intramolekulare Positionsänderung des Bor- und Kohlenstoffatoms abläuft. Dieser Reaktionsmechanismus erfordert den Transfer eines Halogenatoms von  $\text{BCl}_3$  zum Cluster-Boratom. Wir berichten im folgenden über das erste strukturell charakterisierte Produkt, das durch die elektrophil induzierte Verschiebung einer terminalen Carbonylgruppe in einem neutralen Carbonylcluster gebildet wurde<sup>[6]</sup>.



Die Reaktion von **1** mit der elektrophilen Verbindung 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (9-Cl-9-BBN)<sup>[7]</sup> liefert einen direkten Hinweis auf einen derartigen Halogentransfer. Die elektrophile Aktivierung der BCO-Einheit in **1** führt hier zu einer Umwandlung der Carbonylgruppe von einem terminalen in einen flächenüberbrückenden Liganden, durch die **4** entsteht [Gl. (a)].



Im ersten Schritt der Bildung von **4** (Schema 1) wird das Boratom von 9-Cl-9-BBN an das Sauerstoffatom der B-ge-



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion (a).

bundenen Carbonylgruppe in **1** addiert<sup>[2]</sup>. Die damit verbundene Reduzierung der CO-Bindungsordnung induziert eine Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms in eine  $\mu_3$ -Position<sup>[8]</sup>. Dabei wird das Boratom „freigelegt“, was eine Übertragung des Chloratoms ermöglicht.

Die Struktur von **4** wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt (Abb. 1) [10]. Die Osmiumatome bilden ein Dreieck und sind an das Bor- und das Kohlenstoffatom eines

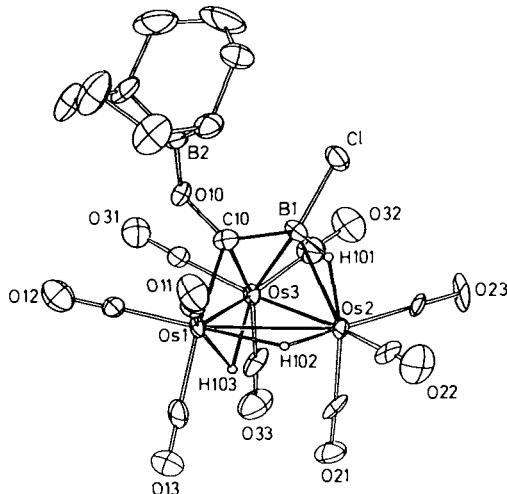
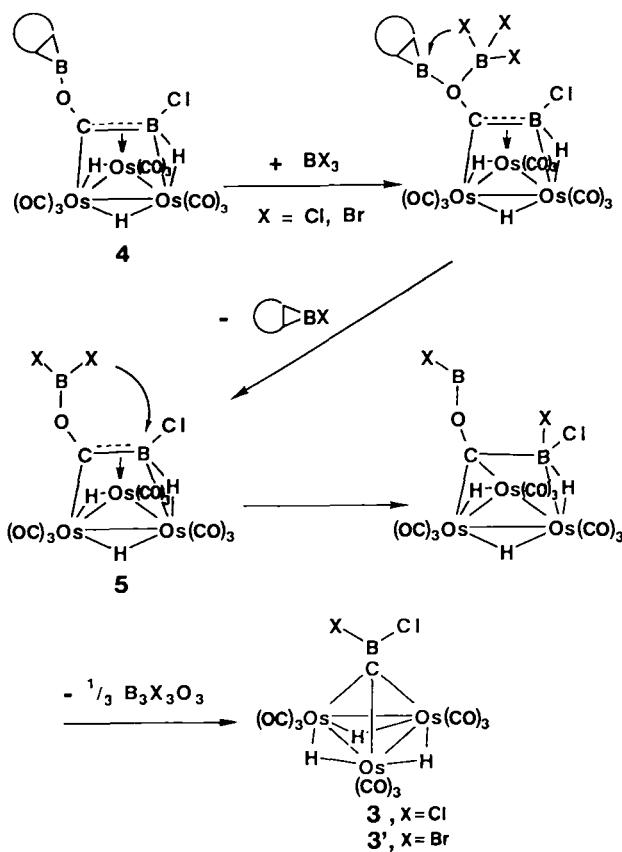


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Os1-Os2 3.0454(6), Os1-Os3 2.8532(6), Os2-Os3 2.7974(5), Os1-C10 2.13(1), Os3-C10 2.24(2), Os2-B1 2.38(1), Os3-B1 2.36(1), B1-Cl 1.81(1), B1-C10 1.46(2), C10-O10 1.40(1), B2-O10 1.36(1).

aus der BCO-Einheit von **1** entstandenen, dreifach überbrückenden Liganden gebunden. Die Carbonylgruppe ist so verschoben, daß sie eine Brückenstellung zwischen zwei Osmiumatomen und dem Boratom einnimmt. Die 9-BBN-Gruppe ist an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe [B2-O10 1.36(1) Å] und das Chloratom der 9-Cl-9-BBN-Einheit an das Cluster-Boratom gebunden [B1-Cl 1.81(1) Å].

