

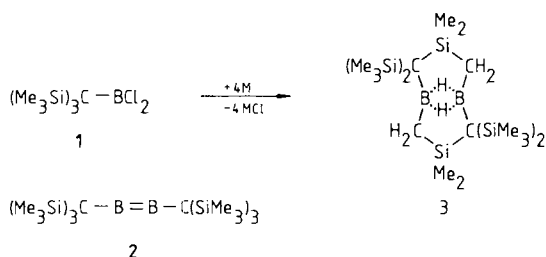
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ein 1,2:2,1-Bis(2-silapropen-1,3-diyl)diboran(6) als Stabilisierungsprodukt von Bis(trisyl)diboran(2)?

Von Theo Mennekes, Peter Paetzold* und Roland Boese*

Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Zuge unserer Untersuchungen über zweifach koordiniertes Bor^[1] wollten wir aus dem bekannten Dichlor[tris(trimethylsilyl)methyl]boran **1**^[2] mit Na/K-Legierung in einer Art Wurtzscher Synthese das entsprechende Diboran(2) **2** gewinnen. Wir hofften, der sperrige „Trisyl“-Rest $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ würde **2** kinetisch stabilisieren. Erhalten wurde jedoch die Verbindung **3**. Ihre Konstitution folgt aus NMR-,



IR- und Massenspektren^[3] und wird durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bestätigt^[4].

3 hat C_i -Symmetrie. In zwei nicht planaren Fünfringen mit gemeinsamer B-B'-Kante sind die Atome B, B', C, C', C2 und C2' nahezu coplanar angeordnet, und das Parallelogramm B-H1-B'-H1' liegt nahezu senkrecht zur Ebene jener Atome. Der Abstand $\text{B} \cdots \text{B}'$ (1.856 Å) ist dem B-B-Abstand in *trans*-1,2-Bis(trisyl)diboran(6)^[5] ähnlich (1.839 Å) und deutlich größer als der B-B-Abstand in B_2H_6 (1.76 Å)^[6]. Die 1,5-Disila-3,7-diboracyclooctan-Struktur von **3** mit doppelter 3,7-transanularer H-Brücken-Verknüpfung erinnert an ein strukturanalytisch gesichertes, ebenso transanular verbrücktes 1,6-Diboracyclodecan^[7].

Es ist naheliegend, daß als Zwischenprodukte bei der Umsetzung von **1** mit Na/K das Trisylborandiyl $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CB}$: oder das Dichlorbis(trisyl)diboran(4) auftreten, die durch Dimerisierung bzw. durch einen zweiten Dechlorierungsschritt zu **2** reagieren können. Intramolekulare Additionen von C-H-Bindungen an ungesättigte Systeme, wie man sie bei der Stabilisierung von **2** zum isolierten Produkt **3** vermu-

