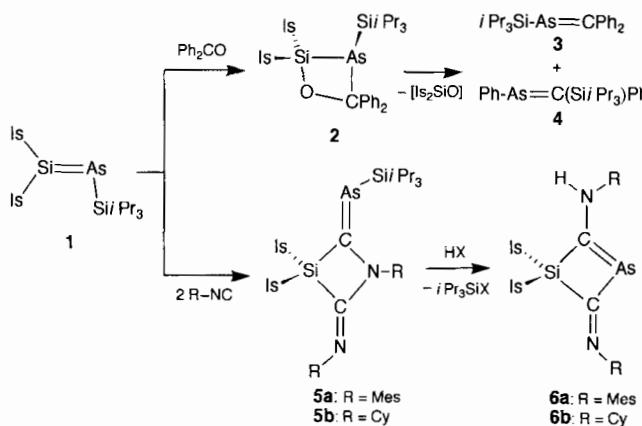


# Neuartige Arsaalkene aus einem Arsasilenderivat und Isocyaniden\*\*

Von Matthias Drieß\*, Hans Pritzkow und Michael Sander  
Professor Robert West zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir einen einfachen Zugang zum ersten Arsasilen  $\text{Is}_2\text{Si}=\text{AsSiPr}_3$  **1** ( $\text{Is} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) beschrieben<sup>[1]</sup>. Die hohe Reaktivität von **1** ermöglichte die Synthese neuer Arsasilaheterocyclen, die beispielsweise als Syntheseäquivalente für Alkylidenarsane („Arsaalkene“) geeignet sind. So wurden durch Thermolyse des 1,2,3-Oxaarsasilacyclobutans **2**, das aus **1** und  $\text{Ph}_2\text{CO}$  erhältlich ist, die Arsaalkene **3** und **4** erhalten (Schema 1)<sup>[1]</sup>. Arsaalkene sind durch



Schema 1. Synthesen der Arsaalkene **3–6** aus **1** und Benzophenon oder aus **1** und Isocyaniden. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Cy = Cyclohexyl, Is = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

Untersuchungen von Bickelhaupt et al., Becker et al. und Tzschach et al. bereits bekannt,<sup>[2]</sup> jedoch strukturanalytisch und hinsichtlich ihrer Reaktivität weit weniger untersucht als Phosphaalkene. Als bislang einziges Arsaalken wurde unseres Wissens der Arsaalkenyleisenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{As}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{-}t\text{Bu}]$  strukturanalytisch charakterisiert<sup>[3]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß die Si=As-Bindung gegenüber organischen Isocyaniden extrem reaktiv ist und daß diese Umsetzungen einen neuen, ungewöhnlichen Zugang zu Arsaalkenen eröffnen.

**1** reagiert mit RNC ( $\text{R} = \text{Mes}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ) bei  $-80^\circ\text{C}$ , unabhängig von der gewählten Stöchiometrie, im Molverhältnis 1:2 zu den Arsaalkenen **5** (Schema 1). Diese Reaktivität der Si=As-Bindung ähnelt dem Verhalten der C=Si-Bindung in Silenen gegenüber Isocyaniden. So reagieren Silene mit Isocyaniden ebenfalls im Molverhältnis 1:2, wobei 2-Alkyliden-4-imino-1-aza-3-silacyclobutane entstehen<sup>[4]</sup>, die zu **5** isostrukturell sind. Dagegen reagiert die Si=Si-Bindung in Disilenen mit Isocyaniden substituentenabhängig unterschiedlich: Tetraaryldisilene liefern unter [2 + 1]-Cycloaddition *thermisch* ausschließlich C-Iminodisilacyclop propane<sup>[5a]</sup>, während die *Photolyse* von Tetra-*tert*-butyldisilene in Gegenwart von Isocyaniden zu 3,4-Diimino-1,2-disilacyclobutenen und 2,4-Diimino-1,3-disilacyclobutanen führt<sup>[5b]</sup>.

