

achtet,<sup>[12a]</sup> aber auch bei Versuchen, Ringsysteme mit zwei kondensierten Siebenringen durch intramolekulare Cycloaddition herzustellen.<sup>[12b]</sup>

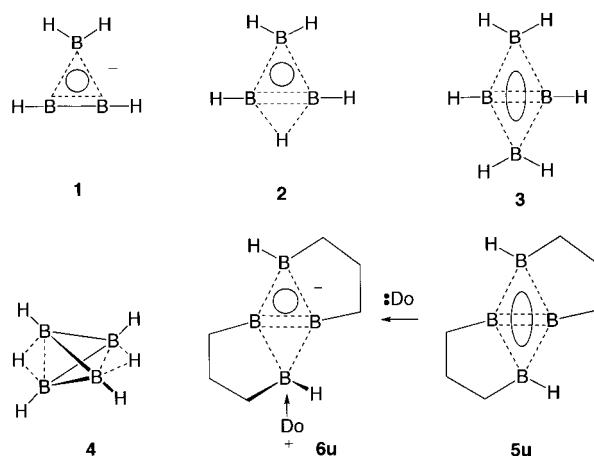
- [18] Für Details zur Kristallstrukturanalyse von *rac*-**17a** siehe Hintergrundinformationen. CCDC-177454 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

## Aromatische Borane mit planar-tetrakoordinierten Boratomen und sehr kurzen B-B-Abständen\*\*

Carsten Präsang, Matthias Hofmann,  
Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Anton Meller zum 70. Geburtstag gewidmet

Borane mit planar-tetrakoordinierten Boratomen sind bisher nur durch Rechnungen bekannt.<sup>[1–3]</sup> Ihr Prototyp ist das Anion **1** (Schema 1), dessen planar-tetrakoordiniertes Boratom mit den beiden anderen Boratomen sowohl eine

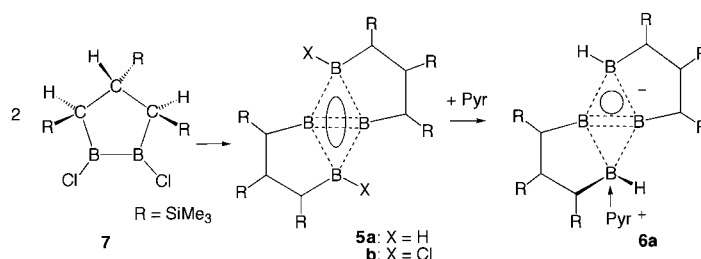


Schema 1. Boran-Prototypen **1–3**, **5u** und **6u** mit planar-tetrakoordinierten Boratomen. Durchgezogene Linien symbolisieren 2c2e-Bindungen, gestrichelte Dreiecke 3c2e- $\sigma$ -Bindungen und Kreise und Ellipsen 3c2e- bzw. 4c2e- $\pi$ -Bindungen. Im verzerrt tetraedrischen **4** sind vier Verbindungslinien zwischen Boratomen so gezeichnet, dass der räumliche Aufbau hervorgehoben wird. Zur Verknüpfung der Boratome stehen in **4** zehn, im isomeren **3** sowie in **5u** und **6u** dagegen nur je sechs Elektronen zur Verfügung.

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, C. Präsang, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-8917  
E-mail: [berndt@chemie.uni-marburg.de](mailto:berndt@chemie.uni-marburg.de)  
Dr. M. Hofmann  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

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

Dreizentren-Zweielektronen(3c2e)- $\sigma$ - als auch eine 3c2e- $\pi$ -Bindung bildet.<sup>[2]</sup> **1** ist somit einer der einfachsten Doppelaromaten.<sup>[4]</sup> Durch Protonierung von **1** wird die klassische B-B-Bindung unter Bildung von **2** in eine 3c2e-B-H-B-Brücke umgewandelt, die doppelaromatische elektronische Struktur von **1** bleibt in **2** jedoch erhalten. Im Tetraboran(6) **3**<sup>[5]</sup> ist die H-Brücke in **2** durch eine planare BH<sub>2</sub>-Brücke ersetzt.<sup>[6, 7]</sup> Bekannte Tetraborane(6) sind Derivate des verzerrt-tetraedrischen Isomers **4**, für das auf dem MP2/6-31G\*-Niveau eine um 9.2 kcal mol<sup>-1</sup> geringere Energie als für **3** berechnet wurde.<sup>[5]</sup> Wir stellen hier mit **5a** und **6a** (Schema 2) die ersten Derivate der Prototypen **5u** und **6u** vor; bei beiden handelt es sich um Zweielektronenaromaten. In **6a** ist eines von drei und in **5a** sind alle vier Bor- $\pi$ -Zentren planar-tetrakoordiniert.



Schema 2. Synthese der Tetraborane(6) **5a**, **b** aus **7** und des Pyridin-Addukts **6a** aus **5a**; Pyr = 4-*tert*-Butylpyridin.

Das Dichlortetraboran(6) **5b** entsteht neben KCl als einziges Produkt der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-diborolan **7**<sup>[8]</sup> mit K/Na-Legierung in Pentan. Das Tetraboran(6) **5a** bildet sich bei der Umsetzung von **5b** mit zwei Äquivalenten NaBEt<sub>3</sub>H. Sein Addukt **6a** kristallisiert bei –30 °C aus einer Lösung von **5a** und zwei Äquivalenten 4-*tert*-Butylpyridin in Pentan (Schema 2). Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **5a** und **6a** im Kristall.<sup>[9]</sup> In Tabelle 1 sind relevante experimentelle Strukturdaten von **5a** und **6a** den auf dem B3LYP-Niveau<sup>[10]</sup> für **5u** und **3** sowie für das Addukt **3**·NH<sub>3</sub> (als Modell für **6a**) berechneten gegenübergestellt. Die NMR-Daten für **5a**, **b** und **6a** sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Boratome in **5a** bilden eine Raute, deren kurze Diagonale mit 152.4(3) pm den kleinsten Abstand anzeigt, der bisher zwischen zwei Boratomen gemessen wurde.<sup>[11, 12]</sup> Im leicht (12.8°) gefalteten Pyridinaddukt **6a** beträgt der entsprechende Abstand sogar nur 151.1(3) pm. Noch ungewöhnlicher ist die Geometrie an den Ecken der Raute in **5a** und an der nichtkoordinierten Ecke in **6a**: Die B1- und B1a-Atome in **5a** und das B4-Atom in **6a** sind von ihren vier Nachbaratomen planar umgeben (Torsionswinkel in **5a**: H,B1,B2,B2a 4.3(16)°, C1,B1,B2,B2a 179.4(2)°; in **6a**: H04,B4,B2,B3 2.7(11)°, C4,B4,B3,B2 173.9(2)°).<sup>[13]</sup> Ungewöhnlich ist auch, dass trotz der Gegenwart von zwei Äquivalenten 4-*tert*-Butylpyridin ausschließlich das Monoaddukt gebildet wird. Diborane(4) mit vier Donorsubstituenten (OR oder SR) addieren glatt zwei 4-Methylpyridinmoleküle.<sup>[14]</sup> Während die Addition eines 4-Methylpyridinmoleküls an Diborane(4) nur zu einer geringen Vergrößerung des B-B-Abstands (um 2.8 pm) führt, beobachtet man im Addukt **6a** eine Vergrößerung der B-B-Abstände im „Pyridin-koordinierten“ Bor-Dreieck B1,B2,B3 um ca. 13 pm. Im „nichtkoordinierten“

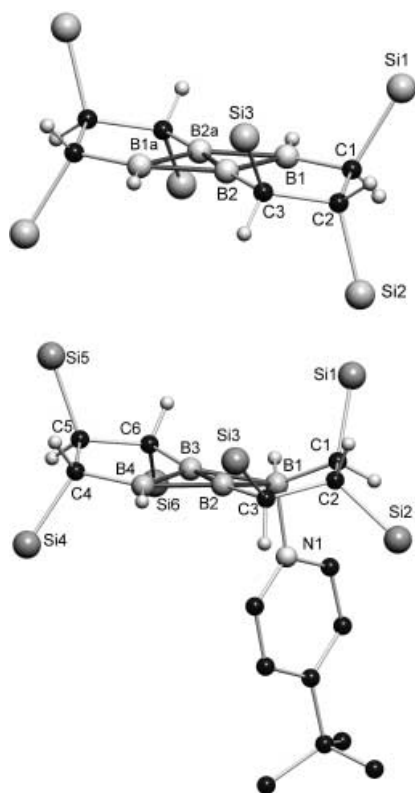


Abbildung 1. Strukturen von **5a** (oben) und **6a** (unten) im Kristall; die Methylgruppen der Trimethylsilyl-Substituenten wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (ergänzend zu Tabelle 1): **5a**: B1-H 112.3(17), B1-C1 155.8(2), B2-C3 157.8(2), C1-C2 156.3(2), C2-C3 156.4(2); H-B1-C1 117.7(9), B2-B1-B2A 51.7(1), B1-B2a-B2 64.4(1), B1-B2-B2a 63.9(1), B1-B2-B1a 128.3(1), B1-B2-C3 109.1(1), B2-B1-C1 99.8(1); **6a**: B1-N1 164.9(3).

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturdaten von **5a** und **6a** (exp.) sowie von **5u**, **3** und **3·NH<sub>3</sub>** (ber.).<sup>[a]</sup>

	<b>5a</b>	<b>5u</b>	<b>3</b>	<b>6a</b>	<b>3·NH<sub>3</sub></b>
B1-B2	175.2(2)	176.3	174.4	188.6(3)	187.0
B2-B1A	174.5(3)	173.3	174.4		
B2-B4				169.7(3)	168.1
B1A-B2A	175.2(2)	176.3	174.4		
B4-B3				169.1(3)	168.1
B2A-B1	174.5(2)	173.3	174.4		
B3-B1				187.4(3)	187.0
B2-B2A	152.4(3)	152.0	153.0		
B2-B3				151.1(3)	150.9
B1,B2,B2A,B1A	180.0	166.4	180.0		
B1,B2,B3,B4				167.2(2)	167.0
B2A-B2-C3	172.9(1)	169.0	–		
B3-B2-C3				171.3(2)	–

[a] Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in °; für die Nummerierung der Atome siehe Abbildung 1.

Bor-Dreieck B2,B3,B4 verkleinern sich die Abstände bei Pyridinaddition um ca. 5 pm.

Diese ungewöhnlichen Eigenschaften lassen sich erklären, wenn man berücksichtigt, dass **5a** und **6a** (wie **1**, **2** und **3**) Zweielektronenaromaten sind. Die cyclische Delokalisierung von zwei  $\pi$ -Elektronen über vier Borzentren in **5a** und über drei Borzentren in **6a** ist nur möglich, wenn die Achsen der p-Orbitale der Boratome an den Ecken der Rauten in **5a** bzw.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **5a**, **b** und **6a**.

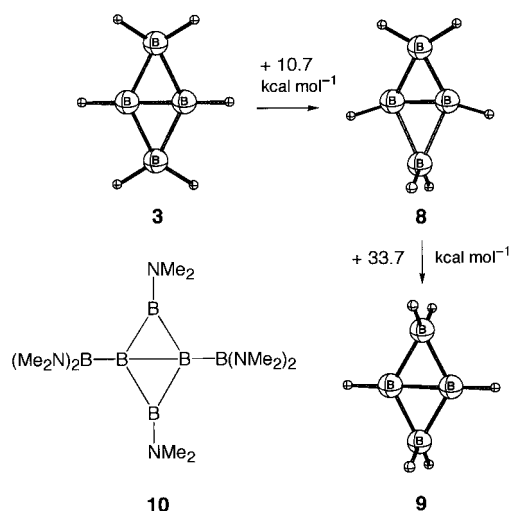
**5a**: gelber Feststoff, Schmp. 165 °C (unzers.), Ausbeute 60 %; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 7.00 (br.s, 2H; BH), 2.31 (s, 2H; (B<sub>2</sub>H)BCHSi), 2.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.2 Hz, 2H; B<sub>3</sub>BCHSi), 1.78 (pseudo-Triplett, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.5 Hz, 2H; CHSi), 0.28, 0.20, 0.08 (jeweils s, jeweils 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 41.4 (br.d, <sup>1</sup>J(C,H) = 111 Hz; (B<sub>2</sub>H)BCHSi), 28.8 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 122 Hz; CHSi), 27.2 (br.d, überlagert; B<sub>3</sub>BCHSi), 0.6, 0.2, –3.7 (jeweils q; SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 50, 26.

**5b**: gelber Feststoff, Schmp. 102 °C (Zers.), Ausbeute 96 %; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 2.40 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.2 Hz, 2H; B<sub>3</sub>BCHSi), 2.37 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 2H; (B<sub>2</sub>Cl)BCHSi), 1.53 (pseudo-Triplett, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.9 Hz, 2H; CHSi), 0.29, 0.22, 0.08 (jeweils s, jeweils 18H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 48.3 (br.d, <sup>1</sup>J(C,H) = 110 Hz; (B<sub>2</sub>Cl)BCHSi), 27.7 (br.d, <sup>1</sup>J(C,H) = 116 Hz; B<sub>3</sub>BCHSi), 24.8 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 122 Hz; CHSi), 1.9, 0.3, –3.0 (jeweils q; SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C):  $\delta$  = 62, 28.

**6a**·0.24-*tert*-Butylpyridin: gelber Feststoff, Schmp. 112 °C, Ausbeute 85 %; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, –50 °C):  $\delta$  = 8.67 (br.s, 2H; koord. Pyr), 8.59 (s; Pyr), 7.13 (br.s, 1H; BH), 6.74 (s; Pyr), 6.40 (s, 2H; koord. Pyr), 4.45 (br.s, 1H; BH), 2.38 (m, 1H; CHSi), 2.22 (d, 1H; CHSi), 1.92–1.86 (m, 2H; CHSi), 1.84 (d, 1H; CHSi), 1.02 (s; Pyr), 0.83 (s, 9H; koord. Pyr), 0.75 (m, 1H; CHSi), 0.55, 0.53, 0.38, 0.33, –0.06, –0.34 (jeweils s, jeweils 9H; SiMe<sub>3</sub>); bei 27 °C tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum statt der zwei breiten Signale bei 7.13 und 4.45 ein breites Signal bei 6.28 auf.

an der nichtkoordinierten Ecke in **6a** senkrecht zur Ebene der Bor-Dreiecke stehen. Die vier Nachbaratome dieser Boratome müssen dazu in einer Ebene liegen. Die Addition eines Pyridinmoleküls an **5a** überführt den 4c2e-Aromaten **5a** in den 3c2e-Aromaten **6a**, in dem die beiden  $\pi$ -Elektronen im Bor-Dreieck ohne addiertes Pyridin cyclisch delokalisiert sind. Die B...B-Abstände liegen zwischen denen im negativ geladenen Prototypen **1** und im H-verbrückten **2** (Schema 1). Der H-Brücke in **2** entspricht die BHR·Pyridin-Brücke in **6a**. Bei Addition eines zweiten Pyridin-Moleküls an **6a** würde die cyclische Delokalisierung der beiden  $\pi$ -Elektronen und damit die Aromatizität verloren gehen. Dichtefunktionalrechnungen<sup>[10]</sup> zeigen, dass die Umwandlung des 4c-Aromaten **3** in den 3c-Aromaten **8** ca. 11 kcal mol<sup>–1</sup> erfordert, die von **8** in **9** unter Verlust der Aromatizität dagegen fast 34 kcal mol<sup>–1</sup> (Schema 3).

Der bemerkenswert kurze B2...B2a-Abstand in **5a** beruht auf geringer Winkelspannung und starker 1,3- $\pi$ -Überlappung<sup>[15]</sup> längs der kurzen Diagonale. Die Verzerrung eines Vierrings mit vier 2c2e- $\sigma$ -Bindungen zu einer Raute würde zu großer Winkelspannung führen, weil dabei zwei Winkel zwischen je zwei Elektronenpaaren verkleinert würden. In den hier beschriebenen Vierringen stehen für das  $\sigma$ -Gerüst insgesamt nur vier Elektronen zur Verfügung, die zwei B-B-B-3c2e- $\sigma$ -Bindungen bilden, wie eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse für **3** zeigt. Die bindende 1,3-Wechselwirkung wird noch verstärkt durch eine 4c2e- $\pi$ -Bindung, deren Elektronen laut NBO-Analyse bevorzugt (je 36 %) an den Borzentren der kurzen Diagonale lokalisiert sind. Zusätzliche  $\sigma$ -Elektronen müssten dagegen ein Molekülorbital mit 1,3-antibindendem Charakter<sup>[16]</sup> besetzen. Diese Argumentation wird dadurch gestützt, dass der B...B-Abstand in **9** (165.2 pm) mit sechs  $\sigma$ -Gerüstelektronen deutlich länger ist als in **8** und **3** (150.9 bzw. 153.0 pm) mit je vier  $\sigma$ -Gerüstelektronen. Auch der B...B-Abstand der kurzen Diagonale in



Schema 3. Berechneter<sup>[10]</sup> Energieaufwand bei der Umwandlung von **3** in **8** und von **8** in **9**. In beiden Fällen wird ein planar-tetrakoordiniertes Boratom in ein tetraedisch koordiniertes überführt.

**10**,<sup>[16]</sup> für dessen  $\sigma$ -Gerüst sechs Elektronen zur Verfügung stehen, ist mit 163.3 pm ähnlich lang wie in **9**.

Eingegangen am 2. November 2001 [Z18154]

- [1] M. Kremp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629.
- [2] A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961; M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 321.
- [3] Carborane mit planar-tetrakoordinierten Boratomen sind dagegen auch experimentell bekannt: M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 327.
- [4] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1469.
- [5] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117.
- [6] Auf den Ersatz von H-Brücken durch BH<sub>2</sub>-Gruppen als Aufbauprinzip von Boranen haben Greatrex et al.<sup>[7]</sup> hingewiesen. Bei den bisherigen Anwendungen dieses Prinzips sind die Boratome der eingeführten BH<sub>2</sub>-Gruppen allerdings nicht planar-tetrakoordiniert.
- [7] R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. B. Millikan, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2335.
- [8] Die Synthese von **7** wird an anderer Stelle beschrieben. Versuche zur Herstellung von unsubstituiertem **7** waren nicht erfolgreich: G. Knörzer, H. Seyffer, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1136.
- [9] Kristallstrukturanalysen: **5a**: Ein farbloser Kristall (0.45 × 0.45 × 0.15 mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit MoK $\alpha$ -Strahlung vermessen. C<sub>24</sub>H<sub>62</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , Z = 1, *a* = 937.0(1), *b* = 957.7(1), *c* = 1257.1(1) pm,  $\alpha$  = 74.25(1),  $\beta$  = 75.55(1),  $\gamma$  = 60.92(1)°, *V* = 939.5(2) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 0.994 Mg m<sup>-3</sup>, 12080 Reflexe bis  $\theta$  = 24.87°, 3256 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.1066), 2831 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle *F*<sup>2</sup>-Daten mit voller Matrix verfeinert. H-Atome auf berechneten Lagen „reitend“, *wR*<sub>2</sub> = 0.1035 für alle Reflexe, *R* = 0.0364 für die beobachteten. **6a**: Unter gleichen Bedingungen wurde ein farbloser Kristall (0.35 × 0.25 × 0.05 mm) vermessen. C<sub>33</sub>H<sub>75</sub>B<sub>4</sub>NSi<sub>6</sub>, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , Z = 2, *a* = 1040.8(1), *b* = 1209.9(1), *c* = 1970.1(2) pm,  $\alpha$  = 92.50(1),  $\beta$  = 102.03(1),  $\gamma$  = 105.27(1)°, *V* = 2327.9(4) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 0.995 Mg m<sup>-3</sup>, 26610 Reflexe bis  $\theta$  = 24.95°, 8082 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.0448), 5640 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Die Strukturlösung erfolgte analog wie bei **5a**, wobei *wR*<sub>2</sub> = 0.1024 für alle Reflexe und *R* = 0.0391 für die beobachteten resultierte. CCDC 165227 (**5a**) und 172856 (**6a**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Alle Energien wurden mithilfe des B3LYP-Hybridfunktionals unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes optimiert. Relative Energien beruhen auf Energierechnungen mit dem 6-311 + G(d,p)-Basissatz und sind um Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. a) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [11] Der unseres Wissens bisher kürzeste B-B-Abstand (156.5(4) pm) wurde in einem anionischen Derivat von **4** beobachtet.<sup>[5]</sup> Für die B-B-Dreifachbindung in Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[12]</sup> wurde eine Länge von 146.9 pm berechnet, für den HB-BH-Abstand in **1** und **2** 147<sup>[1]</sup>/148.0<sup>[2]</sup> bzw. 152.7 pm.<sup>[2]</sup>
- [12] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.
- [13] In **5a** ist die Planarität der B<sub>3</sub>-Einheit durch das Symmetriezentrum bedingt; Abweichungen von der Ebene: C1 1.5(2) pm, H – 5(2) pm. Die „normalen“, nahezu kugelförmigen Auslenkungsellipsoide der B-Atome (*U*<sub>ii</sub>(max.) = 0.045(1) × 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>) zeigen an, dass dies nicht durch Fehlordnung vorgetäuscht wird. Im Unterschied zur experimentellen Planarität der Raute in **5a** ergibt die Rechnung für die Raute in **5u** eine leichte Faltung (166.6°). Offensichtlich wird die durch die beiden Trimethylenbrücken in **5u** induzierte Faltung in **5a** durch sterische Effekte der Trimethylsilyl-Substituenten aufgehoben. In **6a** betragen die Abweichungen von der Ebene B2-B3-B4: C4 – 16.4(2), H04 5(2) pm.
- [14] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290; W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 839.
- [15] Bindende transannulare 1,3-Wechselwirkungen in viergliedrigen Zweielektronenaromaten mit acht  $\sigma$ -Gerüstelektronen: K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Hill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589; M. Bremer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147, zit. Lit.
- [16] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529. Beim Versuch, Tris(dimethylamino)cyclotriboran aus 1,3-Dichlor-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5)<sup>[17]</sup> mit K/Na-Legierung in Pentan oder mit Lithiumnaphthalenid in THF herzustellen, wurde **10** in Ausbeuten zwischen 40 und 50 % erhalten.<sup>[18]</sup> **10**: farblose Kristalle, Schmp. 105 °C (unzers.), <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 63, 41, 6; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.4 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 3.0 (s, 24 H, NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 44.4 (q, 4 C, NMe<sub>2</sub>), 42.0 (q, 8 C, NMe<sub>2</sub>).
- [17] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909, zit. Lit.
- [18] W. Mesbah, A. Berndt, unveröffentlichte Ergebnisse.