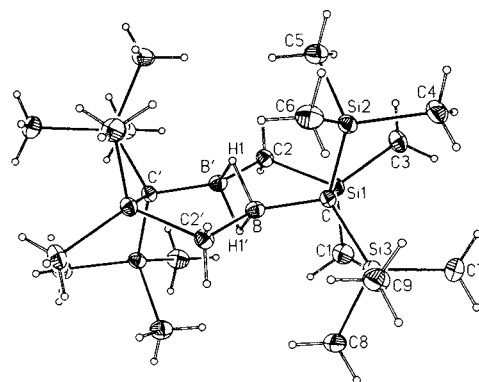


Abb. 1. Zentrosymmetrische Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände, Winkel und Torsionswinkel ($^\circ$) bzw. [°], Standardabweichungen in Klammern): $\text{B} \cdots \text{B}'$ 1.856(3), $\text{B}-\text{H}1$ 1.266(15), $\text{B}'-\text{H}1$ 1.280(14), $\text{B}-\text{C}$ 1.605(2), $\text{C}-\text{Si}1$ 1.918(2), $\text{Si}1-\text{C}2$ 1.896(2), $\text{C}2-\text{B}'$ 1.586(3); $\text{B}-\text{H}1-\text{B}'$ 93.6(9), $\text{H}1-\text{B}-\text{H}1'$ 86.4(9), $\text{C}-\text{B} \cdots \text{B}'$ 112.7(2), $\text{C}-\text{B}-\text{C}2'$ 137.5(1), $\text{B}-\text{C}-\text{Si}1$ 101.0(1), $\text{C}-\text{Si}1-\text{C}2$ 104.3(1), $\text{Si}1-\text{C}2-\text{B}'$ 103.9(1), $\text{Si}1-\text{C}-\text{Si}2$ 110.6(1), $\text{Si}1-\text{C}-\text{Si}3$ 113.9(1), $\text{Si}2-\text{C}-\text{Si}3$ 112.7(1), $\text{C}1-\text{Si}1-\text{C}3$ 106.7(1); $\text{B}-\text{C}-\text{Si}1-\text{C}2$ 27.0, $\text{C}-\text{Si}1-\text{C}2-\text{B}'$ -27.6, $\text{Si}1-\text{C}2-\text{B}' \cdots \text{B}$ 17.5, $\text{Si}1-\text{C}-\text{B} \cdots \text{B}'$ -17.7, $\text{C}2-\text{B}' \cdots \text{B}-\text{C}$ 0.4.

ten muß, sind allgemein verbreitet und speziell in der Borchemie bekannt, z. B. bei der Stabilisierung von $\text{RB}\equiv\text{O}$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$), $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}\equiv\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Mesityl}$) und $\text{R}_2\text{NB}\equiv\text{NNR}_2$ ($\text{NR}_2 = 2,6\text{-Dimethylpiperidino}$)^[8].

Arbeitsvorschrift

1,2:2,1-Bis[2,2-dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-2-silapropen-1,3-diyl]diboran(6) **3**: Eine Lösung von 3.0 g **1** in 25 mL Hexan wird bei Raumtemperatur mit 0.90 g Na/K-Legierung (1:3) versetzt. Nach 4 d Erhitzen unter Rückfluß wird filtriert und so lange eingeeengt, bis rohes Produkt kristallisiert, das einmal aus Hexan und zweimal aus Diethylether umkristallisiert wird. Man erhält 0.36 g farbloses **3** (15%), $\text{Fp} = 250^\circ\text{C}$. Das Produkt läßt sich unzerstört an der Luft handhaben.

Eingegangen am 2. April 1990 [Z 3891]

CAS-Registry-Nummern:
1, 124408-70-4; **3**, 128054-44-4.

- [1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1057; H. Bock, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* **101** (1989) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 88.
- [2] S. S. Al-Juaidi, C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 447.
- [3] **3**: NMR [CDCl_3 , 25°C , 80 MHz/TMS (^1H), 32.08 MHz/ $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (^1B), 67.88 MHz/TMS (^{13}C): $\delta(^1\text{H}) = -0.12 - 0.07$ (4H: CH_2), 0.11 (s, 36H: SiMe_3), 0.23 (s, 12H: SiMe_2); $\delta(^1\text{B}) = 33.2$; $\delta(^{13}\text{C}) = 0.1 - 6.5$ (BC), 2.2, 3.2 (2q; SiMe); IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1600\text{ cm}^{-1}$ (BH_2B); MS(70 eV): m/z 484 (M^+ , 22%), 469 ($M^+ - \text{CH}_3$, 66), 411 ($M^+ - \text{SiMe}_3$), 58, 242 (1/2 M^+ , 57), 73 (SiMe_2^+ , 100).
- [4] Einkristalle von **3** wurden aus Diethylether erhalten; $a = 15.950(1)$, $b = 8.938(1)$, $c = 21.417(2)$ Å, $\beta = 99.63^\circ$, $V = 3010.2(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.070\text{ g cm}^{-3}$, C_2/c (Nr. 15); Kristallgröße $0.50 \times 0.39 \times 0.21\text{ mm}^3$, $T = 125\text{ K}$, Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$; 1981 unabhängige Reflexe, davon 1891 beobachtet mit $F_o \geq 4\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome; 148 verfeinerte Parameter; $R = 0.029$, $R_w = 0.036$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 101, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] S. S. Al-Juaidi, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **385** (1990) 13; P. Paetzold, L. Geret, R. Boese, *ibid.* **385** (1990) 1.
- [6] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3133.
- [7] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1843. Vgl. auch R. Köster in R. Köster (Hrsg.): *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 328 ff.
- [8] M. Groteklaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **121** (1988) 809; P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *ibid.* **112** (1979) 3811; W. Pieper, D. Schmitz, P. Paetzold, *ibid.* **114** (1981) 3801.

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, T. Mennekes
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen
Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen