

Synthese und Struktur von Methylenboranen: Amino(9-fluorenyliden)borane

Bernhard Glaser, Elisabeth Hanecker, Heinrich Nöth* und Henriette Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 7. November 1986

Durch Dehydrohalogenierung von Amino(9-fluorenyl)halogenboranen sind metastabile Amino(9-fluorenyliden)borane dann darstellbar, wenn die Amino-Gruppe einen erheblichen Raumanspruch aufweist, wie z.B. die Tetramethylpiperidino- (2), Di-*tert*-butylamino- (5a) oder die *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino-Gruppe (5b). [Bis(trimethylsilyl)amino](9-fluorenyliden)boran dimerisiert spontan zum 1,3-Diboracyclobutan-Derivat 7. IR-, NMR- und MS-Daten der Verbindungen werden diskutiert. Die Röntgenstrukturanalyse weist für 2 ein Allen-analoges Bindungssystem nach. Die BC-Bindung besitzt mit 1.422 (3) Å Doppelbindungscharakter, denn sie ist um 0.22 Å kürzer als die BC-Bindungen im Cyclodimeren 7, dessen Vierring-System nach Röntgenstrukturanalyse gefaltet ist.

Die Allen-isosteren Bis(amino)bor(1+)-Kationen (Borinium-Ionen²⁾) zeichnen sich durch eine erstaunlich große Bildungstendenz aus. Mit dieser Verbindungsklasse isoelektronisch und mutmaßlich auch isostrukturell sind Aminomethylenborane. Für ihre Existenz ergaben sich Hinweise bei der Dehalosilylierung von Aminohalogen(silylorganyl)boranen³⁾, der Dehydrohalogenierung von Aminohalogenorganylboranen¹⁾ sowie bei der Pyrolyse von *B*-(Dimethylamino)borabarellenen⁴⁾. Danach ist für Aminomethylenborane nicht nur zu erwarten, daß sie Bor-Atome mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 2 enthalten, sondern auch ein BC- und BN-System mit Doppelbindungscharakter. Ein erstes Methylenboran beschreiben Klusik und Berndt für ein fluktuierendes Cyclopropenylboran⁵⁾. Nach den Goubeauschen Regeln für Systeme mit stabilen Doppelbindungen⁶⁾ zählen Methylenborane zu den instabilen, d.h. zum Übergang in Einfachbindungen tendierenden Systemen, da die Summe der Elektronegativität der an der Doppelbindung beteiligten Elemente (B und C = 4.5) kleiner als 5 und die Differenz mit 0.5 zwar nicht groß, aber dennoch deutlich > 0 ist. Dies bestätigen die von Maier et al.⁴⁾ erzeugten Methylenborane vom Typ XB=CH₂, die selbst für X = NMe₂ nur bis 77 K in einer Matrix stabil sind. Folglich bedarf es sterischer Effekte für eine hinreichende kinetische Stabilisierung von Methylenboranen, um sie strukturell zu charakterisieren.

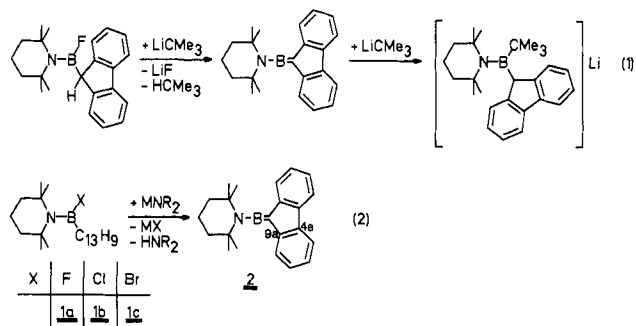
Synthesen

Bisher durchgeführte Dehalogenierungen von Halogenorganyl(tetramethylpiperidino)boranen zeigen, daß bei 9-Fluorenyl-Derivaten die höchste Chance zur Erzeugung von

Contributions to the Chemistry of Boron, 183¹⁾. — Synthesis and Structure of Methylenboranes: Amino(9-fluorenylidene)boranes

Dehydrohalogenation of amino(9-fluorenyl)halogenoboranes allows the synthesis of metastable amino(9-fluorenylidene)boranes provided that the amino groups are sufficiently bulky as exemplified by the tetramethylpiperidino- (2), di-*tert*-butylamino- (5a), and *tert*-butyl(trimethylsilyl)amino groups (5b), respectively. [Bis(trimethylsilyl)amino](9-fluorenylidene)borane dimerizes spontaneously to a 1,3-diboracyclobutane derivative 7. IR, NMR and MS data are discussed. The X-ray structure analysis of 2 reveals an allene type structure, its BC bond lengths 1.422 (3) Å revealing double bond characteristics. This is ascertained by BC bonds in 7 which are 0.22 Å longer than in 2. The four-membered ring of 7 is folded.

Methylenboranen besteht. Gemäß Reaktion (1) erhält man ein Methylenborat, dessen Bildung durch Addition des Me₃C-Carbanions an 2 erklärbar ist¹⁾. Folglich ist die Addition eines Nucleophils an 2 zu unterbinden. Dies gelingt mit Amidinen, die raumfüllende Substituenten enthalten. Umsetzungen der (9-Fluorenyl)(tetramethylpiperidino)borhalogenide 1a–c nach Gl. (2) in Toluol oder Benzol mit geeigneten Alkalimetallamiden führen zu rot gefärbten Lösungen, aus denen sich das betreffende Amin HNR₂ abkondensieren sowie das (9-Fluorenyliden)boran 2 isolieren läßt. Ausbeuten bis zu 77% sind unschwer erreichbar.



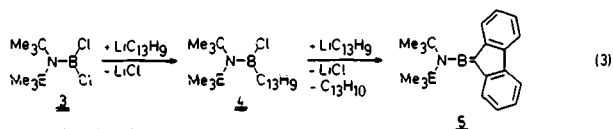
Die Bildung von 2 läßt sich ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgen, da das ¹¹B-NMR-Signal der Verbindung bei höheren Frequenzen (δ¹¹B = 59) liegt als das der Ausgangsverbindungen. Die Bildungsrate von 2 hängt vom Halogen-Atom und dem eingesetzten Amid ab. Das Fluorid 1a setzt sich mit Litmp bei Raumtemperatur in Benzol in 3 Tagen nicht um. Unter Rückflußbedingungen entsteht 2 sehr langsam. In Toluol benötigt die Dehydrofluorierung von 1a durch LiNCMe₃(SiMe₃) nur 6 h für eine vollständige Umsetzung, während unter gleichen Bedingungen mit LiN(SiMe₃)₂ die Reaktion

nur zu 75% abgelaufen ist. Diese Unterschiede führen wir darauf zurück, daß das Anion von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ weniger basisch bzw. nucleophil ist als das Anion von $\text{LiNCMe}_3(\text{SiMe}_3)$ und im Fall von Litmp die sterische Hinderung ausschlaggebend wird.

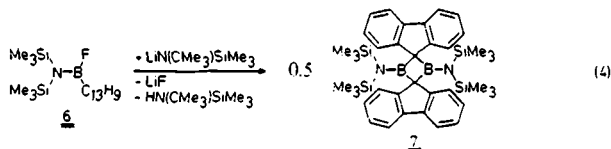
Ebenfalls zu einer 75proz. Umsetzung in 6 h führt die Einwirkung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ auf das Chlorid **1b** in Toluol, während mit $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ 6 d für eine quantitative Reaktion benötigt werden. Mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ erreicht man selbst in 12 d nur eine etwa 30proz. Umsetzung. Hier scheint die im Vergleich mit NaCl größere Gitterenergie von LiCl ⁷⁾ nicht ausreichend, um die Unterschiede in der Bindungsstärke der NaN - bzw. LiN -Bindungen, die sich u.a. in einer geringeren Reaktivität der Lithiumamide äußern⁷⁾, zu kompensieren.

Obschon die BF -Bindungsenergie größer als die der BCl - bzw. BBr -Bindung ist, reagiert **1a** deutlich schneller als **1b** bzw. **1c**. Der Grund dafür liegt in einer geringeren Aktivierungsenergie, die unserer Ansicht nach auf günstige sterische Verhältnisse beim Angriff des Amid-Ions auf das 9H-Proton von **1a** zurückgeht. Dennoch spielt, wie auch der Vergleich mit den Deprotonierungsversuchen an anderen Aminoorganylborhalogeniden lehrt³⁾, die CH -Acidität und damit auch ein thermodynamischer Faktor eine entscheidende Rolle.

Sterisch noch etwas besser abgeschirmte Borzentren liegen im Chlor(di-*tert*-butylamino)(9-fluorenyl)boran (**4a**) vor. Die 1:1-Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{N}-\text{BCl}_2$ (**3a**)⁸⁾ mit 9-Fluorenyllithium liefert aber nicht nur das Fluorenylboran **4a** ($\delta^{11}\text{B} = 46.2$), sondern noch ein weiteres Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 59$. Dessen Bildung benötigt offenbar 2 mol LiR , da die Hälfte des $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{N}-\text{BCl}_2$ unumgesetzt bleibt. Dementsprechend führt die 1:2-Reaktion gemäß Gl. (3) zum (Di-*tert*-butylamino)(9-fluorenylidene)boran (**5a**), d.h., in diesem Fall dient das Lithiumorganyl auch zur Dehydrochlorierung. Die mit nur 20% geringe Ausbeute an **5a** geht auf Abtrennungsprobleme von gebildetem Fluoren zurück.



EMe ₃		
CMe ₃	<u>3a</u>	<u>4a</u>
SiMe ₃	<u>3b</u>	<u>4b</u>



Im Prinzip analog verhält sich auch $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Me}_3\text{CN}-\text{BCl}_2$ gegenüber (9-Fluorenyl)lithium. Zugabe des Aminoborhalogenids zur benzolischen Suspension von LiC_6H_5 führt zu Lösungen, die Ausgangsverbindung, **4b** sowie **5b** enthalten. **4b** läßt sich darstellen durch Zugabe von 0.9 Äquivalenten LiC_6H_5 zur siedenden Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Me}_3\text{CN}-\text{BCl}_2$ in Benzol. Weiteres LiR führt bereits zur Bildung des Methylenborans **5b**. Für diesen zweiten Schritt verwendet man zweckmäßigerweise $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$. **5b** fällt dann in 59proz. Ausbeute an.

Auch wenn die *tert*-Butylgruppe in **4a** durch eine Me_3Si -Gruppe und Chlor durch Fluor ersetzt wird, gelingt noch die Dehydrohalogenierung. Die Alkalimetallamide $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ und insbesondere $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ bewirken zwar die HF -Abspaltung aus **6**, das anfallende Reaktionsprodukt ($\delta^{11}\text{B} = 58$) erweist sich jedoch nicht mehr als Fluorenylidenboran, sondern als dessen Dimeres **7**.

Entscheidend für die Dehydrohalogenierung eines Aminoorganylborhalogenids ist somit einerseits die hinreichende Acidität eines $\alpha\text{-CH}$ -Protons sowie der Einsatz sperriger Basen, deren konjugierte Säure nicht an das BC -Doppelbindungssystem addiert. Wegen des elektropositiven Charakters des Bors mindert eine Borylierung die Acidität des α -Protons, und demgemäß ist die Dehydrohalogenierung deutlich erschwert, die etwa bei entsprechenden Phosphan-Derivaten problemlos erfolgt. Man kann daher den hier beschriebenen Reaktionen jene der Fluorenylphosphane $\text{RPhP}-\text{C}_6\text{H}_5$, die zu Vertretern mit $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung führen, zur Seite stellen⁹⁾: während für $\text{R} = 2,6$ -Dimethylphenyl ein stabiles Phosphaalken resultiert, entsteht für $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$ das P_2C_2 -Dimere¹⁰⁾.

Spektren und Konstitutionsbeweis

Die Methylenborane **2**, **5a** und **5b** sind reaktionsfreudige Verbindungen, die zahlreiche Additions- und Cycloadditionsreaktionen eingehen und dadurch ihren ungesättigten Charakter belegen¹¹⁾. Als neue Substanzklasse galt es aber auch, den Konstitutionsbeweis mittels physikalischer Methoden zu führen und Molekülparameter festzulegen.

Massenspektroskopische Untersuchungen erweisen sich für die Festlegung der Molekülgröße als wenig aussagekräftig. Grund dafür ist, daß nicht nur **2** und **5**, sondern auch **7** Molekülpeaks für die monomeren Einheiten liefern. Danach zerfällt das Molekülion M^+ von **7** sehr leicht unter Abspaltung einer monomeren Methylenboran-Einheit und Bildung des Radikal-Kations von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{B}=\text{C}_6\text{H}_5$. Sowohl bei **2** als auch bei **5** beobachtet man dann die Ionen M^+ nicht, wenn auf rigorosen Feuchtheitsausschluß verzichtet wird. In diesen Fällen tritt als massenhöchstes Ion $(\text{M} + 18)^+$ auf, d.h., das Wasser-Addukt an **2** bzw. **5**. Eindeutige Ergebnisse liefert jedoch die Kryoskopie. Sie belegt den monomeren Charakter von **2** und den dimeren von **7**.

