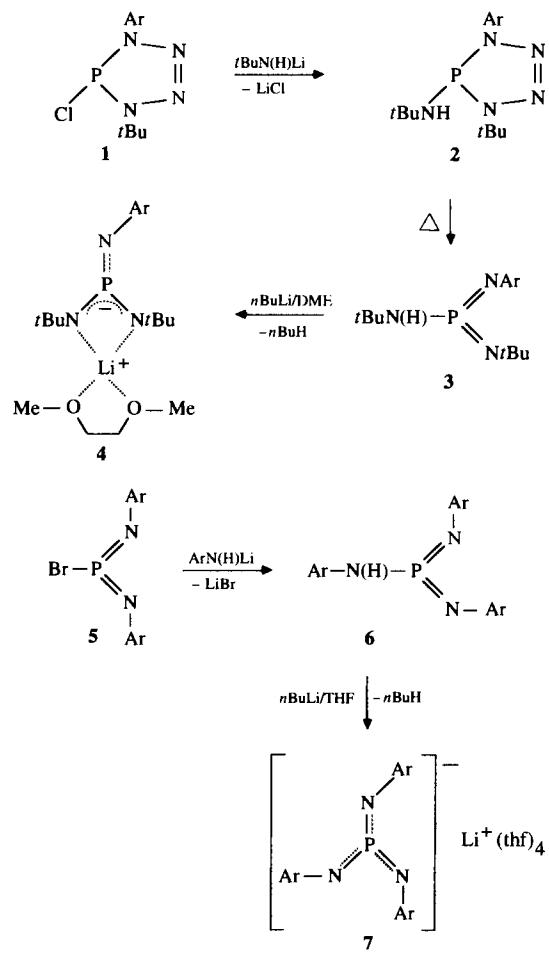


- [22] a) K. Mikami, Y. Kimura, N. Kishi, T. Nakai, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 279; b) K. Mikami, T. Nakai in *Physical Organic Chemistry 1986* (Hrsg.: M. Kobayashi), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 153; c) Y.-D. Wu, K. N. Houk, J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1421.  
 [23] a) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512; b) I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *ibid.* **1991**, *113*, 4092; c) *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1296; d) T. Hamada, T. Kusumi, M. O. Ishitsuka, H. Kakisawa, *Chem. Lett.* **1992**, *33*; e) M. Mori, F. Saitoh, N. Uesaka, M. Shibasaki, *ibid.* **1993**, *213*; f) Y. Inouye, Y. Sugo, T. Kusumi, N. Fusetani, *ibid.* **1994**, *419*.  
 [24] R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gegnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5071;  $[\alpha]_D = -30.6$  ( $c = 1.21$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  
 [25] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und passende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS).

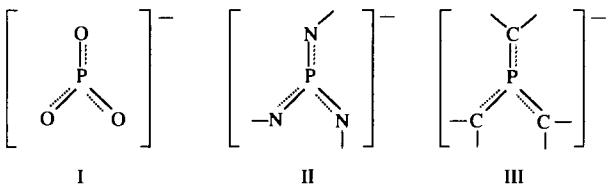


## Monomere Tris(imino)metaphosphate\*\*

Edgar Niecke\*, Matthias Frost, Martin Nieger, Volker von der Gönna, Alexander Ruban und Wolfgang W. Schoeller

Herrn Professor Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Existenz von monomerem Metaphosphat **I** in der Gasphase<sup>[11]</sup> und in Matrix<sup>[12]</sup> ist gut dokumentiert. Darüber hinaus wird **I** in Mechanismen von Phosphorylierungsreaktionen in Lösung diskutiert<sup>[3]</sup>. Theoretische Arbeiten zu **I** sowie zu Anionen vom Typ  $[\text{PXYZ}]^-$  ( $X, Y, Z = \text{O}, \text{S}, \text{CH}_2$ ) deuten auf deren ungewöhnliche elektronische Eigenschaften hin<sup>[4]</sup>; bislang wurde nur ein Vertreter vom Typ **III** in Form seines Lithiumsalzes isoliert und strukturell charakterisiert<sup>[5, 6]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur der Lithiumsalze von Tris(imino)metaphosphaten **II**, die abhängig von ihren Substituenten als Lithiumkomplexe<sup>[7]</sup> oder als getrennte Ionen vorliegen.



Die Reaktion des Chlordihydrotetrazaphosphols **1**<sup>[8]</sup> ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ) mit Lithium-*tert*-butylamid liefert das Amin **2**, das thermisch unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung in das Aminobis(imino)phosphoran **3** überführt werden kann. Die nachfolgende Metallierung mit *n*-Butyllithium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) gibt den Lithiumkomplex **4** des Tris(imino)metaphosphats. Das freie Anion in **7** konnte aus Brombis(imino)phosphoran **5**<sup>[9]</sup> durch Br/NHAr-Austausch zu **6** und anschließende Metallierung in Tetrahydrofuran (THF) gewonnen werden.

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Frost, Dr. M. Nieger, Dr. V. von der Gönna, Dr. A. Ruban

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5327

Prof. Dr. W. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Zusammensetzung und die Konstitution der Vorstufen **2**, **3** und **6** folgen aus dem hochauflösten Massenspektrum (Molekülpeak) und den Ergebnissen multinukleärer NMR-Messungen. Die Struktur der Lithiumtris(imino)metaphosphate **4** und **7** konnte durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden<sup>[10]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Lithiumkomplexes **4** im Kristall. Das Phosphoratom ist durch die Nachbaratome trigonal planar koordiniert. In dieser Ebene liegen ebenfalls die mit den Stickstoffatomen verknüpften Kohlenstoffatome der Substituenten, von denen die beiden *tert*-Butylgruppen an N1 und N2

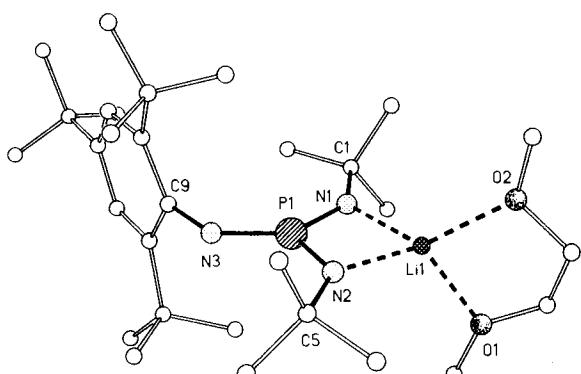


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1-N1 155.4(2), P1-N2 156.7(2), P1-N3 154.3(2), N1-Li1 202.1(5), N2-Li1 197.9(5); N1-P1-N2 105.3(1), N2-P1-N3 121.1(1), N1-P1-N3 133.6(1), P1-N1-Li1 88.4(2), P1-N2-Li1 89.6(2), N1-Li1-N2 76.6(2), P1-N1-C1 139.7(2), P1-N2-C5 131.1(2), P1-N3-C9 131.9(2).

in einer *exo/exo*-Anordnung vorliegen. Mit dieser Konformation geht die Bildung von zwei N-Li-Bindungen (197.9 bzw. 202.1 pm) sowie ein relativ kleiner N1-P1-N2-Winkel (105.3°) einher. Eine ähnliche Bindungssituation weisen 1,3-Diaza-2-phosphallyllithium-Komplexe auf<sup>[14]</sup>. Die P-N-Abstände (154.3–156.7 pm) in **4**, von denen der P1-N3-Abstand der kleinste ist, sind signifikant größer als die in entsprechend substituierten Bis(imino)phosphoranen<sup>[15]</sup>.

Anders als in **4** liegt in **7** die Metaphosphateinheit unkoordiniert vor (Abb. 2). Der kleinste Abstand zwischen dem tetra-

(HP + SD(tq)6-31G(d,p) + Nullpunktsschwingungskorrektur). Darüber hinaus ergaben die quantenchemischen Untersuchungen, daß in Metaphosphaten vom Typ PX<sub>3</sub><sup>−</sup> (X = SiH<sub>2</sub>, PH, CH<sub>2</sub>, S, NH, O) die Tendenz zur Symmetrierniedrigung (Pyramidalisierung am Phosphor und/oder Verdrillung des π-Systems) mit steigender Elektronegativität der Liganden X abnimmt<sup>[18]</sup>. Da die Geometrie am Iminstickstoffatom in **7** von der theoretisch vorhergesagten abweicht, ist anzunehmen, daß van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittel-liganden des Kations und den sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen des Anions zur Verdrillung um die P-N-Bindung führen.

### Experimentelles

**2–4:** Eine Lösung von 4.25 g (10 mmol) **1** in 30 mL Diethylether wird bei –30 °C zügig mit der äquimolaren Menge Lithium-*tert*-butylamid versetzt. Nach Erwärmen auf 20 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das gebildete Lithiumchlorid abfiltriert und der gelbe Rückstand in 10 mL *n*-Hexan aufgenommen. Bei –30 °C kristallisiert **2** feinkristallin aus. Ausbeute 3.45 g (72%), Schmp. 83–85 °C (Zers.); <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.1; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.39 (s, m-CH), 2.85 (d, J = 4.7 Hz, NH), 1.54 (s), 1.42 (s), 1.28 (s), 1.21 (s), 0.93 (d, J = 0.9 Hz, jeweils tBu; MS (40 eV): m/z (%): 433 (12) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 418 (41) [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>], 362 (100) [(tBuN(H)P=NR)<sup>+</sup>]. – 3 g (6.5 mmol) **2** werden in 20 mL absolutiertem 1,2-Dimethoxyethan gelöst und unter Röhren 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zu Beginn der Reaktion tritt eine heftige Stickstoffentwicklung auf. Das Aminobis(imino)phosphoran **3** wird als weißer feinkristalliner Feststoff aus der eingeengten und auf –30 °C gekühlten Lösung erhalten. Ausbeute 2.3 g (81%), Schmp. 95–98 °C; <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.5; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.30 (s, m-CH), 1.82 (d, J = 3.8 Hz, NH), 1.50 (s, o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27 (s, p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.36 (d, J = 7.2 Hz, N(H)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); MS (40 eV): m/z (%): 433 (21) [M<sup>+</sup>], 362 (100) [(tBuN(H)P=NR)<sup>+</sup>]. – Zu einer Lösung von 2.0 g (4.6 mmol) Bis(imino)phosphoran **3** in 20 mL 1,2-Dimethoxyethan wird bei –60 °C langsam 2.9 mL *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft und nach der Zugabe ca. 1 h gerührt. Die Lösung wird zur Hälfte eingeengt. Bei –30 °C fallen innerhalb von zwei Wochen gelbe, prismatische Kristalle von **4** aus. Ausbeute 0.9 g (37%).

**6, 7:** 2.0 g (3.8 mmol) **5** werden in 50 mL THF gelöst und mit 1.1 g (3.8 mmol) Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamid versetzt. Die Lösung wird ca. 15 h gerührt, und anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird in 30 mL Toluol aufgenommen und das Lithiumamid abfiltriert. Aus der eingeengten Lösung fällt **6** in Form hellgelber, nadelförmiger Kristalle aus. Ausbeute 2.4 g (84%); Schmp. 167–169 °C (Zers.); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF, 25 °C): δ = 22.1–1.0 g (1.2 mmol) **6** werden in 70 mL THF gelöst und mit 0.76 mL *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt, wobei **7** spontan als amorpher Feststoff ausfällt. Durch Lösen bei 60 °C und langsames Abkühlen (10° h<sup>−1</sup>) auf Raumtemperatur erhält man das Produkt in kristalliner Form. Ausbeute 0.9 g (90%), Schmp. 92–93 °C (Zers.); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF): δ = 41.3; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/DME): δ = 7.44 (s, 6H), 1.68 (s, 54H), 1.40 (s, 27H).

Eingegangen am 28. Mai 1994 [Z 6980]

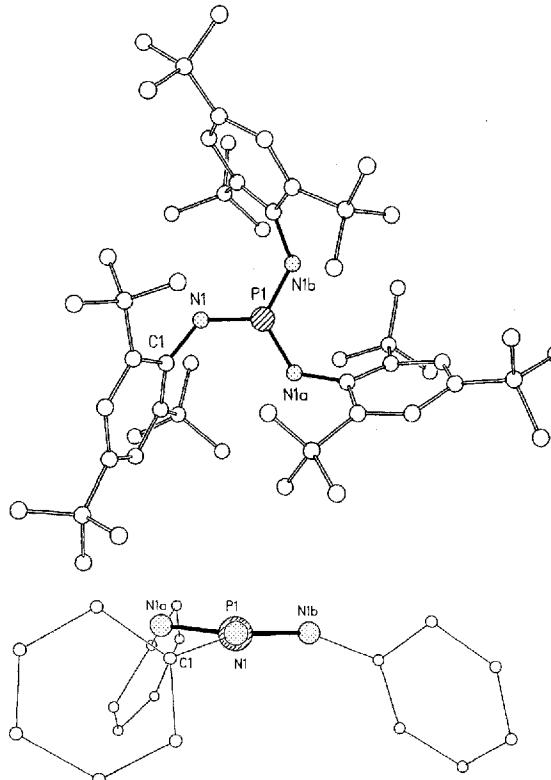


Abb. 2. Oben: Struktur des Anions von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 156.5(5), N1-C1 140.9(10), N1-P1-N1 119.9(1), C1-N1-P1 126.7(5). Unten: vereinfachte Darstellung, die die Pyramidalisierung der Iminstickstoffatome zeigt.

edrisch von vier Solvensmolekülen (THF) koordiniertem Lithiumatom und dem Stickstoffatom N1 beträgt 722 pm. Das Anion ist C<sub>3</sub>-symmetrisch, d. h. die drei Imingruppen sind äquivalent. Die Arylsubstituenten sind propellerartig um das zentrale PN<sub>3</sub>-Gerüst angeordnet (Winkel zwischen der PN<sub>3</sub>- und der Arylebene 66°). Bemerkenswert im Vergleich mit **4** wie auch mit dem zu **7** isoelektronischen Schwefeltriiimid<sup>[16]</sup> ist die Verdrillung um die P-N-Bindung, wobei die *ipso*-Kohlenstoffatome der Aryreste gleichsinnig um 41 pm aus der PN<sub>3</sub>-Ebene herausgedreht sind (Winkel zwischen dem N-C-Vektor und der PN<sub>3</sub>-Ebene 17.5°).

Zur Klärung der Frage, ob die Symmetrierniedrigung von **7** eine inhärente Eigenschaft des Tris(imino)metaphosphat-Ions ist oder auf sterische Effekte im Kristall zurückzuführen ist, wurden quantenchemische Rechnungen am Stammsystem [P(=NH)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> durchgeführt<sup>[17]</sup>. Die stabilste Struktur ist C<sub>3h</sub>-symmetrisch (RHF/6-31 + G(d,p) optimiert, P-N 156.2, ≠ N 111.6°). Ein Strukturisomer mit zwei Wasserstoffatomen in einer *exo/exo*-Konformation (C<sub>5</sub>-Symmetrie), wie sie im Lithiumkomplex **4** vorliegt, ist um 3.4 kcal mol<sup>−1</sup> energiereicher

- [1] a) D. J. Harvan, J. R. Hass, K. L. Bush, M. M. Bursey, F. Ramirez, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7409–7410; b) S. Meyerson, D. J. Harvan, J. R. Hass, F. Ramirez, J. F. Marecek, *ibid.* **1984**, *106*, 6877–6883.
- [2] a) S. N. Jenny, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1465–1467; b) L. Bencivenni, K. A. Gingerich, *J. Mol. Struct.* **1983**, 98, 195.
- [3] a) J. M. Friedman, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6126–6127; b) S. Freeman, J. M. Friedman, J. R. Knowles, *ibid.* **1987**, *109*, 3166–3168; c) J. M. Friedman, S. Freeman, J. R. Knowles, *ibid.* **1988**, *110*, 1268–1275, zit. Lit.
- [4] a) C. Lerch, J. Niemann, W. W. Schoettler, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 503; b) A. Streitwieser, A. Rajca, R. S. McDowell, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4184–4188; c) M. W. Schmidt, R. N. Truong, M. S. Gordon, *ibid.* **1987**, *109*, 5217–5227; d) H. Sun, D. A. Hrovat, T. W. Borden, *ibid.* **1987**, *109*, 5275–5276.
- [5] R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 574–575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 589–590.
- [6] Nach Felddesorption-MS-Untersuchungen wird für das Tetraphenylarsinium-Salz des Trithiometaphosphats ebenfalls ein monomerer Aufbau angenommen: H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 91–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 82–83.
- [7] Ein Lithiumkomplex eines Aminobis(methylen)metaphosphats ist bekannt: R. Appel, P. Schulte, F. Knoch, *Phosphorus, Sulfur* **1988**, *37*, 195–198.
- [8] E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2329–2333.
- [9] A. Ruban, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1544–1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1419–1420.

- [10] Kristallstrukturanalysen von **4** und **7**:  $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)]\text{[C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{P}]$ ,  $[\{\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\}\text{[C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{P}]\}$ : gelbe Kristalle {gelbe Kristalle}, Kristalldimensionen  $0.15 \times 0.40 \times 0.45$  { $0.35 \times 0.35 \times 0.50$ } mm $^3$ ;  $M = 529.7$  {1104.6}; triklin {hexagonal}; Raumgruppe  $\overline{\text{P}T}$  (Nr. 2) { $P6_3$  (Nr. 173)},  $a = 8.908(5)$  {15.116(3)},  $b = 11.888(3)$ ,  $c = 16.994(4)$  {18.735(7)} Å,  $\alpha = 89.65(2)$ ,  $\beta = 80.68(3)$ ,  $\gamma = 77.43(3)$ °,  $V = 1.733(1)$  {3.707(2)} nm $^3$ ,  $Z = 2$  {2},  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.89$  {0.65} mm $^{-1}$ ,  $T = 200$  {193} K,  $F(000) = 584$  {1220}. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 7839 {2124} Reflexe bis  $2\theta_{\max} = 130^\circ$  {120°} gemessen, von denen 5891 {1884} unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (SHELXL-93 [11]),  $wR2(F^2) = 0.199$  {0.291},  $R(F) = 0.067$  {0.101}, 375 {268} Parameter, 24 {201} Restraints. Für **4** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12] durchgeführt. Eine Imino-*t*Bu-Gruppe ist fehlgeordnet. Für **7** wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\Psi$ -Scans durchgeführt und die absolute Struktur durch  $x$ -Verfeinerung [13] bestimmt. Der relativ hohe  $R$ -Wert ist auf die Fehlordnung der *p-t*Bu-Gruppe und der THF-Moleküle zurückzuführen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58351 angefordert werden.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [13] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [14] a) R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1119–1124; b) M. Frost, Dissertation, Universität Bonn, 1994.
- [15] E. Nicke, D. Gudat in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 392–404.
- [16] O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 829–830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 789–790.
- [17] Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92-Programmpaket durchgeführt. Gaussian 92, Revision A: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, J. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Comerts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. De Frees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992. Sämtliche Strukturen wurden durch Schwingungsanalysen (in der harmonischen Näherung) charakterisiert.
- [18] W. W. Schoeller, J. Strutwolf, E. Niecke, THEOCHEM, eingereicht.