Die Konstitution von **5a,b** ist NMR- und IR-spektroskopisch (Tabelle 1) sowie im Falle von **5b** auch röntgenogra-

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-, IR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten von **5** und **6** [a].

**5a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.16$ –1.39 (m, 54H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.39 (sept., 3H,  $\text{SiCHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$ ), 2.14 (s, 3H,  $p\text{-Me}$ ), 2.19 (s, 3H,  $p\text{-Me}$ ), 2.28 (s, 6H,  $o\text{-Me}$ ), 2.34 (br., 6H,  $o\text{-Me}$ ), 2.79 (sept., 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$ ), 3.54 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 3.91 (br., 2H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 6.64 (s, 2H, arom. H), 6.77 (br., 2H, arom. H), 7.23 (br., 4H, arom. H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 169.54$  (s, C = N), 217.75 (s, C = As);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (INEPT):  $\delta = 18.76$  (s, SiPr), 2.66 (s, SiIs); IR:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1120$  (s, C = As), 1643 (s, C = N); MS:  $m/z$  956 ( $M^+$ , 0.3), 799 ( $(M - \text{SiPr}_3)^+$ , 40), 756 ( $(M - \text{SiPr}_3 - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ , 70), 119 (Mes $^+$ , 100)

**5b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.364$  (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.2\text{ Hz}$ ), 0.48 (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.05–2.02 (m, 67H,  $\text{SiCHMe}_2$ ,  $\text{CHMe}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.65 (m, 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ), 3.05 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.4\text{ Hz}$ ), 3.49 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.2\text{ Hz}$ ), 4.17 (br., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ), 4.78 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$ ), 6.98 (d, 2H, arom. H,  $J(\text{H},\text{H}) = 14.2\text{ Hz}$ ), 7.10 (d, 2H, arom. H,  $J(\text{H},\text{H}) = 14.2\text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 169.07$  (s, C = N), 220.76 (s, C = As);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (INEPT):  $\delta = 20.14$  (s, SiPr), –3.59 (s, SiIs); IR:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1124$  (C = As), 1646 (C = N); MS:  $m/z$  885 ( $M^+$ , 88), 728 ( $(M - \text{SiPr}_3)^+$ , 64), 668 ( $(M - 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{H})^+$ , 100)

**6a:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.46$  (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.2\text{ Hz}$ ), 0.59 (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$ ), 1.18–1.63 (m, 24H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.78 (s, 3H, Ar-Me), 1.90 (s, 3H, Ar-Me), 2.09 (s, 3H, Ar-Me), 2.41 (br., 9H, Ar-Me), 2.80 (sept., 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.7\text{ Hz}$ ), 3.12 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$ ), 3.51 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.3\text{ Hz}$ ), 3.91 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$ ), 4.40 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$ ), 6.53–7.28 (m, 8H, arom. H), 8.14 (s, 1H, NH);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (INEPT):  $\delta = 4.30$  (s); IR:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1101$  (w, C = As), 1618 (s, C = N), 3361 (s, NH); MS:  $m/z$  800 ( $M^+$ , 0.1), 742 ( $(M - \text{Me} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ , 0.1), 668 ( $(M - \text{Me} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ , 10), 451 (100), 435 ( $\text{Is}_2\text{SiH}^+$ , 98)

**6b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.45$  (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.3\text{ Hz}$ ), 0.59 (d, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.16–2.02 (m, 46H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.81 (sept., 2H,  $p\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$ ), 3.12 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$ ), 3.52 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.2\text{ Hz}$ ), 3.94 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$ ), 4.42 (sept., 1H,  $o\text{-CHMe}_2$ ,  $J(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$ ), 6.91 (d, 2H, arom. H,  $J(\text{H},\text{H}) = 13.7\text{ Hz}$ ), 7.10 (d, 2H, arom. H,  $J(\text{H},\text{H}) = 13.7\text{ Hz}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (INEPT):  $\delta = 4.18$  (s); IR:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1103$  (w, C = As), 1614 (s, C = N), 3352 (s, NH); MS:  $m/z$  729 ( $M^+$ , 0.1), 671 ( $(M - \text{Me} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ , 0.3), 632 ( $(M - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})^+$ , 17), 435 ( $\text{Is}_2\text{SiH}^+$ , 100)