IR-Spektren

Zur Frage, ob die Methylenborane **2** und **5** als Allen-Analoga und damit als Heterocumulene aufzufassen sind, können Schwingungsspektren beitragen. Kumulierte Mehrfachbindungssysteme zeigen im IR-Spektrum anstelle der „normalen“ Streckschwingung für die jeweilige Doppelbindung eine hochfrequent verschobene Bande mittlerer bis starker Intensität, die der antisymmetrischen Streckschwingung der Cumulen-Einheit zugeschrieben wird¹²⁾. Die zugehörige symmetrische Streckschwingung findet sich bei deutlich kleinerer Wellenzahl. Sie ist meist von geringer Intensität und besser im Raman-Spektrum zu beobachten¹²⁾.

Verständlicherweise sind die IR-Spektren sowohl der Methylenboran-Vorläufermoleküle (**1**, **3**) sehr bandenreich, des-

gleichen die der Fluorenylidenborane **2** und **5**. Eine sichere Zuordnung aller Banden ist schwierig und für unseren Fall auch nicht erforderlich. Man erkennt bei der Fluor-Verbindung **1a** (Abb. 1a) ein bandenfreies Gebiet im Bereich $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$. Die beiden Banden bei $1430/1460\text{ cm}^{-1}$ können der $(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})\text{N}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden¹³. Die BF-Streckschwingung ist nach Vergleich mit den IR-Spektren des Chlorids **1b** und des Bromids **1c** bei 1180 cm^{-1} anzusiedeln. νBCl von **1b** findet man bei 625 cm^{-1} , νBBr von **1c** bei 583 cm^{-1} .

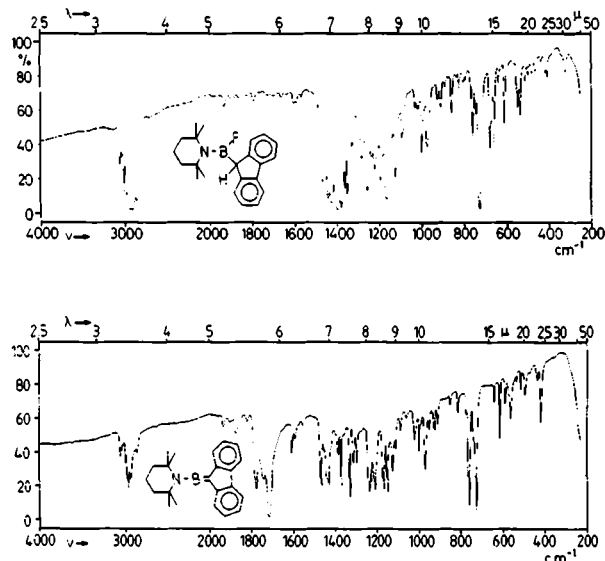


Abb. 1. a) IR-Spektrum des Aminofluorborans **1a**; b) IR-Spektrum des Aminomethylenborans **2**

Im IR-Spektrum des Fluorenylidenborans **2** tritt eine charakteristische, starke Bande bei 1717 cm^{-1} mit Schulter bei 1742 cm^{-1} auf. Diese ordnen wir der antisymmetrischen NBC-Valenzschwingung zu. Ferner liegt eine weitere Bande bei 1780 cm^{-1} . Letztere dürfte mit der $\nu_{\text{as}}\text{N}^{10}\text{BC}$ -Schwingung zu verbinden sein, da eine näherungsweise Berechnung für das ^{10}B -Isotop nach dem Dreimassen-Modell¹⁴) einen Wert von 1776 cm^{-1} erwarten läßt. Hinzu kommt, daß die bei 1780 cm^{-1} liegende Bande nur etwa ein Viertel der Intensität der Bande bei 1717 cm^{-1} besitzt. An der symmetrischen Streckschwingung der NBC-Einheit ist das zentrale Atom praktisch nicht beteiligt. Sie sollte daher keine Isotopenaufspaltung aufweisen¹⁴). Ihre Zuordnung gelang nicht, da im Raman-Spektrum lediglich $\nu_{\text{as}}\text{NBC}$ erkannt wurde, während alle übrigen Banden durch zu starke Fluoreszenz überdeckt waren.

Die Bande bei 1717 cm^{-1} reiht sich unter Berücksichtigung zu erwartender Veränderungen von Bindungsabständen zwanglos in die Reihe von Allenen und Heteroallen ein ($\text{MeN}=\text{C}=\text{CPh}_2$ 1998 cm^{-1} ¹⁵); $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ 1950 cm^{-1} ¹⁶); $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NR}_2^+$ 1830 cm^{-1} ¹⁷); $\text{Ph}_2\text{B}=\text{N}=\text{CPh}_2$ 1786 cm^{-1} ¹⁸); $\text{Ph}_2\text{B}=\text{N}=\text{C}_{13}\text{H}_8$ 1766 cm^{-1} ¹⁹); $\text{R}_2\text{B}=\text{N}=\text{BR}_2^-$ 1660 cm^{-1} ²⁰) und bestätigt unter diesem Aspekt, daß **2** und **5** ($\nu_{\text{as}}\text{NBC}$ 1720 cm^{-1}) als Heteroallene aufzufassen sind.

NMR-Spektren

Der bei der Synthese von **2**, **5** und **7** überraschendste und sicher nicht zu erwartende Effekt in den ^{11}B -NMR-Spektren ist, daß die Bor-Kerne in den Fluorenylidenboranen **2** ($\delta^{11}\text{B} = 59.2$, $h(1/2)$ 700 Hz), **5a** ($\delta^{11}\text{B} = 58.9$, $h(1/2)$ 70 Hz) und **5b** ($\delta^{11}\text{B} = 59.8$, $h(1/2)$ 750 Hz) einerseits und dem 1,3-Diboretan **7** ($\delta^{11}\text{B} = 57.5$, $h(1/2)$ 1000 Hz) andererseits vergleichbare Abschirmungen erfahren. In beiden Verbindungsklassen liegen breite Signale vor²¹).

$\delta^{11}\text{B}$ läßt sich bekanntlich in vielen Fällen mit $\delta^{13}\text{C}$ strukturanaloger Kohlenstoff-Verbindungen korrelieren, beispielsweise Organoborate mit Alkanen oder Borane $\text{BR}_3\text{--}_n\text{X}_n$ mit Carbokationen $\text{CR}_{3-n}\text{X}_n^+$ ²²). Eine Erweiterung dieser Korrelationen auf zweifach koordinierte Bor-Verbindungen und Allene ist sicher auf isoelektronische und isostrukturelle Verbindungspaare zu beschränken. Ferner ist die Symmetrie zu berücksichtigen, da diese einen erheblichen Einfluß auf die chemische Verschiebung, auch in isoelektronischen Verbindungsreihen nimmt, wie durch NMR-Untersuchungen an Festkörpern in Zusammenhang mit MO-Berechnungen deutlich gemacht werden konnte²³).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$) der Zentralatome in Heteroallen (nach $\delta^{11}\text{B} = 0.5 \cdot \delta^{13}\text{C} - 34.8$ ²⁴), abgeschätzte Werte stehen in Klammern)

$\delta^{11}\text{B}$ 59(60 3)	$\delta^{13}\text{C}$ 190
$\delta^{11}\text{B}$ 37(35 3)	$\delta^{13}\text{C}$ 140

In die Betrachtung einzubeziehen sind die Diaminoborinium-Ionen $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NR}_2^+$ ^{2,17}), die wie die Methylenborane über eine zweifach koordiniertes Bor-Atom verfügen und deren Allen-analoge Struktur gesichert ist^{17,25}). Als strukturell vergleichbare Kohlenstoff-Verbindungen ähnlicher Symmetrie kann man die Ketenimine bzw. die Carbodiimide heranziehen, für deren zentrale C-Atome $\delta^{13}\text{C}$ zu 190 ²⁶) bzw. 140 ppm ²⁷) gemessen wurde. Wie die Daten in Tab. 1 zeigen, ergibt sich, notgedrungen noch auf wenige Beispiele beschränkt, nicht nur qualitativ ein gleichartiger Gang, auch bei Einbeziehen von 1-Azaallenium-Ionen²⁸), sondern auch mit der für Organoborate/Alkane geltenden $\delta^{11}\text{B}/\delta^{13}\text{C}$ -Beziehung (vgl. Tab. 1)²⁴) eine überraschend gute Übereinstimmung mit den berechneten $\delta^{11}\text{B}$ -Werten.

