

mit Hilfe von N-Donoratomen des metallierten Rings sind bekannte Strukturmuster bei Organolithium-Verbindungen^[7].

Der C₄B-Ring ist eben (maximale Auslenkung 0.5 pm für das B-Atom). Das Abstandsmuster im Ring ist das eines delokalisierten 6 π -Elektronen-Systems und spiegelt ein-drucksvoll die Besetzung des Borol-LUMOs wider (B-C1, B-C4 und C2-C3 verkürzt, C1-C2 und C3-C4 verlängert). Auch wird die π -Wechselwirkung mit der exocyclischen Aminogruppe stark abgeschwächt: Die B-N-Bindung ist mit 151.5 pm um 10 pm länger als die typischer (Dialkylamino)borane (141–142 pm^[8]), und die Aminogruppe ist nicht mehr planar (Winkelsumme am N-Atom 344.7° vs. 328.5° beim regulären Tetraeder).

Dihydroboroldiide sind interessante Synthesebausteine, wie früher für die Diisopropylamino-Verbindung **3c** gezeigt wurde^[9]. Bei den zahlreichen Übergangsmetall-Komplexen von **3c** ist jedoch bisher keine Substitution am B-Atom möglich^[9b]. Wir werden demnächst an anderer Stelle zeigen, daß diese Einschränkung bei Komplexen mit **3a, b** entfällt^[3b, 10]. Über die 1-(Dimethylamino)- und 1-(Diethylamino)borol-Komplexe lassen sich durch Substitutionsreaktionen Borol-Komplexe mit verschiedensten Substituenten am B-Atom herstellen.

Experimentelles

3a: Zu 18.0 g (122 mmol) LiTMP [11] in 60 mL THF gibt man bei –78 °C 6.4 g (59 mmol) **1a** [2] und rührt dann 12 h bei 20 °C. Einengen, Zugabe von 200 mL Pentan und zweimalige Kristallisation bei –78 °C liefern farblose Nadeln von **3a**·THF, die beim Trocknen im Vakuum (10^{–6} bar) 5.0 g (70%) pulvriges **3a** ergeben. Fp > 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF, int. TMS): δ = 5.35 (m; H-3,4), 4.03 (m; H-2,5), $N = {}^3J_{2,3} + {}^4J_{2,4} = 7.4$ Hz, 2.27 (s; NMe₂); ¹¹B-NMR (32.08 MHz, [D₈]THF, ext. BF₃·Et₂O): δ = 27 (Halbwertsbreite 280 Hz); ¹³C-NMR (67.88 MHz, 213 K, [D₈]THF, int. TMS): δ = 98.9 (d, J = 151 Hz; C3,4), 82.8 (d, J = 140 Hz; C2,5), 44.5 (q, J = 129 Hz; NMe₂).

3b: Darstellung wie bei **3a** ergibt ein farbloses Pulver von **3b** (71%). Fp = 126 °C, keine Zers. bis 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF, int. TMS): δ = 5.37 (m; H-3,4), 3.95 (m; H-2,5), $N = {}^3J_{2,3} + {}^4J_{2,4} = 7.3$ Hz, 2.70 (q, J = 7.1 Hz; 2 CH₂), 0.96 (t, J = 7.1 Hz; 2 Me); ¹¹B-NMR (32.08 MHz, [D₈]THF, ext. BF₃·Et₂O): δ = 25 (Halbwertsbreite 400 Hz).

4a: Zu 1.0 g (20 mmol) LiNMe₂ gibt man bei 0 °C 2.1 g (19.3 mmol) **1a** [2] und rührt 3 h bei 20 °C. Abziehen des Solvens im Vakuum (10^{–2} bar) ergibt **4a** als hochviskoses Öl (97%), welches z. B. aus Et₂O/Pentan bei –70 °C nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte; löslich in THF, unlöslich in Pentan. – NMR-Daten: [3 b]; siehe auch 5 [13].

