

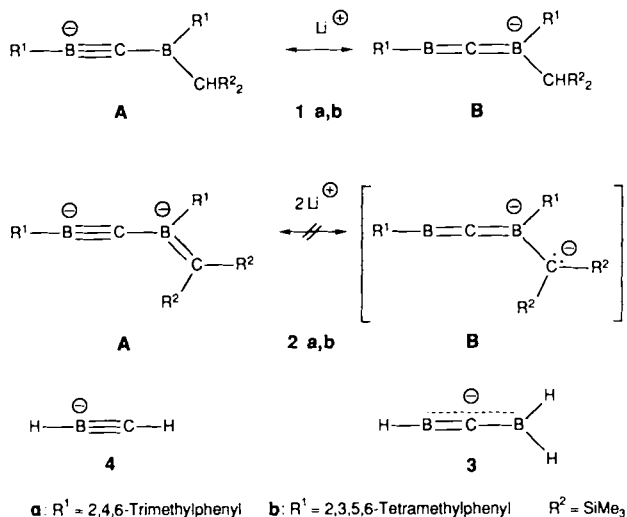
- [9] a) *cis*-6: 69% isoliert, viskoses Öl, befriedigende C,H-Analyse. MS (EI, 70 eV): m/z 328 (8%, M^+), 246 (100%); exakte Masse: $M^+(^{80}\text{Se})$ ber. 328.0730, gef. 328.0726. ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 0.94 (d, 3 H, 3- CH_3), 1.09 (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^3J_{\text{BH}} = 17.3$ Hz, 6- CH_3), 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}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 19.3 (3- CH_3), 19.9 ($^1J_{\text{CH}} = 128$, $^2J_{\text{BC}} = 22$ Hz, 6- CH_3), 28.8 ($^1J_{\text{CH}} = 143$, $^1J_{\text{BC}} = 59$ 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: ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 0.91, 0.96 (2d, 3- CH_3 , 6- CH_3), 3.16, 3.35 (2m, je 1 H, 3-H, 6-H), restliche Signale von *cis*-6 überlagert. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 18.1, 21.2 (3- CH_3 , 6- CH_3), 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^[1] abgeleitete *partielle* Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung wurde kürzlich durch ab-initio-Rechnungen auf höchstem Niveau für das unsubstituierte **3** bestätigt^[2]. Wir stellen nun Belege für eine echte Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung in den deprotonierten Borylborataalkinen **2**^[1, 3] vor.



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

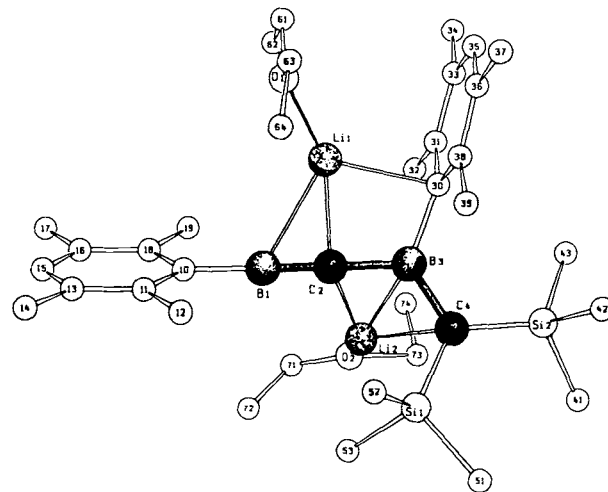
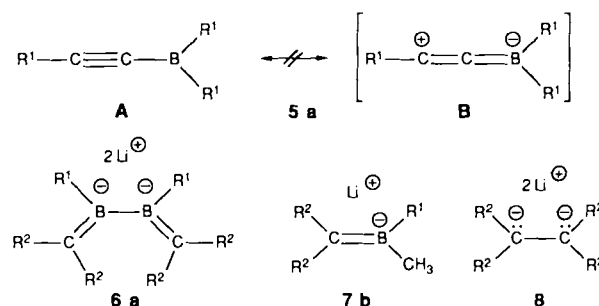


Abb. 1. Schkalzeichnung der Struktur von **2b** · 2 Et_2O im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene C2-C4-C30. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C2 132.3(9), C2-B3 154.6(9), B1-C10 156(1), B3-C4 150.5(9), B3-C30 162.8(9), B1-Li1 245(1), C2-Li1 210(1), C30-Li1 228(1), C2-Li2 215(1), B3-Li2 228(1), 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^[6], beträgt der $\text{C}_{\text{sp}}\text{-B}_{\text{sp}}$ -Abstand 152.9(6) pm. Eine Delokalisierung sollte bei **2b** außerdem zu einer Schwächung der π -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 verdreht wie die B-C-Doppelbindungen in **6a** (150.9(8) und 147.5(8) pm, 30 und 29°)^[7]. Zudem sprechen gegen eine Lokalisierung negativer π -Ladung an C4, die nach **2B** zu erwarten ist, die chemischen Verschie-



bungen von C4, die mit δ = 58.3 (**2a**) und 57.9 (**2b**) der Verschiebung des $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atoms im Boraalkin **7b** (δ = 65.3)^[8] ähneln. Bei *lokalisierter* π -Ladung wie in **8** findet man für die trikoordinierten C-Atome $\delta(^{13}\text{C})$ = 10.2^[9]. 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 · 2Et₂O, 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** · 2Et₂O: C₃₆H₆₄B₂Li₂O₂Si₂, Raumgruppe P2₁/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 α -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_w = 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 Bechny, 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*

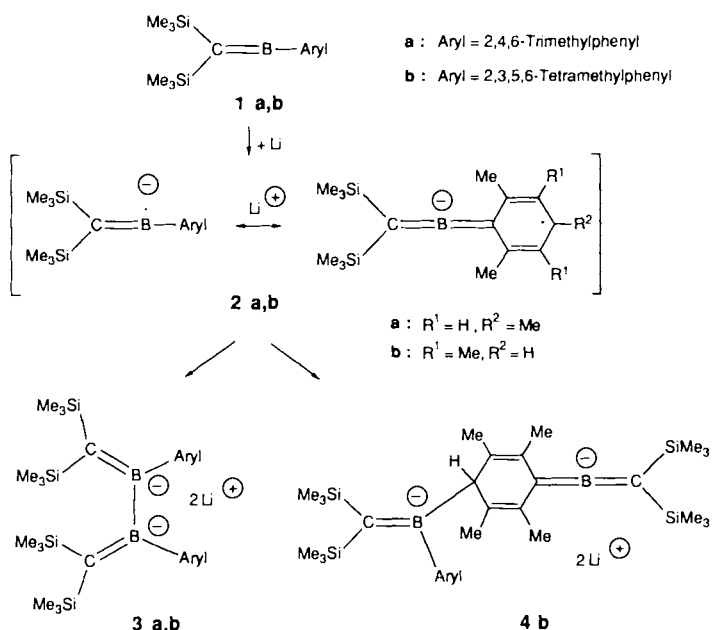
Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

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

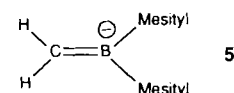
Abbildung 1 zeigt die Struktur^[3] von **3a**, in dem nur ein Lithium-Ion (Li1) an die ladungstragenden Gerüstatome C1, B1, B2, C2 koordiniert ist; das andere (Li2) befindet sich zwischen den Mesitylsubstituenten. Li1 hat bemerkenswert kurze^[4] Abstände zu B1 und B2 (217 pm) und kurze Abstände zu C1 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° verdreht.

* 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)^[5], und die B1-B2-



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

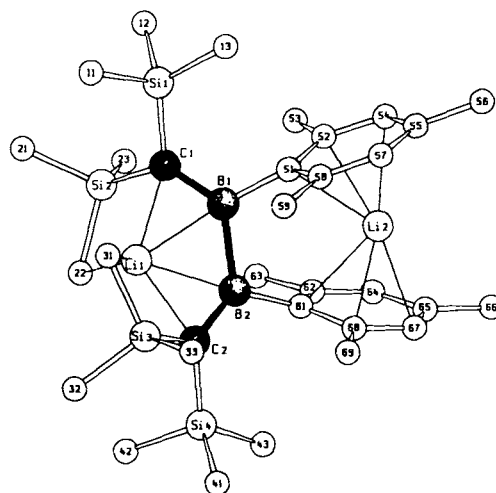


Abb. 1. Schkalzeichnung der Struktur von **3a** im Kristall. Projektion auf die Ebene B1, B2, Li1, Li2. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-B2 185.9(8), C1-B1 150.9(8), C2-B2 147.5(8), Li1-C1 213(1), Li1-B1 217(1), Li1-B2 217(1), Li1-C2 214(1), Li1-C22 235(1), Li1-C31 234(1), Li2-C61 238(1), Li2-C68 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 π -Ladungen an den Boratomen sein. Die Verdrehung des Heterobutadiengerüsts erklärt über die damit verbundene Chiralität^[7] die Diastereo-