[a] NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $^1\text{H}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 39.7 MHz; MS: Elektronenstoßionisation, 70 eV; IR-Spektren in KBr.

phisch<sup>[6]</sup> gesichert (Abb. 1). Der  $\text{SiC}_2\text{N}$ -Vierring ist planar, und das ringständige N-Atom ist trigonal planar koordiniert. Die exocyclische C=N-Bindung ist mit 1.258(4) Å gleich lang wie die C=N-Bindungen in Methylenimin und anderen Schiffsschen Basen<sup>[7]</sup>. Die C-As-Bindung ist mit

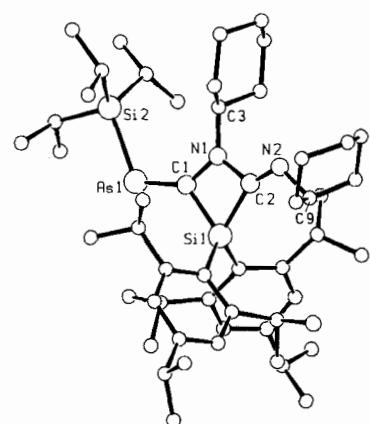


Abb. 1. Molekülstruktur von **5b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1-Si2 2.384(1), As1-C1 1.827(3), Si1-C1 1.935(3), Si1-C2 1.929(3), N1-C1 1.377(4), N1-C2 1.437(4), N1-C3 1.468(4), N2-C2 1.258(4), C1-As1-Si2 115.5(1), C2-Si1-C1 71.6(1), C2-N1-C1 106.8(2), C3-N1-C1 128.5(2), C3-N1-C2 124.7(2), C9-N2-C2 117.6(2).

1.827(3) Å deutlich kürzer als eine C-As-Einfachbindung<sup>[7]</sup> (1.96 Å) und entspricht dem C-As-Abstand im Arsaalkenylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{As}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{-}t\text{Bu}]$ <sup>[3]</sup>.

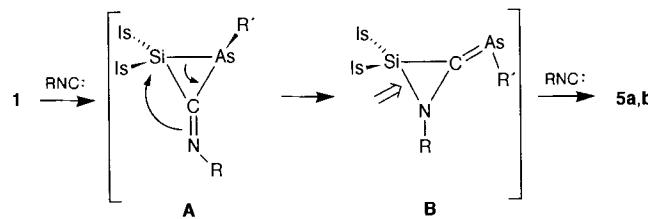
[\*] Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. M. Sander

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247) gefördert. Wir danken den Gutachtern für wertvolle Hinweise.

(1.821(2) Å). Stärker konjuguierte C=As-Bindungen wie die in Arsinen sind dagegen länger (1.859, 1.884 Å)<sup>[8]</sup>.

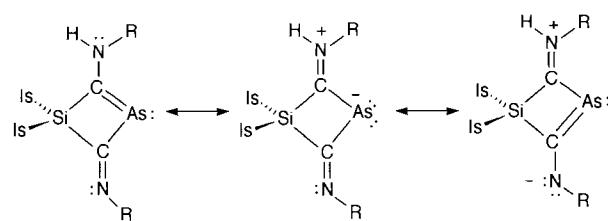
Für die Bildung von **5** wird ein Reaktionsmechanismus gemäß Schema 2 vorgeschlagen: NMR-spektroskopisch lässt sich allerdings kein Zwischenprodukt nachweisen. Vermutlich reagiert **1** zunächst mit einem Äquivalent Isocyanid zum intermediären Arsasilacyclopropanimin **A**, das in einer Art Peterson-Olefinition<sup>[9]</sup> sofort zum Azasilacyclopropylidenarsan **B** isomerisiert. Die Insertion eines weiteren Mole-



Schema 2. Hypothetischer Mechanismus der Umsetzung von **1** mit RNC zu **5**.

küls Isocyanid in die Si-N-Bindung von **B** könnte dann schließlich **5** ergeben. Bei der ähnlichen Umsetzung von Silenen mit Isocyaniden im Molverhältnis 1:2 konnten C-Alkylidenazasiliridine<sup>[4]</sup>, d. h. Verbindungen, die zu **B** analog sind, als Zwischenstufe nachgewiesen werden, was für den in Schema 2 postulierten Mechanismus spricht.

Durch Umsetzung von **5** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  mit einer stöchiometrischen Menge HCl-Etherat oder wässriger, 40proz. HF wurde untersucht, ob eine 1,2-Addition an die C=As-Bindung und/oder der Austausch der  $\text{SiPr}_3$ -Gruppe am Arsen durch Wasserstoff möglich ist. Überraschenderweise wurden bei diesen Umsetzungen jedoch die neuartigen cyclischen Arsalkene **6** und  $i\text{Pr}_3\text{SiX}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) als einzige Produkte erhalten (Schema 1, Tabelle 1). Ein spektroskopischer Nachweis einer Zwischenstufe gelang nicht, so daß über den Reaktionsmechanismus bislang nur Vermutungen angestellt werden können. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** werden für die C-Atome der C=As-Bindung erwartungsgemäß Tieffeldsignale beobachtet ( $\delta = 235.88$  (**6a**), 211.86 (**6b**)). Die zweiten ringständigen C-Atome ergeben ebenfalls Singulettssignale bei sehr tiefem Feld ( $\delta = 201.68$  (**6a**), 198.52 (**6b**)); diese ungewöhnlich starke Entschirmung im Vergleich zu **5** ( $\delta = 169.54$  (**5a**), 169.76 (**5b**)) wird durch einen höheren Beitrag polarer Grenzstrukturen im elektronischen Grundzustand hervorgerufen (Schema 3).



Schema 3. Mesomere Grenzstrukturen der Arsalkene **6**.

Die IR-Spektren von **6** (Tabelle 1) zeigen für die N-H-Streckschwingung jeweils eine Bande im charakteristischen Bereich für sekundäre Amine<sup>[10]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[11]</sup> von **6a** bestätigt das Vorliegen eines viergliedrigen Rings mit  $\text{As}_2\text{Si}$ -Gerüst (Abb. 2), ergibt aber nur eine gemittelte,  $C_2$ -symmetrische Struktur. Die gefundenen  $\text{As1-C1}$ -(1.921(2) Å) und  $\text{C1-N1}$ -Bindungslängen (1.302(3) Å)

liegen zwischen den Werten für die entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen<sup>[12]</sup>, was die Formulierung von **6** gemäß Schema 3 stützt.

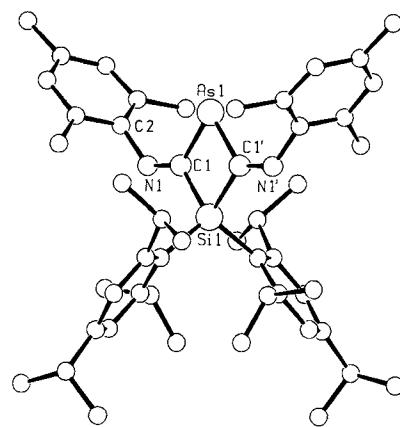


Abb. 2. Molekülstruktur von **6a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{As1-C1}$  1.921(3),  $\text{Si1-C1}$  1.887(3),  $\text{N1-C1}$  1.302(3),  $\text{N1-C2}$  1.433(4);  $\text{C1-As1-C1'}$  80.2(1),  $\text{C1-Si1-C1'}$  81.9(1),  $\text{C2-N1-C1}$  126.9(2),  $\text{Si1-C1-As1}$  99.0(1),  $\text{N1-C1-As1}$  130.8(2),  $\text{N1-C1-Si1}$  130.0(2).

Die Umwandlung von **5** in **6** legt die Frage nahe, ob gleichartig substituierte Phosphaalkene zu analogen Produkten führen, was zur Zeit untersucht wird.

### Experimentelles

**5a:** 322 mg (0.48 mmol) **1** in 20 mL Toluol werden mit 139.2 mg (0.96 mmol) Mesitylisocyanid bei  $-80^\circ\text{C}$  umgesetzt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von orange nach hellgelb ändert. Die Lösung wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Solvens im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) entfernt. Das Produkt wird als gelbes Pulver quantitativ erhalten.  $\text{Fp} = 227\text{--}228^\circ\text{C}$ . – Aus 322 mg (0.48 mmol) **1** und 104.6 mg (0.96 mmol) Cyclohexylisocyanid erhält man analog **5b** als gelbe Kristalle.  $\text{Fp} = 242^\circ\text{C}$ .

**6a:** 320 mg (0.35 mmol) **5a** werden in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  mit der stöchiometrischen Menge HCl oder mit wässriger 40proz. HF zusammengegeben und anschließend auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) und Aufnehmen des Rückstands in 5 mL Hexan ergibt eine gelbe Lösung, die nach dem Filtrieren bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Kristallisation ca. 7 d aufbewahrt wird. Ausbeute: 192 mg (0.24 mmol, 68%) orange-gelbe Kristalle.  $\text{Fp} = 173^\circ\text{C}$ . – Analog werden aus 277 mg (0.31 mmol) **5b** 138.5 mg (0.19 mmol, 61%) **6b** als gelbes Pulver erhalten.  $\text{Fp} = 186\text{--}188^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 16. Oktober 1992 [Z 5631]

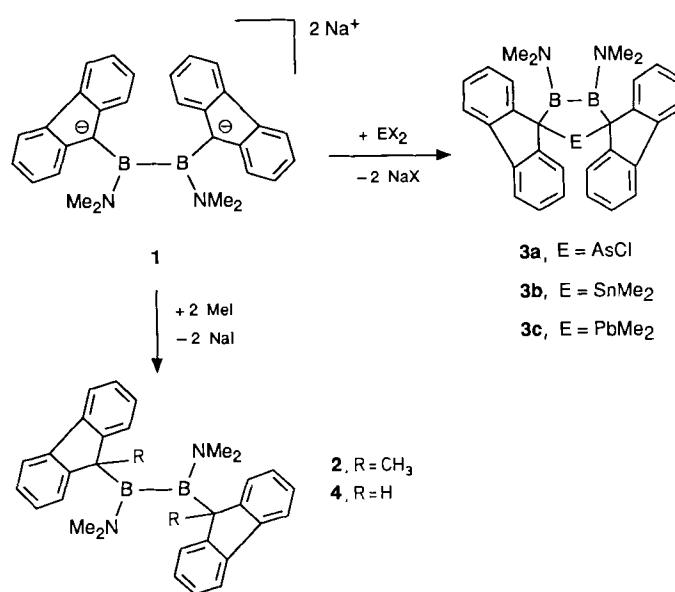
- [1] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 316.
- [2] T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 395; G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *470*, 131, 144; G. Becker, A. Münch, H.-J. Wessely, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1080; J. Heinicke, A. Tschach, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 1; *ibid.* **1979**, *166*, 175.
- [3] L. Weber, G. Meine, R. Boese, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 469.
- [4] A. G. Brook, Y. K. Kong, A. K. Saxena, J. F. Sawyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 2245; A. G. Brook, J. F. Sawyer, A. K. Saxena, *ibid.* **1989**, *8*, 850.
- [5] a) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1605; b) M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 90; M. Weidenbruch, „Novel Ring Systems from Cyclotrisilanes and Cyclotristannanes“ (*Stud. Inorg. Chem.* **1992**, *14*, 51).
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **5b**: Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $a = 10.244(7)$ ,  $b = 13.643(8)$ ,  $c = 19.922(13)$  Å,  $\alpha = 91.29(5)$ ,  $\beta = 98.45(5)$ ,  $\gamma = 97.20(5)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 2730$  Å<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan), 5938 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ). Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome der Methylgruppen als Teile einer starren Gruppe, restliche in gefundene Lagen isotrop verfeinert,  $R = 0.043$  [12].
- [7] F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1; siehe auch [4].

- [8] F. Sanz, J. J. Daly, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 630; G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 535.
- [9] J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780.
- [10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*. Thieme, Stuttgart, **1981**, S. 252.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von **6a**: Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 22.849(19)$ ,  $b = 10.066(7)$ ,  $c = 25.006(19)$  Å,  $\beta = 126.90(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 4599$  Å $^3$ ; Vierkreisdiffraktometer ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan), 2913 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome (bis auf Methylgruppen) in gefundenen Lagen isotrop verfeinert,  $R = 0.041$ . Eine Verfeinierung in  $Cc$  zeigte starke Korrelation und konvergierte nicht [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56771, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## 1-Hetero-3,4-diborolane und zwei neue Wege zu 1,2-Diboretanen

Von Ralf Littger, Heinrich Nöth\*, Martina Thomann und Matthias Wagner

Das Synthesepotential von borylsubstituierten Alkyllithiumverbindungen (Alkylenboraten) ist bisher kaum erschlossen, obwohl Verbindungen des Typs  $R_2BCH_2Li$ <sup>[1]</sup> und  $(R_2B)_2CHLi$ <sup>[2]</sup> den Zugang zu anderen borylsubstituierten metallorganischen Verbindungen ermöglichen sollten. Eine noch größere Reaktionsvielfalt ist von den (formal) dianionischen 2,3-Diboratabutadienen zu erwarten<sup>[3]</sup>. So müßte sich **1** zum Aufbau neuer Heterocyclen eignen. Tatsächlich erhält man bei Umsetzungen nach Schema 1 nicht nur das Methylderivat **2**, sondern auch die 1-Hetero-3,4-diborolane **3a–c** in guten Ausbeuten.



Schema 1.

Im Falle von **3b** und **3c** treten in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren jeweils zwei Signale für die  $NMe_2$ -Gruppen auf, im Falle von **3a** jedoch vier, da die pyramidale  $C_2AsCl$ -Gruppe eine Symmetrierniedrigung bewirkt. In allen Verbindungen liegt daher Rotationshinderung um die B-N-Bindungen vor.

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. R. Littger, Dr. M. Thomann, Dr. M. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Dreizehn Signale für die Fluorenylreste im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **3b**, **c** sowie ein einziges Signal für die beiden Methylgruppen am Sn- und am Pb-Atom legen für das jeweilige  $B_2C_2E$ -Ringgerüst eine *twist*-Konformation mit  $C_2$ -Symmetrie nahe. Für die Fluorenylreste von **3a** findet man 23 Signale, 3 davon mit doppelter Intensität, d. h. wegen der geringeren Symmetrie zwei nichtäquivalente Fluorenylgruppen. Die  $^{11}B$ -chemischen Verschiebungen von **3a** ( $\delta = 48$ ), **3b** ( $\delta = 48$ ) und **3c** ( $\delta = 50$ ) liegen im erwarteten Bereich<sup>[4]</sup>. Im Falle von **3b** spricht  $\delta(^{119}Sn) = 101.4$  für ein kräftig entschirmtes Sn-Atom mit  $SnC_4$ -Umgebung<sup>[5]</sup>. Da  $\delta(^{119}Sn)$  stark auf die Änderung der Bindungswinkel am Sn-Atom anspricht<sup>[5]</sup>, legt dieser Wert eine erhebliche Abweichung von der idealen Tetraederkonfiguration nahe. Dem entspricht einerseits die „normale“ Kopplungskonstante<sup>[5]</sup> der Kopplung zwischen dem Sn-Atom und den Methyl-C-Atomen,  $^1J(^{119}Sn^{13}C) = 286$  Hz, andererseits die ungewöhnlich kleine Kopplungskonstante der Kopplung zu den endocyclischen C-Atomen (135 Hz).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von **3b** belegt, daß dessen NMR-spektroskopisch abgeleitete  $C_2$ -Symmetrie im festen Zustand annähernd erhalten bleibt (Abb. 1). Der verdrillte

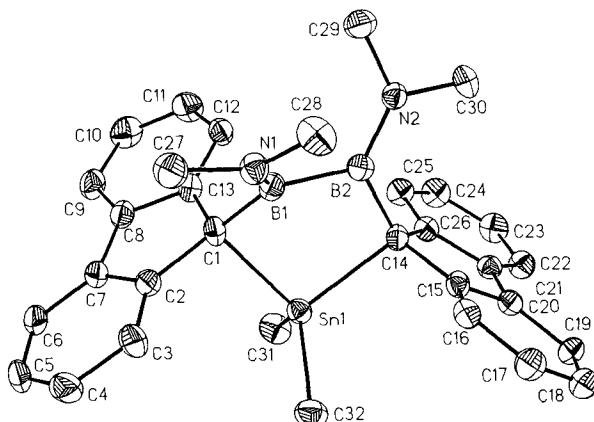


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: B1-B2 1.757(9), B1-N1 1.389(8), B2-N2 1.386(6), B1-C1 1.606(8), B2-C14 1.614(9), Sn-C1 2.267(6), Sn-C14 2.225(4), Sn-C31 2.119(7), Sn-C32 2.145(6); B2-B1-N1 123.5(5), B1-B2-N2 124.3(6), N1-B1-C1 122.3(5), N2-B2-C14 119.5(5), B2-B1-C1 114.0(5), B1-B2-C14 116.1(4), Sn-C1-B1 94.9(4), Sn-C14-B2 99.7(3), C31-Sn-C32 114.8(4).

$B_2C_2Sn$ -Fünfring (Ring-C-Atome ober- und unterhalb der  $B_2Sn$ -Ebene) enthält  $Me_2NB$ -Gruppen, deren  $C_2BN$ -Ebenen, wie bei allen elektronenpräzisen Poly(dimethylamino)boranen<sup>[7]</sup>, Orthogonalität anstreben. Der B-B-Abstand in **3b** ist signifikant größer (1.757(9) Å) als in **1** (1.716 Å)<sup>[3a]</sup> und der Neutralverbindung **4** (1.697(4) Å)<sup>[4]</sup>. Die B-C-Abstände sind hingegen in **3b** etwas kürzer (1.606(8), 1.614(9) Å) als in **4** (1.618(3), 1.624(3) Å). Die endocyclischen Sn-C-Bindungen sind im Mittel 0.11 Å länger als die exocyclischen. Dies und der kleine C-Sn-C-Ringinnenwinkel (96.1(2)°) lassen auf Ringspannung schließen.

Im Massenspektrum von **3b** dominiert ein zu  $[SnMe_2]^+$  und  $[fl-B=NMe_2]^+$  ( $fl$  = Fluorenylidien) führender Fragmentierungsweg, der im Sinne einer  $[2+2+2]$ -Cycloreversion zu deuten ist. Ebenfalls unter Eliminierung von  $SnMe_2$  entsteht beim Zerfall von  $M^+$  das 1,2-Diboretan-Kation. Diese Ringkontraktion gelingt jedoch weder durch Thermolyse noch durch Photolyse von **3b**.

Da Pb-C-Bindungen schwächer als Sn-C-Bindungen sind, sollte **3c** einer  $PbMe_2$ -Eliminierung leichter zugänglich sein als **3b** der  $Me_2Sn$ -Abspaltung. In der Tat ist mit **3c** jene Reaktion durchführbar, die sich bei **3b** nur im Massenspek-