

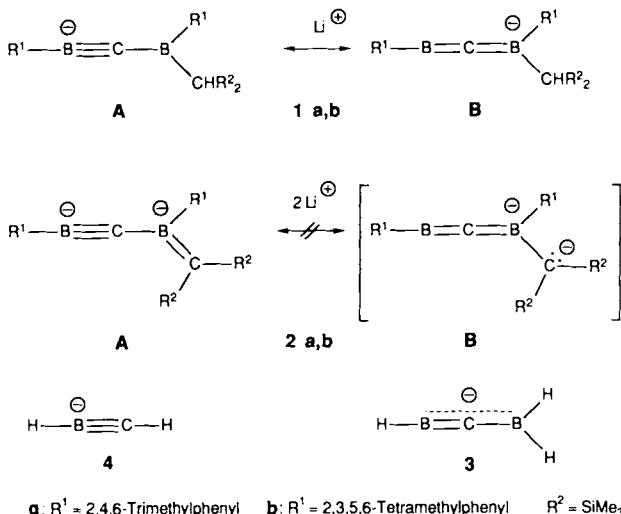
- [9] a) *cis*-6: 69% isoliert, viskoses Öl, befriedigende C,H-Analyse. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  328 (8%,  $M^+$ ), 246 (100%); exakte Masse:  $M^{+}(^{80}\text{Se})$  ber. 328.0730, gef. 328.0726.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.94 (d, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.09 (3 H,  $J_{\text{HH}} = 7.4$ ,  $J_{\text{CH}} = 17.3$  Hz, 6-CH<sub>3</sub>), 2.61 (m, 1 H, 3-H), 2.85 (m, 1 H, 6-H), 5.34 (dt, 1 H, 4-H), 5.68 (ddd, 1 H, 5-H), 6.9–7.2, 7.5–7.6 (m, 10 H, Ph).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 19.3 (3-CH<sub>3</sub>), 19.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 128$ ,  $^2J_{\text{SC}} = 22$  Hz, 6-CH<sub>3</sub>), 28.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 143$ ,  $^1J_{\text{SC}} = 59$  Hz, C6), 38.2 (C3), 58.6 (C2), 125.7, 126.4, 127.0, 128.0, 128.2, 129.1 (o-, m-, p-C), 130.7, 135.4 (C4, C5), 146.9, 147.8 (i-C). b) *trans*-6:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.91, 0.96 (2d, 3-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 3.16, 3.35 (2m, je 1 H, 3-H, 6-H), restliche Signale von *cis*-6 überlagert.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 18.1, 21.2 (3-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 30.3, 40.0 (C6, C3), 59.1 (C2), restliche Signale ähnlich wie bei *cis*-6.
- [10] Übersichten: F.-G. Klärner, *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989) 53; R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* 89 (1989) 549; W. J. le Noble (Hrsg.): *Organic High Pressure Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1988.

## Verbindungen mit B-C-Dreifachbindung \*\*

Von Jürgen Allwohn, Monika Pilz, Ralf Hunold,  
Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

Die für das Borylborataalkin **1a** aus Kristallstrukturdaten<sup>[11]</sup> abgeleitete *partielle* Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung wurde kürzlich durch ab-initio-Rechnungen auf höchstem Niveau für das unsubstituierte **3** bestätigt<sup>[2]</sup>. Wir stellen nun Belege für eine echte Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung in den deprotonierten Borylborataalkinen **2**<sup>[1, 3]</sup> vor.



Die Struktur des Bis(diethylether)-Addukts von **2b** im Kristall<sup>[4]</sup> zeigt Abbildung 1. Die B1-C2-Bindung ist mit 132.3(9) pm exakt so lang wie für das unsubstituierte Borataalkin **4** auf höchstem Niveau berechnet (132.3 pm)<sup>[2, 5]</sup>. Wegen der vergleichsweise großen Standardabweichung und des geringen Unterschieds der  $B_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Bindungslängen in **2b** (132.3 pm) und **1a** (133.9 pm)<sup>[11]</sup> sowie **4** (132.3 pm)<sup>[2]</sup> und **3** (133.8 pm)<sup>[2]</sup> reicht diese Übereinstimmung allein jedoch

nicht aus, die Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung in **2b** zu beweisen. Dazu muß zusätzlich gezeigt werden, daß eine Delokalisierung unter Beteiligung einer Grenzstruktur **B**, die **1a** als System mit nur *partieller* B-C-Dreifachbindung charakterisiert, bei **2b** keine signifikante Rolle spielt. Dies ergibt sich aus Bindungslängen und NMR-Verschiebungen:

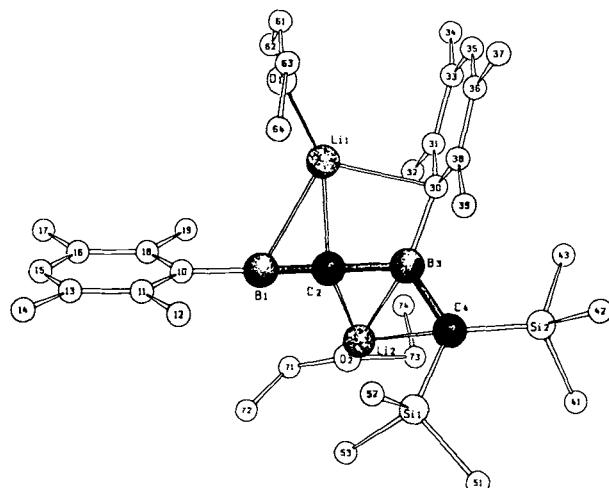
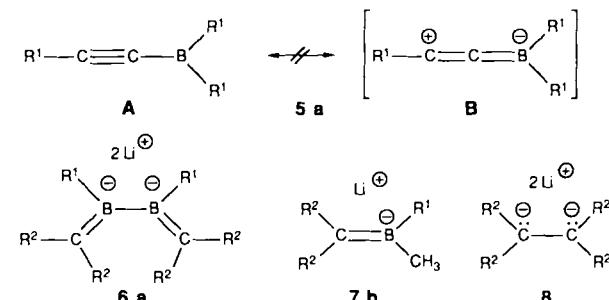


Abb. 1. Schakalzeichnung der Struktur von **2b** · 2Et<sub>2</sub>O im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene C2-C4-C30. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: B1-C2 132.3(9), C2-B3 154.6(9), B1-C10 156(1), B3-C4 150.5(9), B3-C30 162.8(9), B1-Li1 245(1), C2-Li1 210(1), C30-Li1 228(1), C2-Li2 215(1), B3-Li2 228(1), C4-Li2 226(1); B1-C2-B3 177.2(6), C2-B1-C10 176.3(7), C2-B3-C4 121.9(5), C2-B3-C30 111.7(5), C4-B3-C30 126.3(5), B1-C2-Li1 88.5(5), B3-C2-Li1 91.3(5), C2-Li1-O1 154.1(6), B1-C2-Li2 104.3(5), B3-C2-Li2 74.2(4), C2-Li2-O2 140.4(6), Li1-C2-Li2 142.4(5); C2-B3-C4-Si1 = 32.6(8), C2-B3-C4-Si2 169.3(5), C30-B3-C4-Si1 146.5(5), C30-B3-C4-Si2 = 11.6(8), Li1-C2-B3-C30 = 6.2(6), Li2-C2-B3-C30 138.6(6).

Der C2-B3-Abstand in **2b** ist mit 154.6(9) pm deutlich länger als der entsprechende Abstand in **1a** (149.2(6) pm). In **5a**, dessen Bindungslängen keinen Hinweis auf eine Delokalisierung geben<sup>[6]</sup>, beträgt der  $C_{\text{sp}}^2\text{-B}_{\text{sp}}^2$ -Abstand 152.9(6) pm. Eine Delokalisierung sollte bei **2b** außerdem zu einer Schwächung der  $\pi$ -Bindung zwischen B3 und C4 führen. Die B3-C4-Bindung in **2b** ist aber mit 150.5(9) pm ähnlich kurz und mit 22° ähnlich wenig verdrillt wie die B-C-Doppelbindungen in **6a** (150.9(8) und 147.5(8) pm, 30 und 29°)<sup>[7]</sup>. Zudem sprechen gegen eine Lokalisierung negativer  $\pi$ -Ladung an C4, die nach **2B** zu erwarten ist, die chemischen Verschie-