5: Zu 1.5 g (9.4 mmol) **4a** in 20 mL THF gibt man 1.2 g (10 mmol) TMEDA. Einengen, Übersichten mit Pentan und Kühlen auf –78 °C geben 2.4 g (93%) weiße Kristalle von **5**. Fp = 53 °C, Zers. 110 °C, luft- und wasserempfindlich [12]. – ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF, int. TMS): δ = 5.55 (m; H-3,4), 0.92 (s br; H-2,5), 2.33 (s; 2 NCH₂), 2.18 (s; 2 + 2 NMe₂); ¹¹B-NMR (32.08 MHz, [D₈]THF, ext. BF₃·Et₂O): δ = 5.0 (Halbwertsbreite 49 Hz); ¹³C-NMR (67.88 MHz, 300 K, [D₈]THF, int. TMS): δ = 134.0 (d, J = 153 Hz; C3,4), 26.3 (t, J = 132 Hz; C2,5), 44.5 (q, J = 133 Hz; 2 NMe₂); TMEDA: 58.3 (t, J = 129 Hz; 2 NCH₂), 46.1 (q, J = 134 Hz; 2 NMe₂).

6a: Man gibt zu 1.0 g (8.3 mmol) **3a** in 30 mL THF 1.2 g (10 mmol) TMEDA. Einengen auf die Hälfte und Kristallisation bei –78 °C geben 1.9 g (97%) büschelige Kristalle von **6a**. Fp > 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – NMR-Daten: [3 b, 13].

6b: Darstellung wie bei **6a** ergibt farblose Quader von **6b** (94%). Fp = 166 °C, Zers. 210 °C (Schwarzfärbung), extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – NMR-Daten: [3 b, 13].

6c: Darstellung aus **3c** [1 b] wie bei **6a** ergibt farblose Quader von **6c** (97%). Fp = 193 °C, keine Zers. bis 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – NMR-Daten: [3 b, 13].

Eingegangen am 23. Oktober 1989 [Z 3602]

[1] a) K₂[C₄BPh₃]; G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 253; J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 379; b) **3c**: G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Natur-*

forsch. B38 (1983) 1388; c) K₂[C₄BET₃Me₂] in THF: B. Wrackmeyer, *Organometallics* 3 (1984) 1.

[2] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 420.

[3] a) R. Laven, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen 1987; b) *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1990.

[4] Derartige Amidoborate sind kaum bekannt; vgl. R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13, Teil 3b, Thieme, Stuttgart 1983, S. 854, 860–862.

[5] Für **6c** wurde röntgenkristallographisch der gleiche Strukturtyp gefunden; der Kristall war jedoch fehlgeordnet.

[6] Nicolet R3m/V, Mo α -Strahlung, Meßtemperatur 125 K. **4b**: $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 1014.4(2)$, $b = 1142.6(2)$, $c = 1517.0(3)$ pm, $\beta = 103.91(2)^\circ$; $V = 1.7522(6)$ nm³; $Z = 4/2$; $\rho_{\text{ber.}} = 0.967$ g cm^{–3}, 2271 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 4 \sigma(F)$; Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome an berechneten Lagen mitgeführt und ihre isotropen Temperaturfaktoren gruppenweise verfeinert: 220 Parameter, Extinktionskorrektur, $R = 0.055$, $R_w = 0.076$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00179 F_o^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1984) 353; α -Lithio-2,6-dimethylpyridin-TMEDA-Dimer: P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622.

[8] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.

[9] a) G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 969; G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4303; G. E. Herberich, B. Heßner, H. Ohst, I. Raap, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) 305; b) H. Ohst, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1984.

[10] G. E. Herberich, M. Hostalek, unveröffentlicht.

[11] M. Fieser, L. F. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 4, Wiley Interscience, New York 1974.

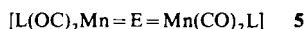
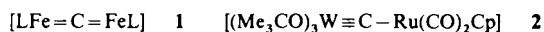
[12] Passende C,H-Analysen liegen vor.

[13] Die NMR-Spektren von **5** und **6a–c** zeigen außer den zusätzlichen Signalen des TMEDA keine signifikanten Unterschiede zu denen der TMEDA-freien Verbindungen.

Synthese und Struktur des neuen μ_2 -Carbido-Komplexes [(TPP)Fe=C=Re(CO)₄Re(CO)₅] **

Von Wolfgang Beck*, Wolfgang Knauer und Christian Robl
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter den Organometall-Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen^[1] erscheinen zweikernige Komplexe mit einem einzelnen Kohlenstoffatom zwischen zwei Metallatomen besonders reizvoll. Unseres Wissens wurden bisher die Dimetalla-allene **1** (L = Tetraphenylporphyrinat^[2], Phthalocyaninat^[3]) sowie der C-metallierte Carbin-Komplex **2**^[4] isoliert und strukturell charakterisiert. Als



Zwischenstufen wurden Pt–C \equiv W-Verbindungen, z. B. **3**, erwähnt^[5]. μ -Carbido-Komplexe interessieren als Modellsysteme für Oberflächencarbide^[2, 5]. Mit den Homologen des

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Knauer, Dr. habil. C. Robl [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[*] Röntgenstrukturanalyse

[**] Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe. 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Professor Dr. W. Herrmann und Herrn Dr. E. Herdtweck, Technische Universität München, danken wir für wertvolle Hinweise. – 15. Mitteilung: [18].