Der C10-O10-Abstand ist mit 1.40(1) Å (Einfachbindung<sup>[12]</sup>) größer als der entsprechende Abstand in **1** (1.145(15) Å). Der B1-C10-Abstand von 1.46(2) Å ähnelt



Schema 2. **4** als Modell der postulierten Zwischenstufe **5** der Synthese von **3** aus **1**.

dem entsprechender B-C-Abstände in **1**<sup>[1,3]</sup>, **3**<sup>[5]</sup> und im Diwolframalkinkomplex-Analogon [W<sub>2</sub>(μ-MeCB(H)Et)-(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[11]</sup> (1.469(15), 1.47(2) bzw. 1.46(2) Å). Diese Bindungen werden als Bor-Kohlenstoff-Bindungen mit partiell Doppelbindungscharakter eingestuft. Sie sind länger als die von Paetzold et al. beschriebene Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung (1.361(4) Å)<sup>[13]</sup>, aber kürzer als B-C-Einfachbindungen (ca. 1.6 Å)<sup>[14]</sup>. Die „kurzen“ B-C-Abstände in **1**, **3** und **4** legen nahe, daß eine starke Bor-Kohlenstoff-Wechselwirkung während der Umwandlung von **1** in **3** aufrechterhalten wird, was für einen intramolekularen Prozeß spricht.

Verbindung **4** ist eine Modellverbindung für das Intermediat, das für die Bildung von **3** aus **1** vorgeschlagen wurde. Die Verfügbarkeit von nur einem Chloratom bei Reaktion (a) verhindert die Umwandlung von **1** in **3**, so daß **4** isoliert werden kann. Die Behandlung von **4** mit BX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, führt zur Bildung von **3** bzw. **3'** und Boroxin B<sub>3</sub>X<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (Schema 2) und beweist damit den intermediären Charakter von **4**. Schema 2 basiert auf <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die darauf hindeuten, daß durch Bildung des 9-BBN-Halogenids die für die Reaktion von **1** mit BCl<sub>3</sub> vorgeschlagene Zwischenstufe zugänglich wird.

Verbindung **4** kann auch als Alkinkomplex-Analogon angesehen werden. Das B-C-Fragment ist μ<sub>3</sub>, η<sup>2</sup>-gebunden und fast parallel zur Os1-Os2-Bindung. Die B-C-Einheit und das Wasserstoffatom, das Os2-B1 verbrückt, tragen insgesamt vier Elektronen zum Cluster bei<sup>[15]</sup>. Zwei Elektronen werden über eine π-Wechselwirkung auf Os3 übertragen, und die beiden restlichen Elektronen verteilen sich auf eine σ-Bindung zu Os1 und eine H-überbrückte Bindung zu Os2.

### Experimentelles

Eine Lösung von 9-Cl-9-BBN (74.3 mg, 0.474 mmol) in 6 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde in einem Kolben mit **1** (82.1 mg, 0.095 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Zurück blieb ein gelbes Öl, das mit Petan gewaschen wurde. Ausbeute an blaßgelbem **4**: 72.5 mg (0.071 mmol, 75%). IR (ν<sub>CO</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν[cm<sup>-1</sup>] = 2010m(sh), 2035s, 2075s, 2095s, 2117w. Befriedigende C,H-Analyse. MS (EI): m/z 1027 (M<sup>+</sup> - 1). 250 MHz <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C): δ = 1.90(m), 1.82(m), 1.39(m), -11.75(br. s), -16.18(s), -21.87(s), 62.9 MHz <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C): δ = 138.0 (br. s, C-B), 175.03, 174.42, 172.75, 169.06, 168.26, 167.95, 166.06, 165.93, 162.51 (je CO), 33.79, 33.57, 24.96 (br.s), 23.42 (9-BBN-C-Atome). 80.3 MHz <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C): δ = 58.8 (br.s), 18.5 (s).

