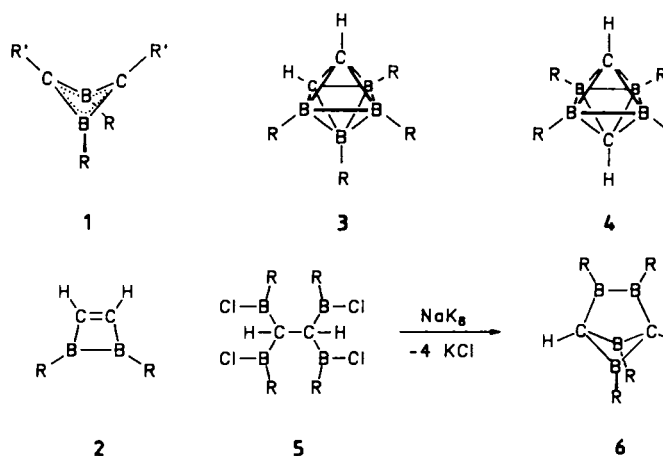


- [1] Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [2] a) D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3119; b) V. L. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 607; c) D. R. 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. Trogler, *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 Elektronendonator-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

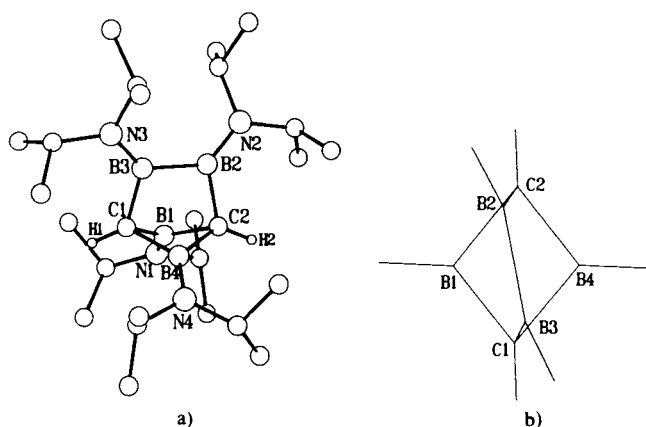


Abb. 1. a) Molekülstruktur von 6 ($\text{R} = \text{NiPr}_2$) im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] ($\pm 0.007 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 0.3^\circ$, es sind die Werte für die beiden unabhängigen Moleküle angegeben): C1-B1 1.561/1.566, C2-B4 1.589/1.576, C1-B4 1.605/1.594, C2-B1 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.

C_{2v} -, sondern angenähert C_2 -Symmetrie. Die B2B3-Brücke liegt nicht symmetrisch über dem Diboretan, sondern verläuft zickzackförmig (Abb. 1b). Diese Abweichung zeigt sich deutlich in den unterschiedlichen Winkeln B2C2B1/B2C2B4 und B3C1B1/B3C1B4 sowie in geringerem Maße auch in den B-C-Abständen im 1,3-Diboretan.

Bemerkenswert ist der mit 1.93 Å recht kurze transanuläre B1-B4-Abstand, der ebenfalls die nach den MO-Rechnungen vorausgesagte schwache, nichtbindende Bor-Bor-Wechselwirkung bestätigt^[9b]. In 6 ($R = \text{NiPr}_2$) ist der 1,3-Diboretanring stärker gefaltet (Winkel E1(C1,B1,C2)/E2(C1,B4,C2) 53°, E3(B1,C1,B4)/E4(B1,C2,B4) 44°) als im nicht überbrückten 1,3-Diboretan-Derivat^[8] ($(\text{CH}_3)_2(\text{BNiPr}_2)_2$ (E1/E2 39°, E3/E4 34°).

6 ($R = \text{NiPr}_2$) zeigt temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren. Bei 293 K werden für die Diisopropylamino-Gruppen drei Septetts im Verhältnis 1:2:1, zwei Dubletts und zwei breite Signale gefunden, bei 183 K liegen vier Septetts und acht teils zusammenfallende Dubletts vor, während bei 363 K zwei sich überlagernde Septetts und zwei Dubletts auftreten. Für die Ringprotonen wird ein Singulett gefunden. Die Aufspaltung des Signalmusters in vier Septetts und acht Dubletts steht in Einklang mit der Struktur im Kristall. Bei Raumtemperatur erfolgt durch die Schwingung der B2-B3-Brücke eine Mittelung der Signale an N1 und N4; bei erhöhter Temperatur erwarten wir eine Rotation um die B-N-Bindung, so daß die Diisopropylamino-Gruppen nur zwei Septetts und zwei Dubletts ergeben. Bei $\delta = 46$ ($T = 298$ K) wird ein breites ¹¹B-NMR-Signal (Halbwertsbreite = 1.2 kHz) gefunden, das mit dem Vorliegen eines Diboran(4)-Derivats mit Alkyl- und Dialkylamino-Substituenten oder mit Dialkylamino(organo)boranen vereinbar ist. Im Massenspektrum tritt bei m/z 470 (81.8%) der Molekülpeak mit der für vier Boratome erwarteten Isotopenverteilung auf.