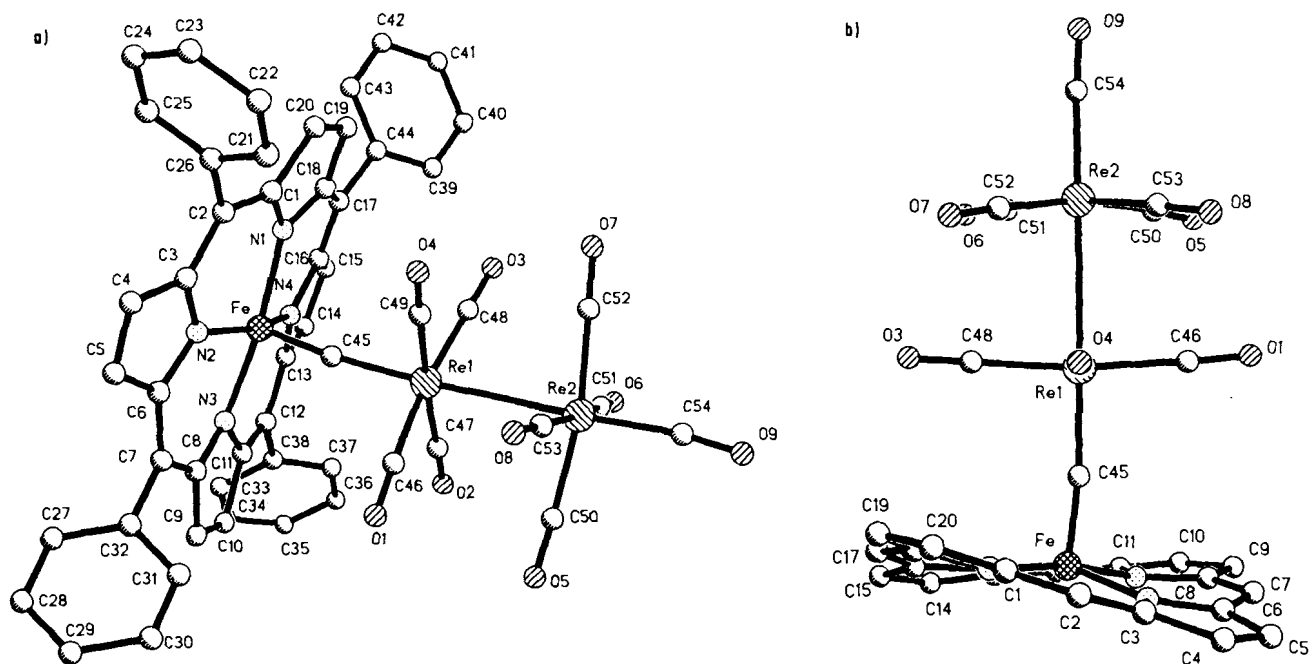
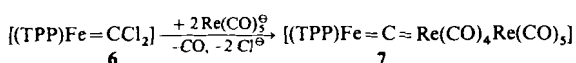