Eingegangen am 25. Oktober 1989 [Z 3610]

- [1] S. G. Shore, D.-Y. Jan, W.-L. Hsu, L.-Y. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5923.
- [2] Fenske-Hall-Berechnungen [3] haben gezeigt, daß dies das Sauerstoffatom mit der größten negativen Partialladung im Molekül ist.
- [3] R. D. Barreto, T. P. Fehlner, L.-Y. Hsu, D.-Y. Jan, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3572.
- [4] D.-Y. Jan, S. G. Shore, *Organometallics* **6** (1987) 428.
- [5] D.-Y. Jan, L.-Y. Hsu, D. P. Workman, S. G. Shore, *Organometallics* **6** (1987) 1984.
- [6] a) Bei früher berichteten ähnlichen Umlagerungen handelt es sich um Reaktionen von anionischen Ketenyldien-Clustern mit Elektrophilen; b) J. A. Hrljac, D. F. Shriver, P. L. Bogdan, C. P. Brock, D. F. Shriver, *ibid.* **109** (1987) 6023.
- [7] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **73** (1973) 1.
- [8] Daß eine Lewis-Säure die Verschiebung eines Carbonylliganden von einer terminalen in eine Brückenposition induzieren kann, wurde zuerst von Shriver et al. beobachtet [9].
- [9] a) J. S. Kristoff, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 499; b) A. Alich, N. J. Nelson, D. Stroppe, D. F. Shriver, *ibid.* **11** (1972) 2976.
- [10] Kristalle wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -40 °C erhalten. Strukturanalyse bei -50 °C: Raumgruppe P<sub>1</sub>, a = 9.362(9), b = 11.586(4), c = 12.574(3) Å, α = 90.70(2), β = 91.40(5), γ = 112.50(4)°; V = 1259.4 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 2.692 g cm<sup>-3</sup> für M = 1021.01; Z = 2; μ = 152.753 cm<sup>-1</sup> für MoKα. Die Beugungsdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer aufgenommen. Alle Daten wurden Lorentz- und polarisationskorrigiert. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Alle Rechnun-

gen wurden an einem PDP11/44-Rechner mit dem SDP (Structure Determination Package) ausgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN 11/82) und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatome wurden gefunden und verfeinert.  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.048$  (319 verfeinerte Parameter) für 2695 unabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ) von 3519 gesammelten Reflexen mit  $4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54377, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] D. D. A. Barratt, S. J. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 185.
- [12] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 229; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [13] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1057.
- [14] a) D. J. Saturnino, M. Yamauchi, W. R. Clayton, W. R. Nelson, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6063; b) L.-Y. Hsu, J. F. Mariategui, K. Niedenzu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 143.
- [15] a) In Cluster  $\mu_3, \eta^2$ -gebundene Alkine tragen über zwei  $\sigma$ -Bindungen und eine  $\pi$ -Wechselwirkung vier Elektronen bei; b) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* 83 (1983) 203, zit. Lit.

## Borol-Dianionen: Metallierung von 1-(Dialkylamino)-2,5-dihydro-1*H*-borolen und die Struktur von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNEt}_2) \cdot \text{TMEDA}^{**}$

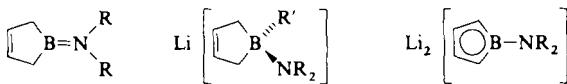
Von Gerhard E. Herberich\*, Martin Hostalek,  
Ralf Laven und Roland Boese

Borol-Dianionen (Dihydroboroldiide)<sup>[1]</sup> sind als boracocyclische  $6\pi$ -Elektronensysteme isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion (Schema 1). Wir berichten hier über die Synthese einiger Dilithium-[1-(dialkylamino)dihydroboroldiide] und über die Struktur eines ihrer TMEDA-Addukte.



Schema 1.

Die 1-(Dialkylamino)-2,5-dihydro-1*H*-borole **1**<sup>[2]</sup> werden durch Organolithium-Verbindungen  $\text{LiR}'$  in der Regel zu Boraten **2** quaternisiert<sup>[2]</sup>. Nur bei sterischer Hinderung sowohl am Bor-Atom als auch am basischen Zentrum von  $\text{LiR}'$  kann die Borat-Bildung unterdrückt werden: **1c** reagiert mit  $\text{LiBu}$  zum Lithiierungsprodukt **3c**<sup>[1b]</sup>.



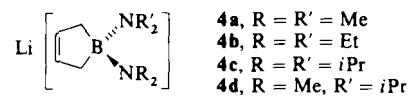
**a**, R = Me; **b**, R = Et; **c**, R = iPr

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. M. Hostalek, Dr. R. Laven  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

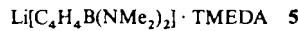
Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 3–5, D-4300 Essen 1

[\*\*] Derivate des Borols, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: G. E. Herberich, I. Hausmann, B. Heßner, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 259.