## Nichtklassisch stabilisierte planare Allene: niedrige Rotationsbarrieren für Doppelbindungen von Allenen\*\*

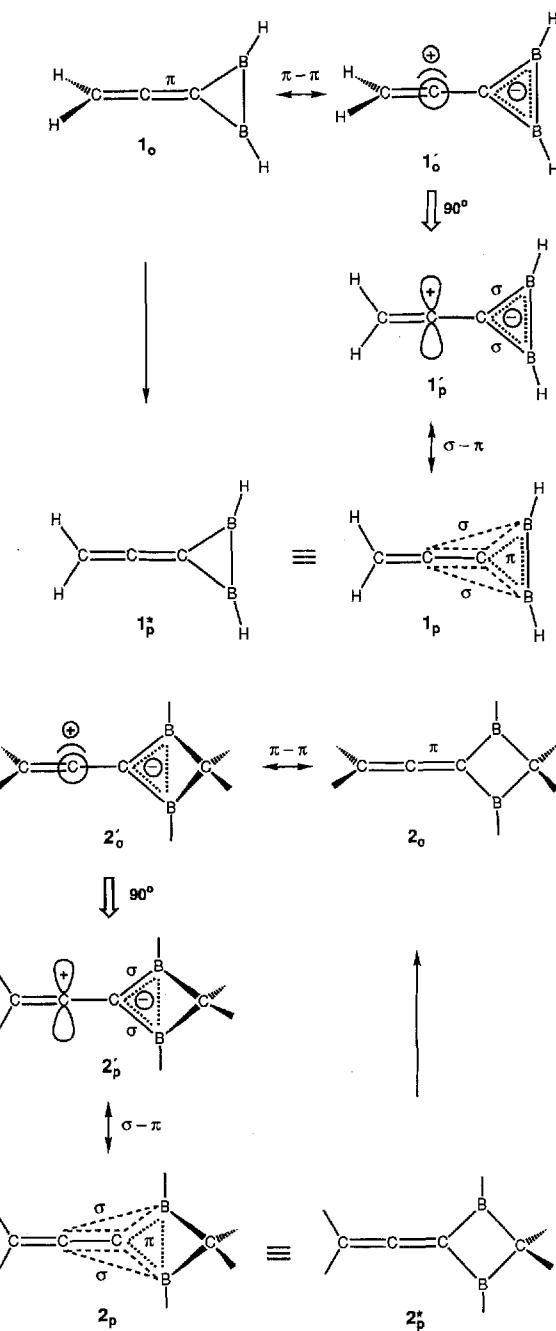
Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Sigrid Woćadlo, Stefan Fau, Werner Massa, Gernot Frenking und Armin Berndt\*

Nach MP2/4-31G-Rechnungen von Schleyer et al.<sup>[1]</sup> ist das orthogonale Allen **1<sub>o</sub>** um 11.6 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als das planare **1<sub>p</sub>**, das durch die klassische Formel **1<sub>p</sub>\*** eher irreführend beschrieben wird. Die Polarisierung der den Boratomen benachbarten C-C-Doppelbindung in **1<sub>o</sub>** führt zur Stabilisierung der negativen Ladung im  $2\pi$ -Elektronen-Aren Diboriranid<sup>[2]</sup> (Grenzformel **1<sub>o</sub>'**). Die positive Ladung des formalen Vinyl-Kations kann aber erst nach Rotation um die polarisierte Doppelbindung durch C-B-Hyperkonjugation mit den gespannten C-B- $\sigma$ -Bindungen<sup>[2, 3]</sup> des Dreirings stabilisiert werden und zwar optimal im planaren **1<sub>p'</sub>**. Diese nichtklassischen Wechselwirkungen in **1<sub>p'</sub>** lassen sich durch 3c2e-Bindungen adäquat<sup>[2]</sup> beschreiben. Wir stellen hier mit **1** verwandte, klassische ortho-

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. D. Steiner, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, S. Woćadlo, S. Fau, Prof. Dr. W. Massa, Prof. Dr. G. Frenking  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28 89 17

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

gonale Allene **2<sub>o</sub>** vor, deren bemerkenswert niedrige Barrieren der Rotation um C-C-Doppelbindungen sich mit planaren, nichtklassischen Allenen **2<sub>p</sub>** als Barrierenkonformationen erklären lassen. Diese werden wie beschrieben stabilisiert, wobei das  $2\pi$ -Elektronen-Aren Diboriranid in **1** durch das  $2\pi$ -Elektronen-Homoaren Homodiboriranid<sup>[4]</sup> in **2** ersetzt ist.



Das Methylenboran **3**<sup>[2]</sup> (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl) addiert bei  $-20^\circ\text{C}$  an das Alkin **4** unter Bildung von **5**, das bei  $-10^\circ\text{C}$  zu **6** isomerisiert<sup>[5]</sup>, **6** wandelt sich bei  $25^\circ\text{C}$  in das Allen **2a** um, in dem der Arylrest, der in **6** mit einem Allen-C-Atom verknüpft ist, an das  $\text{sp}^3$ -C-Atom zwischen den beiden Boratomen gebunden ist.

Das Allen **2a** lässt sich durch Zinn/Lithium-Austausch mit *t*BuLi zur Lithiumverbindung **7** umsetzen, die mit Chlortrimethylsilan (X = Cl) oder Methyliodid (X = I) die Allene **2b** bzw. **2c** ergibt. Das 1,1-Diboryllallen **9** wurde mit Methylolithium und