Die Tieffeldresonanz der Fluorenylidenborane geht somit auf die gleichen Ursachen zurück wie in den anderen Verbindungen mit Allen-Struktur. Bedingt durch die lokale Symmetrie treten zwei paramagnetisch wirksame Beiträge zur Abschirmkonstante σ parallel zur Molekülachse auf, die zu einer Entschirmung des sp-hybridisierten Zentralatoms führen²⁹). Die im Gegensatz zu **2** und **5** sehr gute Abschirmung des ebenfalls sp-hybridisierten Bor-Atoms in Iminoboranen $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ und $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NR}'$ geht, in Analogie zu den Alkinen, auf eine Aufhebung der paramagnetischen Beiträge durch die Rotationssymmetrie der Dreifachbindung zurück³⁰). Fer-

Tab. 2. NMR-Parameter der Amino(9-fluorenyliden)borane **2**, **5** und des Dimeren $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{B}=\text{C}_{13}\text{H}_8]_2$ **7**

	2	5a	5b	7
$\delta^{11}\text{B}(h/2)$	59.2 (700)	58.9 (700)	59.8 (750)	57.5 (1000)
$\delta^{13}\text{C}$: CMe ₃	--	33.3	33.2	--
CMe ₃	--	59.2	59.6	--
SiMe ₃	--	--	3.0	3.7
C-9	83.2	82.9	82.3	68.1
C-9a	144.1	144.1	144.4	150.3
C-1 ^{a)}	121.0	120.8	121.0	125.9
C-2	124.8	124.7	124.8	124.3
C-3 ^{a)}	120.9	120.7	120.9	125.6
C-4	119.8	119.9	120.0	120.0
C-4a	133.7	133.7	133.7	140.0
$\delta^1\text{H}$: 1-H	7.57 (2H, d)	7.57 (2H, d)	7.55 (2H, m)	7.72 (2H, d) ⁰
2-H ^{a)}	7.23 (2H) ^{b)}	7.27 (2H) ^{b)}		
3-H ^{a)}	7.16 (2H)	7.16 (2H) ^{b)}	7.20 (4H, m)	7.30 (4H, m)
4-H	7.96 (2H, d)	7.96 (2H, d)	7.92 (2H, m)	7.92 (2H, d) ⁰
Amino-	1.51 (12H, Me)	1.56 (18H)	0.40 (9H) ^{d)}	-0.49 (18H, SiMe ₃)
gruppe	1.64 (4H, CH ₂) ^{c)}		1.51 (9H) ^{e)}	
	1.77 (2H, CH ₃) ^{c)}			

^{a)} Relative Zuordnung nicht gesichert. — ^{b)} Pseudotriplett. — ^{c)} Multiplett. — ^{d)} SiMe₃-Gruppe. — ^{e)} CMe₃-Gruppe. — ⁰ $^3J = 7.4$ Hz.

ner ermöglicht die lineare NBC-Anordnung in **2** und **5** zusammen mit der unsymmetrischen Ladungsverteilung in den beiden orthogonalen π -Bindungen eine rasche Quadrupolrelaxation, und damit resultieren erhebliche Linienbreiten.

Das 1,3-Diamino-1,3-diboretan **7** kann als cyclisches Aminodiorganylboran aufgefaßt werden. Verglichen mit diesen ist der Bor-Kern in **7** um ≈ 12 ppm entschirmt. Zwei Ursachen könnten dafür verantwortlich sein: 1) die Ringspannung, die erfahrungsgemäß bei cyclischen Bor-Verbindungen zu einer Entschirmung im Vergleich mit nichtcyclischen Analoga führt³¹⁾, oder 2) eine Abnahme an π -Elektronendichte am Bor-Atom als Folge einer sterisch erforderlichen Verdrillung der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe gegen die BC_2 -Ebene³²⁾.