Mit Lithiumamiden tritt in der Regel ebenfalls Quaternisierung ein: Aus **1a**/ $\text{LiNMe}_2$ , **1b**/ $\text{LiNET}_2$  und **1a**/ $\text{LiNiPr}_2$  oder **1c**/ $\text{LiNMe}_2$  entstehen die entsprechenden Amidoborate **4a, b, d**, im NMR-Experiment erkennbar an einer Ver-



schiebung des  $^{11}\text{B}$ -Signals von  $\delta \approx 51$ <sup>[2]</sup> nach  $\delta \approx 5$ <sup>[3]</sup>. Das ölige Borat **4a** wurde mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in ein kristallines Addukt **5** überführt<sup>[4]</sup>. Bei 60 °C wird die Borat-Bildung reversibel; durch Metallierung (25 h) von



**1a, b** entstehen die Dihydroboroldiide **3a, b** mit  $\delta^{(11)\text{B}} = 25 - 27$ <sup>[3]</sup>. Im Fall **1c**/ $\text{LiNiPr}_2$  ist die Bildung des Borats **4c** wegen doppelter sterischer Hinderung blockiert, und bei 60 °C isomerisiert **1c** sehr langsam (7d)<sup>[3]</sup> zum bekannten 1-(Diisopropylamino)-4,5-dihydro-1*H*-borol<sup>[2]</sup>.

Mit dem sterisch anspruchsvollen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) unterbleibt die Borat-Bildung. Die Metallierung von **1a, b** zu **3a, b** tritt hier bereits bei Raumtemperatur ein, und die lästigen Probleme der Ether-spaltung entfallen. **1c** reagiert dagegen bei 20 °C nicht mit LiTMP.



**6a**, R = Me  
**6b**, R = Et  
**6c**, R = iPr

Die Dilithium-Derivate **3a–c** sind pulverige Feststoffe, die mit TMEDA gut kristallisierende Derivate **6a–c** ergeben. An der Diethylamino-Verbindung **6b** gelang erstmals die Bestimmung der Struktur eines Dihydroboroldiids (Abb. 1)<sup>[5, 6]</sup>.

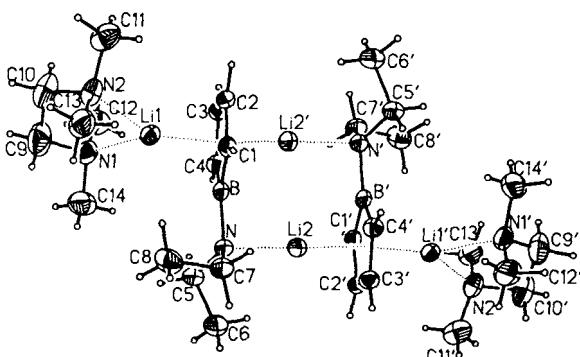


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]:  $\text{Li1-C1}$  227.2(4),  $\text{Li1-C2}$  218.4(4),  $\text{Li1-C3}$  217.1(4),  $\text{Li1-C4}$  226.9(3),  $\text{Li1-B}$  234.1(3),  $\text{Li1-C}_4\text{B-Ring}$  186.9,  $\text{Li2'-Cl1}$  220.2(4),  $\text{Li2'-C2}$  212.3(3),  $\text{Li2'-C3}$  213.2(4),  $\text{Li2'-C4}$  219.5(4),  $\text{Li2'-B}$  227.5(4),  $\text{Li2'-C}_4\text{B-Ring}$  179.5,  $\text{Li1-N1}$  215.0(4),  $\text{Li1-N2}$  216.9(3),  $\text{Li2-N}$  202.8(3); im  $\text{C}_4\text{B-Ring}$ :  $\text{B-C1}$  152.2(3),  $\text{C1-C2}$  143.4(3),  $\text{C2-C3}$  139.9(3),  $\text{C3-C4}$  144.0(3),  $\text{C4-B}$  152.0(3);  $\text{B-N}$  151.5(3).

**6b** liegt als zentrosymmetrisches Dimer mit einem Phänolischen  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNEt}_2 \cdot \text{Li})_2$ -Ring und zwei äußeren Li(TMEDA)-Gruppen vor. Beide Li-Atome einer Dihydroboroldiidi-Einheit sind pentahapto-gebunden, das höher koordinierte  $\text{Li1}$ -Atom der Li(TMEDA)-Gruppe erwartungsgemäß schwächer als das  $\text{Li2}$ -Atom der Li- $\text{N}(\text{Et}_2)$ -Gruppe. Die  $\pi$ -Koordinierung des Li-Atoms und die Dimer-Bildung