Abb. 1. a) Struktur von $C_{54}H_{28}N_4O_9FeRe_2$ 7 im Kristall bei 22°C, H-Atome nicht gezeichnet. b) Seitenansicht von 7, ohne Phenylgruppen und H-Atome. – Diffraktometer Siemens R3m/V. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.626(5)$, $b = 14.121(4)$, $c = 14.860(4)$ Å, $\alpha = 77.17(2)$, $\beta = 67.65(3)$, $\gamma = 72.46(3)^\circ$, $V = 2319.0(1.3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.87$ g cm⁻³, $F(000) = 1256$, $\mu = 56.5$ cm⁻¹ (MoK α), numerische Absorptionskorrektur, ω -Scan, $\Theta_{\text{max}} = 25^\circ$, Meßgeschwindigkeit 2.44–14.65 Grad min⁻¹, Scanbreite 1.40°, 8870 Reflexe gemessen, davon 8116 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}} = 0.011$; 6429 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. 585 Parameter, $R = 0.081$, $wR = 0.036$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Phenylringe und H-Atome geometrisch positioniert. Berechnungen mit SHELXTL-PLUS. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Re1-Re2 3.043(1), Re1-C45 1.957(12), Fe-C45 1.605(13), Fe-N1 1.990(9), Fe-N2 1.973(11), Fe-N3 1.995(8), Fe-N4 1.972(11); Fe-C45-Re1 173.3(9), C45-Re1-Re2 176.8(3), N1-Fe-N2 90.1(4), N1-Fe-N3 172.8(4), N1-Fe-N4 89.2(4), N2-Fe-N3 89.1(4), N2-Fe-N4 161.5(4), N3-Fe-N4 89.3(4). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54270, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kohlenstoffs sind die Verbindungen **4**^[6] sowie **5** ($E = Ge$ ^[7], Sn ^[8], Pb ^[9]; $L = C_5H_5$ oder C_5Me_5) bekannt. Bei unseren Arbeiten über den gezielten Aufbau von Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen unter Verwendung von Carbonylmetallaten^[10] fanden wir einen einfachen Zugang zu heterometallischen μ_2 -Carbido-Komplexen. Die Umsetzung des Dichlorcarben-Komplexes **6**^[11] mit Pentacarbonylrhenat(-I) liefert die dreikernige Verbindung **7** mit 1,3-Dimetalla-allen-System^[12] (TPP = Tetraphenylporphyrinat).



Das in Dichlormethan mäßig lösliche, in festem Zustand luftstabile **7** ist thermisch sehr beständig (Zersetzung oberhalb 260°C). Im ¹³C-NMR-Spektrum von **7** ist das „Carbid“-C-Atom gegenüber dem von **6** um $\Delta\delta \approx 13$ hochfeldverschoben.

Aus einer CH_2Cl_2 -Lösung konnten nach Zusatz von *n*-Hexan tiefviolett-glänzende, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Struktur von **7** im Kristall (Abb. 1) zeigt eine fast lineare Fe-C-Re-Gruppierung (172.8(4)°). Der Fe-C-Abstand (1.605(13) Å) ist sehr kurz; er ist kürzer als in **1**, $L = \text{Tetraphenylporphyrinat}$ (1.67 Å)^[2b], und auch kürzer als in Carbin-Metallkomplexen^[13]. In **7** ist die Re-C(carbid)-Bindung (1.957(12) Å) etwas länger als die axiale Re-C(carben)-Bindung des Carben-Komplexes **8** (1.85(3) Å)^[14] und etwa ebenso lang wie in einem Allyliden-Rheniumkomplex^[15]. In **9** wurden Ru-C- und C \equiv W-Abstände von 2.09(2) bzw. 1.75(2) Å festgestellt^[4]. Die Re-Re-Bindung in **7** ist ähnlich lang wie in den Fischer-Carben-Komplexen **10**^[14] (3.052(1) Å) und **11**^[14] (3.091(2) Å) sowie in $Re_2(CO)_{10}$ (3.041(1) Å)^[16].

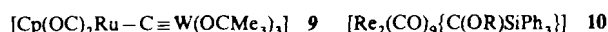
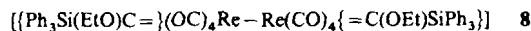
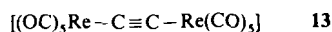


Abbildung 1 b zeigt eindrucksvoll die Verdrehung des Porphyrin-Liganden in **7**. Die äquatorialen CO-Liganden der beiden $Re(CO)_4$ -Gruppen stehen auf Lücke und sind wie in $Re_2(CO)_{10}$ ^[16], **12**^[17] und **13**^[18] zueinander geneigt.



Arbeitsvorschrift

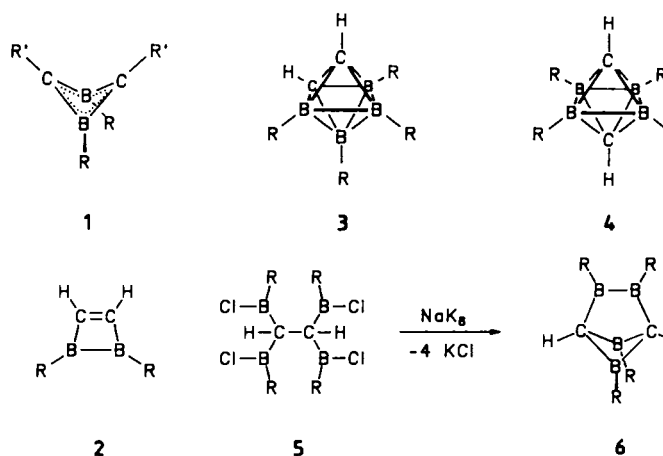
Alle Arbeiten werden unter Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

7: Zu der violetten Suspension von 150.3 mg (0.2 mmol) **6**^[11] in 10 mL THF (–78°C) werden unter Rühren 5 mL einer klaren, orangefarbenen Lösung (20°C) von $Na[Re(CO)_5]$ (aus 185 mg (0.285 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ und Natriumamalgam in 5 mL THF) gegeben. Nach 1 h bei –78°C erwärmt man auf 30°C, rührt weitere 60 min und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, zentrifugiert und erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch Waschen mit Hexan (dreimal) und kaltem MeOH (einmal) sowie Trocknen im Hochvakuum erhält man **7** als rotbraunes Pulver. Ausbeute: 135 mg (51%). Kristalle aus CH_2Cl_2 /Hexan. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3050–3020 (w, CH); 2104(m), 2053(m), 2005(s), 1975(s) (CO); 1595 (m, C=C). IR (CH_2Cl_2): $\nu CO[Re(CO)_5] = 2109$ (m, A₁), 2003 (s, E), 1970 (s, A₁); $\nu CO[Re(CO)_4] = 2054$ (s, E). – ¹H-NMR (270 MHz; $CDCl_3$, 25°C, $CDCl_3$ als Standard): $\delta = 7.73$ (m, 12H), 8.11, 8.36 (m, 8H); 8.86 (s, 8H). – ¹³C-NMR (67.89 MHz; $CDCl_3$, 25°C, $CDCl_3$ als Standard): $\delta = 120.8$, 121.8, 126.8, 127.7, 132.1, 133.6, 141.7, 145.6 (TPP); 178.9 (CO); 211.7 (Carben-C).

Eingegangen am 20. Oktober 1989 [Z 3598]

- [1] Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [2] a) D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3119; b) V. L. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 607; c) D. R. English, D. N. Henrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 367.
- [3] G. Rossi, V. L. Goedken, C. Ercolani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 46; E. N. Bakshi, C. D. Delfs, K. S. Murray, B. Peters, H. Homborg, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4318; C. Ercolani, M. Gardini, V. L. Goedken, G. Pennesi, G. Rossi, U. Russo, P. Zanonato, *ibid.* 28 (1989) 3097.
- [4] S. L. Latesky, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4731.
- [5] R. J. Blau, M. H. Chisholm, K. Folting, R. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4552.
- [6] C. Zybail, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 583.
- [7] W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; D. Melzer, E. Weiss, *ibid.* 263 (1984) 67; J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 340; W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *ibid.* 122 (1989) 433.
- [8] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* 122 (1989) 437.
- [9] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1062; *Chem. Ber.* 122 (1989) 445.
- [10] Übersicht: W. Beck, *Polyhedron* 7 (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 79.
- [11] D. Mansuy, M. Lange, J.-C. Chottard, P. Guerin, P. Morliere, D. Brault, M. Rougee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 648; D. Mansuy, M. Lange, J.-C. Chottard, J. F. Bartoli, B. Chevrier, R. Weiss, *Angew. Chem.* 90 (1978) 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 781; D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 681; Übersicht über Dihalogencarbon-Komplexe: P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1293.
- [12] Verbindung 6 wurde auch mit den Carbonylmetallaten $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3^{3-}$ umgesetzt. Der Mangan-Verbindung kann nach dem IR-Spektrum [ν_{CO} [cm^{-1}] (CH_2Cl_2): 2095(m), 2033(s), 2004(s), 1970(m)] eine zu 7 analoge Struktur zugeordnet werden. Analysen- und IR-Daten der Produkte aus 6 und $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_3^{3-}$ sprechen für die Bildung von $(\text{TPP})\text{Fe}=\text{C}=\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. $(\text{TPP})\text{Fe}=\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$.
- [13] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [14] U. Schubert, K. Ackermann, P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 323.
- [15] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1263.
- [16] L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1750; M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1609.
- [17] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466.
- [18] J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglor, *Organometallics*, im Druck.

war. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des borreichen Organoborans 6 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$), dem vorhergesagten klassischen Isomer der *closo*-Carbaborane 3 und 4. Verbindung 6 ($\text{R} = \text{H}$) wurde von Lipscomb et al.^[9] als Intermediat bei der Umlagerung von 3 in 4 postuliert; unsere Ergebnisse bestätigen die PRDDO-Rechnungen, wonach Elektronendonoren-Substituenten am Bor die Organoboran-Struktur stabilisieren. Im Falle der Fluor-substituierten Derivate ist 6 ($\text{R} = \text{F}$) 130 bzw. 134 kcal mol^{-1} stabiler als 3 und 4^[9]. Dies ist auch durch ein Beispiel der Destabilisierung eines *nido*- C_4B_2 -Carbaborans durch Amino-Substituenten am Bor, die zum bicyclischen Organoboran führt, belegt^[10].



