

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

- [7] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 3: δ = 7.143 (s, 2H; Ar-H), 7.133 (s, 2H; Ar-H), 6.621 (d, J_{AB} = 2.4 Hz, 2H; Ar-H), 6.526 (d, J_{AB} = 2.4 Hz, 2H; Ar-H), 4.939 (s, 2H; O-CH₂-CO), 4.859 (d, J_{AB} = 15.7 Hz, 2H; O-CH₂H_B-CO), 4.574 (s, 2H; O-CH₂-CO), 4.350 (d, J_{AB} = 15.7 Hz, 2H; O-CH₂H_B-CO), 4.963 (d, J_{AB} = 12.8 Hz, 2H; Ar-CH₂H_B-Ar), 4.589 (d, J_{AB} = 12.5 Hz, 2H; Ar-CH₂H_B-Ar), 3.248 (d, J_{AB} = 12.8 Hz, 2H; Ar-CH₂H_B-Ar), 3.187 (d, J_{AB} = 12.9 Hz, 2H; Ar-CH₂H_B-Ar), 4.251 (q, J = 7.2 Hz, 4H; O-CH₂-CH₃), 4.208 (q, J = 7.2 Hz, 2H; O-CH₂-CH₃), 1.300 (t, J = 6.7 Hz, 6H; O-CH₂-CH₃), 1.285 (t, J = 7.5 Hz, 3H; O-CH₂-CH₃, durch Überlagerung mit *tert*-Butyl gestört), 1.316 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.305 (s, 9H; C(CH₃)₃), 0.815 (s, 18H; C(CH₃)₃), -4: 8.687 (br. s, 2H; -NH-), 6.789 (s, 4H; ArH), 6.766 (s, 8H; ArH), 6.695 (s, 4H; ArH), 5.012 (d, J_{AB} = 16.2 Hz, 4H; O-CH₂H_B-CO), 4.632 (d, J_{AB} = 16.2 Hz, 4H; O-CH₂H_B-CO), 4.698 (s, 4H; O-CH₂-CO), 4.536 (s, 4H; O-CH₂-CO), 4.735 (d, J_{AB} = 13.1 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 4.702 (d, J_{AB} = 13.3 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 3.226 (d, J_{AB} = 13.3 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 3.207 (d, J_{AB} = 13.1 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 4.214 (q, J = 7.1-7.4 Hz, 8H; CH₂-CH₃), 4.177 (q, J = 7.1-7.4 Hz, 4H; CH₂-CH₃), 3.638 (br. s, 4H; CH₂-CH₂), 1.238 (t, J = 7.1 Hz, 18H; CH₂-CH₃), 1.087 (s, 18H; C(CH₃)₃), 1.056 (s, 36H; C(CH₃)₃), 1.014 (s, 18H; C(CH₃)₃), -5: 6.753 (s, 8H; ArH), 6.750 (s, 4H; ArH), 6.744 (s, 4H; ArH), 4.822 (s, 4H; O-CH₂-CO), 4.773 (s, 8H; O-CH₂-CO), 4.764 (s, 4H; O-CH₂-CO), 4.846 (d, J_{AB} = 13.1 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 4.806 (d, J_{AB} = 12.7 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 4.323 (s, 4H; CH₂-CH₂), 4.177 (q, J = 6.9 Hz, 4H; CH₂-CH₃), 4.160 (q, J = 7.0 Hz, 8H; CH₂-CH₃), 3.169 (d, J_{AB} = 13.0 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 3.161 (d, J_{AB} = 12.9 Hz, 4H; Ar-CH₂H_B-Ar), 1.254 (t, J = 7.1 Hz, 6H; CH₂-CH₃), 1.241 (t, J = 7.1 Hz, 12H; CH₂-CH₃), 1.052 (s, 36H; C(CH₃)₃), 1.046 (s, 36H; C(CH₃)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. Uguzzoli, *Tetrahedron* 42 (1986) 2089. Die Röntgenstrukturanalyse des K⁺-Komplexes eines Tetraamidderivates (A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, G. Calestani, F. Uguzzoli, *J. Inclusion Phenom.* 6 (1988) 119) zeigt das 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.

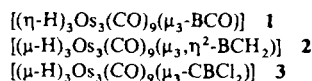
[10] E. M. Collins, M. A. McKerver, S. J. Harris, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1* 1989, 372.