Experimentelles

5 ($R = \text{NiPr}_2$): Zu einer Lösung aus 5.0 g (14.3 mmol) 5 ($R = \text{Cl}$) [11] in 120 mL Petrolether 60/70 werden langsam 15.9 mL (114.4 mmol) HNiPr_2 getropft. Danach wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, abfiltriert und dreimal mit Petrolether 60/70 gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 7.24 g (11.9 mmol, 83%), $\text{Fp} = 213.5^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (d_s , 24H), 1.34 (d_b , 12H), 1.36 (d_b , 12H), 1.92 (s , 2H), 3.31 (sept, 4H), 4.13 (sept, 4H), ³ J_{H} = 7.0 Hz, ³ J_{H} = 6.6 Hz; ¹¹B-NMR (28.75 MHz, CDCl_3): $\delta = 40$; ¹³C-NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 20.83$ (q, NCHCH_3), 21.64 (q, NCHCH_3), 23.2 (q, NCHCH_3), 23.31 (q, NCHCH_3), 29 (br, BC), 45.97 (d, NCHCH_3), 50.51 (d, NCHCH_3); MS (EI): m/z 610 (M^+ , 1%), 595 ($[M - \text{Me}]^+$, 23), 510 ($[M - \text{NiPr}_2]^+$, 5.9), 429 ($[M - \text{BCINiPr}_2 - \text{Cl}]^+$, 60), 386 ($[M - \text{BCINiPr}_2 - \text{iPr-Cl}]^+$, 100).

6 ($R = \text{NiPr}_2$): 2.3 g (3.75 mmol) 5 ($R = \text{NiPr}_2$) und 640 mg (1.91 mmol) NaK_8 -Legierung werden in 60 mL Benzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Pentan um. Ausbeute: 1.29 g (2.74 mmol, 73%); $\text{Fp} = 136.5^\circ\text{C}$ (Zers.). – ¹H-NMR (293 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.05$ (br, 12H), 1.10 (d, 12H), 1.20 (d, 12H), 1.39 (br, 12H), 2.83 (s, 2H), 3.20 (m, 2H), 3.50 (sept, 4H), 3.82 (m, 2H); 193 K: $\delta = 1.0\text{--}1.25$ [br, m, (5d)], 1.33 (d, 6H), 1.42 (d, 6H), 1.44 (d, 6H), 2.90 (sept, 2H), 2.95 (s, 2H), 3.14 (sept, 2H), 3.93 (sept, 2H), 4.08 (sept, 2H); 363 K: $\delta = 1.11$ (d, 24H), 1.20 (d, 24H), 2.81 (s, 2H), 3.51 (m, 8H); ¹¹B-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 46$ (br, Halbwertsbreite = 1.2 kHz); ¹³C-NMR (C_6D_6 , 293 K): $\delta = 22.9$ (br, NCHCH_3), 23.91 (NCHCH_3), 23.97 (NCHCH_3), 25.7 (br, NCHCH_3), 44.7 (br, NCHCH_3), 48.9 (br, NCHCH_3), 55.2 (br, NCHCH_3), 62 (br, BC); MS (EI): m/z 470 (M^+ , 81.8%), 455 ($[M - \text{Me}]^+$, 100), 427 ($[M - \text{iPr}]^+$, 93.2), 369 ($[M - \text{HNiPr}_2]^+$, 37.2).

Eingegangen am 8. November 1989 [Z 3625]

[1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.

[2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 371; A. Krämer, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1989.

- [3] R. Wehrmann, C. Poes, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 372.
- [4] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48.
- [5] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759.
- [6] P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 374; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2773.
- [7] G. Schmid, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1111.
- [8] P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1112; G. Karger, P. Hornbach, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1881.
- [9] a) R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781; b) *ibid.*, Fußnote [16]. Ab-initio-Rechnungen: M. L. McKee, *ibid.* 110 (1988) 5317.
- [10] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Meyer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 969.
- [11] C. Chambers, A. K. Holliday, S. M. Walker, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 286; F. Kuhlmann, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1987.
- [12] Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 25.91(2)$, $b = 10.141(9)$, $c = 26.26(2)$ Å, $\beta = 103.97(7)^\circ$, $V = 6697$ Å³, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle); $R = 0.048$ und $R_w = 0.045$ für 4251 Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan); B,C,N anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen oder als starre CH_3 -Gruppen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54343, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

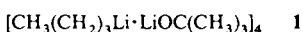
$[\text{nBuLi} \cdot \text{LiOtBu}]_4$, Struktur eines *n*-Butyllithium-Lithium-*tert*-butoxid-Komplexes im Kristall**

Von Michael Marsch, Klaus Harms, Lubomir Lochmann und Gernot Boche*

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe $[\text{RLi} \cdot \text{LiOR}]$ aus Organolithiumverbindungen RLi und Lithiumalkoxiden LiOR, wie sie z. B. im Verlauf einer Addition von RLi an einen Aldehyd oder ein Keton zu erwarten sind, kennt man seit längerem^[1–4]. Die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen verändern sich bei der Komplexbildung, so etwa die von *n*BuLi bei der Addition an eine $\text{C}=\text{O}$ ^[5] oder $\text{C}=\text{C}$ -Bindung^[6]. Auch die anionische Polymerisation wird durch LiOR beeinflusst^[7–9], und in Gegenwart von LiOR sind Organolithiumverbindungen thermisch instabiler^[10, 11].

Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen von *n*-BuLi in Gegenwart von Li-*n*- und Li-*tert*-butoxid in THF wurden Komplexe der Struktur $\text{nBuLi}_x(\text{OBu})_{4-x}$ ($x = 1\text{--}4$) beobachtet, wobei ein oder zwei LiOR-Liganden stabilisierend wirken^[4]. Der Komplex $\text{nBuLi} \cdot \text{LiOtBu}$ ^[2] aggregiert in Benzol zu einem Tetramer 1 (Aggregationsgrad $\alpha = 3.7$)^[12].



[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. Klaus Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Dr. L. Lochmann
Institut für Makromolekulare Chemie der
Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
CS-16206 Prag 6 (Tschechoslowakei)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Professor C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, danken wir für eine Diskussion.