Aus 1,1,2,2-Tetrakis(dichloroboryl)ethan 5 ($\text{R} = \text{Cl}$)^[11] wird durch partielle Aminierung mit HNiPr_2 das 1,1,2,2-Tetrakis[chlor(diisopropylamino)boryl]ethan 5 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$) in 83% Ausbeute erhalten. Dessen Enthaloxygenierung mit Na/K-Legierung in siedendem Benzol liefert 6 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$) in 73% Ausbeute.

Die Röntgenstrukturanalyse^[12] von 6 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$) beweist das Vorliegen eines in den 2,4-Positionen mit einer 1,2-Diboran(4)diyl-Einheit überbrückten 1,3-Diboretan-Derivats (Abb. 1a). Der Bicyclus hat im Kristall nicht wie zu erwarten

Ein bicyclisches Isomer der *closo*-Carbaborane $(\text{CH})_2(\text{BR})_4^{**}$

Von Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Nachdem Schleyer et al.^[11] vorausgesagt hatten, daß das gefaltete 1,3-Dihydro-1,3-diboret 1 stabiler ist als das planare 1,2-Dihydro-1,2-diboret 2 ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$), gelangen die Synthesen substituierter Derivate von 1^[2-4] und eines Derivats von 2^[5]. Ein Vergleich der berechneten Struktur von 1 bei $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{H}$, NH_2 ^[1,6] mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen^[2] ergab eine bemerkenswert gute Übereinstimmung. Die Verbindungen 1 lassen sich zu Dianionen 1²⁻ reduzieren^[7,8], deren Umsetzung mit Diboran(4)-Derivaten XRB-BRX ($\text{X} = \text{Cl}$) zu 2,3,5,6-Tetraborabicyclo[2.1.1]hexan-Derivaten 6 führen könnte, was bisher aber nicht gelungen

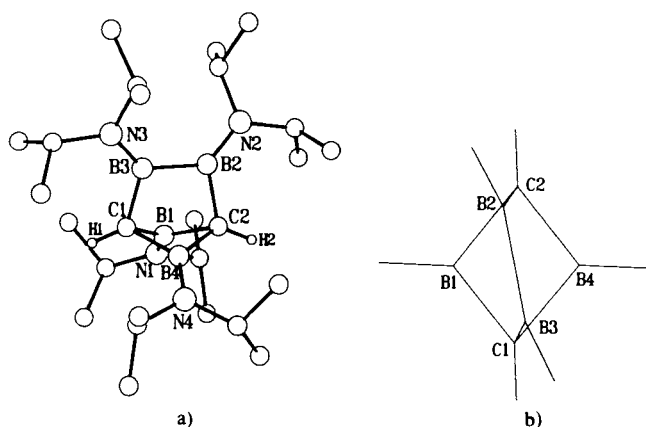


Abb. 1. a) Molekülstruktur von 6 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$) im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] ($\pm 0.007 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 0.3^\circ$, es sind die Werte für die beiden unabhängigen Moleküle angegeben): C1-B1 1.561/1.566, C2-B4 1.589/1.576, C1-B4 1.605/1.594, C2-B1 1.611/1.612, C1-B3 1.562/1.563, C2-B2 1.566/1.557, B2-B3 1.749/1.738, B1-B4 1.934/1.918, B1-N1 1.396/1.391, B4-N4 1.376/1.387, B2-N2 1.413/1.416, B3-N3 1.413/1.411; B1-C1-B4 75.3/74.7, B1-C2-B4 74.4/74.0, C1-B1-C2 95.3/94.6, C1-B4-C2 94.5/94.9, B3-C1-B1 101.8/102.3, B2-C2-B4 103.1/104.0, B3-C1-B4 94.0/94.8, B2-C2-B1 93.3/92.5. b) Gerüststruktur von 6 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$); Projektion in Richtung der (angenähert) zweizähligen Achse des Moleküls.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. A. Krämer, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.