bungen von C4, die mit  $\delta = 58.3$  (**2a**) und 57.9 (**2b**) der Verschiebung des sp<sup>2</sup>-C-Atoms im Borataalken **7b** ( $\delta = 65.3$ )<sup>[8]</sup> ähneln. Bei *lokalisierter*  $\pi$ -Ladung wie in **8** findet man für die trikoordinierten C-Atome  $\delta(^{13}\text{C}) = 10.2$ <sup>[9]</sup>. Das Fehlen signifikanter Delokalisierung in **2** wird auch durch

\* Prof. Dr. A. Berndt, J. Allwohn, Dr. M. Pilz, Dr. R. Hunold,  
Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3500 Marburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

die um  $\Delta\delta = 15$  stärkere Abschirmung der sp-Boratome in **2a, b** ( $\delta = 26$ ) gegenüber denen in **1a, b** ( $\delta = 41$ ) angezeigt.

Eingegangen am 29. März 1990 [Z 3885]

CAS-Registry-Nummer:  
**2b** · 2Et<sub>2</sub>O, 128659-91-6.

- [1] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. 100* (1988) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 961.
- [2] I. L. Alberts, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 250.
- [3] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. 101* (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 781.
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **2b** · 2Et<sub>2</sub>O: C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/C, Z = 4, a = 1010.6(2), b = 2893.6(8), c = 1450.3(2) pm,  $\beta = 107.32(1)^{\circ}$ ; 3548 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$  auf CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung bei -100 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 9.06 \text{ cm}^{-1}$ ); Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, wobei für H-Atome gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Fehlordnung im Bereich eines der beiden Diethyletherliganden. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren, 420 Parameter, R = 0.083, R<sub>w</sub> = 0.053 (Gewichte  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320125, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] P. von R. Schleyer hat beim 6th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON) in Bechyné, CSSR, 1987 für **4** folgende berechnete Abstände [pm] vorgestellt: 130.5 (6-31G\*), 132.0 (6-31 + G\*), 132.9 (MP2/6-31G\*), 134.1 (MP2/6-31 + G\*).
- [6] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1847.
- [7] M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. 102* (1990) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 9.
- [8] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. 101* (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784.
- [9] A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3748.

## 2,3-Diboratabutadiene und 2-Borataallene \*\*

Von Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Peter Willershausen, Werner Massa und Armin Berndt \*

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

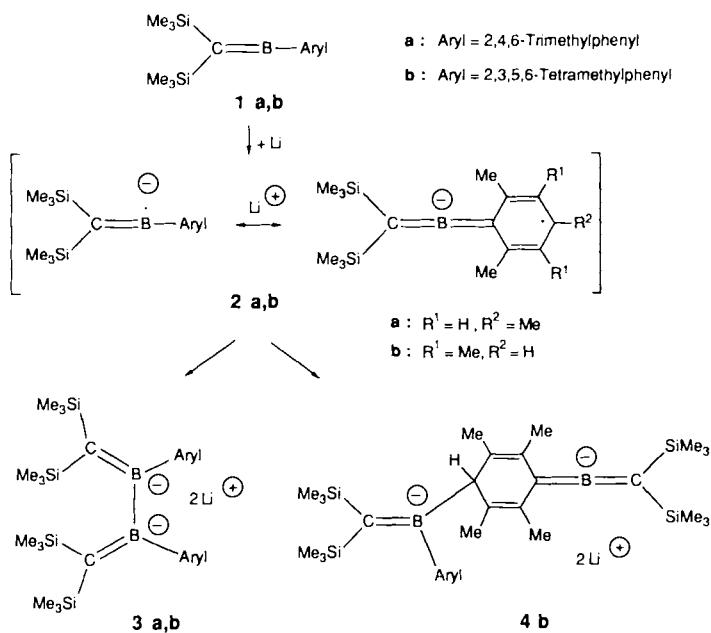
Das Methylenboran **1a**<sup>[1]</sup> reagiert in Toluol bei 25 °C mit Lithium (Pulver mit 2% Natrium) zum 2,3-Diboratabutadien **3a**, dem symmetrischen Dimer seines Radikal-anions **2a**. Aus **1b** entsteht unter den gleichen Bedingungen als Hauptprodukt das 2-Borataallene **4b**, das unsymmetrische Dimer von **2b**, und als Nebenprodukt **3b**<sup>[2]</sup>.