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

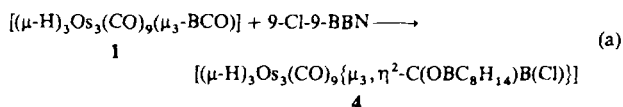
Von David P. Workman, Hai-Bin Deng und Sheldon G. Shore*

Es ist bekannt, daß Lewis-Säuren das BCO-Fragment des Bor-triosmium-Clusters **1**^[1] durch elektrophile Addition an sein Sauerstoffatom aktivieren können^[2]. 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^[4]. Mit BCl_3 erhält man **3**, ein struktu-

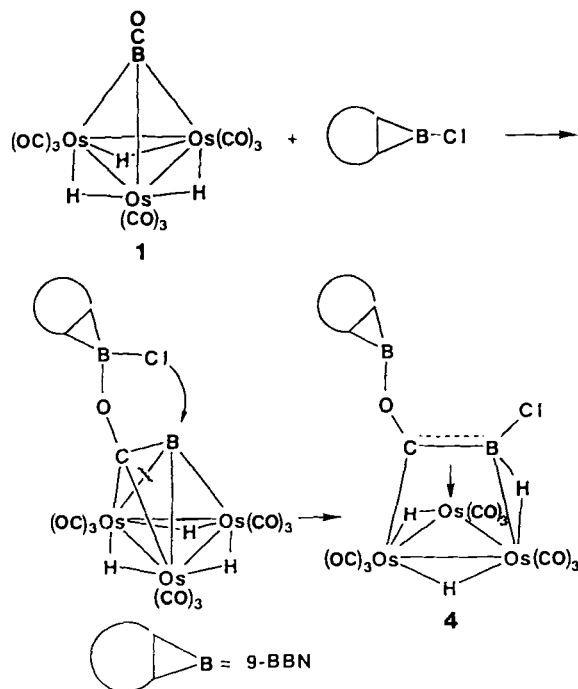
rell von **2** verschiedenes Vinylidenkomplex-Analogon^[5]. In diesem Fall wird vermutet, daß die Umwandlung über eine intramolekulare Positionsänderung des Bor- und Kohlenstoffatoms abläuft. Dieser Reaktionsmechanismus erfordert den Transfer eines Halogenatoms von BCl_3 zum Cluster-Boratom. Wir berichten im folgenden über das erste strukturell charakterisierte Produkt, das durch die elektrophil induzierte Verschiebung einer terminalen Carbonylgruppe in einem neutralen Carbonylcluster gebildet wurde^[6].



Die Reaktion von **1** mit der elektrophilen Verbindung 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (9-Cl-9-BBN)^[7] 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^[2]. Die damit verbundene Reduzierung der CO-Bindungsordnung induziert eine Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms in eine μ_3 -Position^[8]. 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

[*] 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).

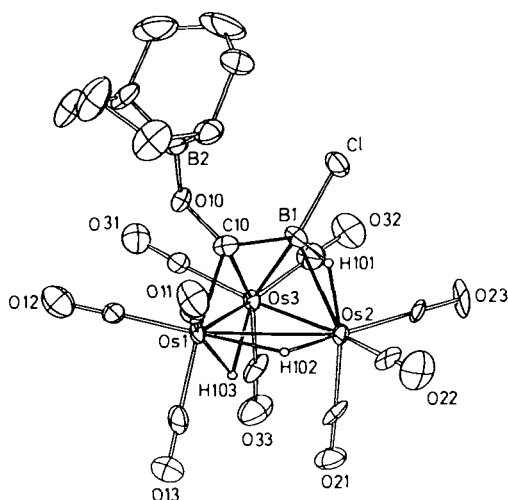


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Os1–Os2 3.0454(6), Os1–Os3 2.8532(6), Os2–Os3 2.7974(5), Os1–C10 2.13(1), Os3–C10 2.24(2), Os2–B1 2.38(1), Os3–B1 2.36(1), B1–Cl 1.81(1), B1–C10 1.46(2), C10–O10 1.40(1), B2–O10 1.36(1).

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^[12]) größer als der entsprechende Abstand in **1** (1.145(15) Å). Der B1–C10-Abstand von 1.46(2) Å ähnelt

dem entsprechender B–C-Abstände in **1**^[1,3], **3**^[5] und im Diwolframalkinkomplex-Analogon $[\text{W}_2(\mu\text{-MeCB}(\text{H})\text{Et})\text{(CO)}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^{[11]}$ (1.469(15), 1.47(2) bzw. 1.46(2) Å). Diese Bindungen werden als Bor-Kohlenstoff-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter eingestuft. Sie sind länger als die von Paetzold et al. beschriebene Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung (1.361(4) Å)^[13], aber kürzer als B–C-Einfachbindungen (ca. 1.6 Å^[14]). 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.

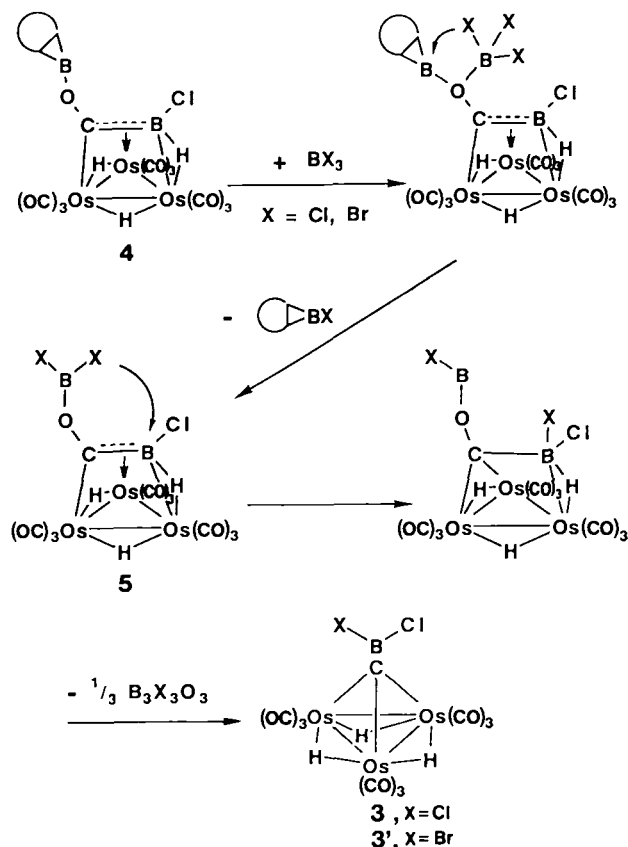
Verbindung **4** ist eine Modellverbindung für das Intermediat, das für die Bildung von **3** aus **1** vorgeschlagen wurde. Die Verfügbarkeit von nur einem Chloratom bei Reaktion (a) verhindert die Umwandlung von **1** in **3**, so daß **4** isoliert werden kann. Die Behandlung von **4** mit BX₃, X = Cl, Br, führt zur Bildung von **3** bzw. **3'** und Boroxin B₃X₃O₃ (Schema 2) und beweist damit den intermediären Charakter von **4**. Schema 2 basiert auf ¹¹B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die darauf hindeuten, daß durch Bildung des 9-BBN-Halogenids die für die Reaktion von **1** mit BCl₃ vorgeschlagene Zwischenstufe zugänglich wird.

Verbindung **4** kann auch als Alkinkomplex-Analogon angesehen werden. Das B–C-Fragment ist μ_3, η^2 -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^[15]. 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 CH₂Cl₂ 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 Pentan gewaschen wurde. Ausbeute an blaßgelbem **4**: 72.5 mg (0.071 mmol, 75%). IR (ν_{CO} , CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm^{−1}] = 2010(m sh), 2035s, 2075s, 2095s, 2117w. Befriedigende C,H-Analyse. MS (EI): m/z 1027 ($M^+ - 1$). 250 MHz-¹H-NMR (CD₂Cl₂, 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-¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 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-¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, 30 °C): δ = 58.8 (br.s), 18.5 (s).

Eingegangen am 25. Oktober 1989 [Z 3610]



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

- [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 Ketenyliden-Clustern mit Elektrophilen; b) J. A. Hriljac, 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 CH₂Cl₂ bei −40 °C erhalten. Strukturanalyse bei −50 °C: Raumgruppe $P\bar{1}$, 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 Å³, ρ_{calc} = 2.692 g cm^{−3} für M = 1021.01; Z = 2; μ = 152.753 cm^{−1} für MoK α . Die Beugungsdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer aufgenommen. Alle Daten wurden Lorentz- und polarisationskorrigiert. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Alle Rechnun-

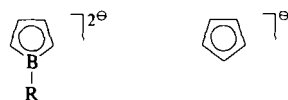
gen wurden an einem PDP11/44-Rechner mit dem SDP (Structure Determination Package) ausgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN 11/82) und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatome wurden gefunden und verfeinert. $R = 0.038$, $R_w = 0.048$ (319 verfeinerte Parameter) 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 μ_3, η^2 -gebundene Alkine tragen über zwei σ -Bindungen und eine π -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-1H-borolen und die Struktur von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNEt}_2) \cdot \text{TMEDA}^{**}$

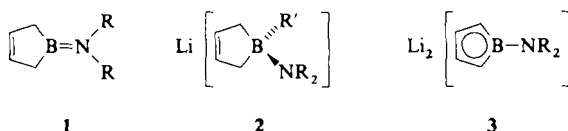
Von Gerhard E. Herberich*, Martin Hostalek, Ralf Laven und Roland Boese

Borol-Dianionen (Dihydroboroldiide)^[1] sind als boracarbocyclische 6π -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.



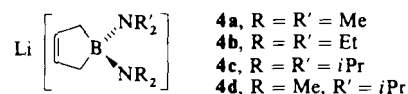
Schema 1.

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

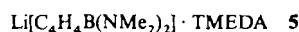


a, R = Me; **b**, R = Et; **c**, R = *i*Pr

Mit Lithiumamiden tritt in der Regel ebenfalls Quaternisierung ein: Aus **1a**/ LiNMe_2 , **1b**/ LiNEt_2 und **1a**/ LiN^iPr_2 oder **1c**/ LiNMe_2 entstehen die entsprechenden Amidoborate **4a**, **b**, **d**, im NMR-Experiment erkennbar an einer Ver-



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



1a, **b** entstehen die Dihydroboroldiide **3a**, **b** mit $\delta(^{11}\text{B}) = 25 - 27$ ^[3]. Im Fall **1c**/ LiN^iPr_2 ist die Bildung des Borats **4c** wegen doppelter sterischer Hinderung blockiert, und bei 60 °C isomerisiert **1c** sehr langsam (7 d)^[3] zum bekannten 1-(Diisopropylamino)-4,5-dihydro-1H-borol^[2].

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 = *i*Pr

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)^[5, 6].

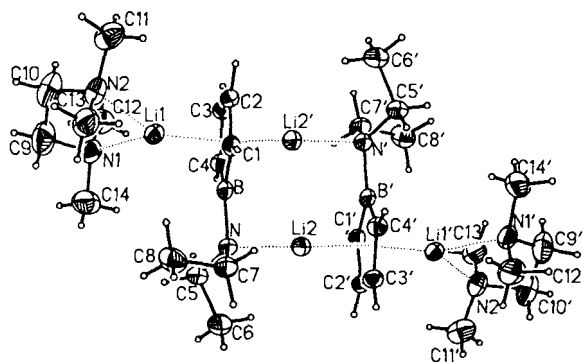


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: Li1-C1 227.2(4), Li1-C2 218.4(4), Li1-C3 217.1(4), Li1-C4 226.9(3), Li1-B 234.1(3), Li1-C4-B-Ring 186.9, Li2'-C1 220.2(4), Li2'-C2 212.3(3), Li2'-C3 213.2(4), Li2'-C4 219.5(4), Li2'-B 227.5(4), Li2'-C4-B-Ring 179.5, Li1-N1 215.0(4),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

6b liegt als zentrosymmetrisches Dimer mit einem Phän-ähnlichen $(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNEt}_2 \cdot \text{Li})_2$ -Ring und zwei äußeren Li(TMEDA)-Gruppen vor. Beide Li-Atome einer Dihydroboroldiideinheit sind pentahapto-gebunden, das höher koordinierte Li1-Atom der Li(TMEDA)-Gruppe erwartungsgemäß schwächer als das Li2-Atom der Li-NEt₂-Gruppe. Die π -Koordinierung des Li-Atoms und die Dimer-Bildung

[*] 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.