Abbildung 1 zeigt die Struktur<sup>[3]</sup> von **3a**, in dem nur ein Lithium-Ion (Li1) an die ladungstragenden Gerüstatome C1, B1, B2, C2 koordiniert ist; das andere (Li2) befindet sich zwischen den Mesitylsubstituenten. Li1 hat bemerkenswert kurze<sup>[4]</sup> Abstände zu B1 und B2 (217 pm) und kurze Abstände zu C1 und C2 sowie zu C22 und C31. Li2 weist je drei kurze Abstände zu den ipso-, ortho- und meta-C-Atomen der Mesitylringe auf. Das 2,3-Diboratabutadien-Dianion ist an den C-B-Bindungen um ca. 30 bzw. 29°, an der B-B-Bindung um ca. 43° verdrillt.

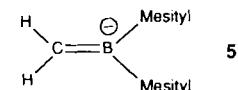
[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, Prof. Dr. W. Massa

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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



Die C1-B1- und C2-B2-Bindungen sind mit 151 bzw. 148 pm länger als im planaren **5** (144 pm)<sup>[5]</sup>, und die B1-B2-



Bindung ist mit 186 pm deutlich länger als in ungeladenen Diboranen(4) (171–175 pm)<sup>[6]</sup>. Ursache hierfür dürfte die

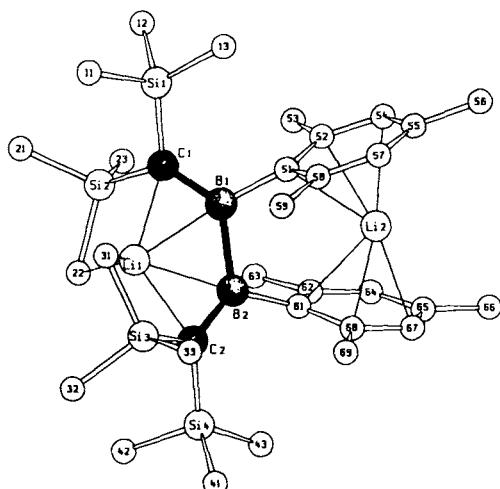


Abb. 1. Schakalzeichnung der Struktur von **3a** im Kristall. Projektion auf die Ebene B1, B2, Li1, Li2. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-B2 185.9(8), C1-B1 150.9(8), C2-B2 147.5(8), Li1-C1 213(1), Li1-B1 217(1), Li1-B2 217(1), Li1-C2 214(1), Li1-C22 235(1), Li1-C31 234(1), Li2-C61 238(1), Li2-C68 227(1), Li2-C67 229(1), Li2-C51 234(1), Li2-C52 224(1), Li2-C54 232(1); C1-B1-B2 129.5(5), C2-B2-B1 130.1(5), Si1-C1-B1 119.1(4), Si3-C2-B2 128.4(4), C51-B1-B2 108.7(4), C61-B2-B1 107.4(4); C1-B1-B2-C2 – 45.3(8), C1-B1-B2-C61 135.9(5), C2-B2-B1-C51 138.1(5), C51-B1-B2-C61 – 40.7(5), Si1-C1-B1-B2 159.1(4), Si1-C1-B1-C51 – 24.7(6), Si2-C1-B1-B2 – 34.9(8), Si2-C1-B1-C51 141.3(4), Si3-C2-B2-B1 – 35.4(8), Si3-C2-B2-C61 143.2(4), Si4-C2-B2-B1 158.7(4), Si4-C2-B2-C61 – 22.6(7).

elektrostatische Abstoßung der  $\pi$ -Ladungen an den Boratomen sein. Die Verdrillung des Heterobutadiengerüsts erklärt über die damit verbundene Chiralität<sup>[7]</sup> die Diastereo-