In Tab. 2 finden sich die Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Sowohl für **2** als auch für **5a** und **5b** beobachtet man jeweils scharfe Protonen-Signale für die CH_3C -Gruppen bei 1.51 bzw. 1.56 ppm. Die in **5b** bei 0.40 ppm liegende Resonanz der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe findet man im Diboretan **7** bei -0.49. Diese Hochfeldverschiebung ist ein Beleg für die Vierringstruktur, für die anzunehmen ist, daß die beiden Fluoren-Gruppen angenähert senkrecht zur B_2C_2 -Diboretan-Ringebene stehen sollten, Folge der Tetrakoordination der Spiro-C-Atome. Dadurch geraten die Trimethylsilyl-Protonen unter den Einfluß des Ringstroms der Benzoringe. Charakteristisch für die Fluorenylidenborane **2** und **5** ist das Fehlen eines Signals im Bereich zwischen 2 und 7 ppm, typisch für das 9H-Atom in den Fluorenylboranen³¹⁾.

Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren der Fluorenylidenborane bei 200 MHz hat eine wesentliche Vereinfachung der Spektren im Vergleich mit den 90-MHz-Spektren im Bereich der Aromatenprotonen zur Folge. Es treten nur zwei Dubletts und zwei Pseudotriplets auf, die weitere Feinstruktur zeigen¹¹⁾. Das dem Fluorenyliden-Gerüst zugrunde liegende AA'BB'CC'DD'-Protonenspinsystem wurde vereinfachend als ABCD-System interpretiert und in guter Näherung simuliert³³⁾. Ein NOE-Differenzspektrum erlaubt die eindeutige Zuordnung der beiden Dubletts (1/8-H, 4/5-H). Die

Angaben für 2/7-H und 3/6-H in Tab. 2 sind hingegen als Vorschläge zu werten.

Die Bindungsverhältnisse in den Allen-analogen Methylboranen spiegeln sich auch in ihren ^{13}C -NMR-Spektren. Verglichen mit ihren Vorläufermolekülen **1a**–**c** erfahren die ^{13}C -Resonanzsignale der Methylgruppen nur eine geringfügige Entschirmung. Mit $\delta^{13}\text{C}$ 56.6 erreichen sie für **2** nicht ganz den Wert, der für Kationen $\text{tmp}=\text{B}=\text{NR}_2^+$ ¹⁷⁾ bzw. $\text{tmp}=\text{B}=\text{tmp}^+$ ³⁴⁾ (58 ppm) beobachtet wird. Dies zeigt, daß die BN- π -Bindung schwächer und damit die Ladungsdichte am N-Atom im neutralen **2** geringer ist als in den genannten Kationen.

Während in den Vorstufen **1** und **3** die ^{13}C -NMR-Signale der borgebundenen C-9-Fluorenyl-Kohlenstoffe problemlos bei Raumtemperatur meßbar sind, gilt dies nicht für **2** und **5**. Zurückzuführen ist dies auf die beachtliche Linienbreite des ^{11}B -NMR-Signals, damit verbunden der kurzen Relaxationszeit sowie einer größeren Kopplungskonstante. Das Produkt $P = 2\pi^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})T_1(^{11}\text{B})$ ²⁴⁾, das für die Linienbreite des ^{13}C -NMR-Signals verantwortlich ist, erreicht dadurch einen Wert, der seine Beobachtung erschwert. Bei -30°C ließ sich jedoch die ^{13}C -Resonanz des C-9-Atoms der C_{13}H_8 -Einheit bei 83 ppm erkennen. Es bleibt auch im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ein Singulett. Aus seiner Linienbreite (37 ± 2 Hz) und der Linienbreite des ^{11}B -NMR-Signals (≈ 1500 Hz) läßt sich die $^{13}\text{C}^{11}\text{B}$ -Kopplungskonstante abschätzen. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß die schnelle Relaxation des C-9-Kerns nur auf skalarer Kopplung 2. Art mit dem ^{11}B -Kern beruht³⁵⁾. Man erhält $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ zu 102 ± 5 Hz. Die so abgeschätzte Kopplungskonstante für $^{11}\text{B}(\text{sp})^{13}\text{C}(\text{sp}^2)$ liegt zwischen dem Wert für $\text{Me}_2\text{BCH}=\text{CH}_2$ [75 Hz; $^{11}\text{B}(\text{sp}^2)^{13}\text{C}(\text{sp}^2)$]³⁶⁾ und $\text{Me}_2\text{BC}\equiv\text{CCH}_3$ ³⁷⁾ [110 Hz; $^{11}\text{B}(\text{sp}^2)^{13}\text{C}(\text{sp})$]. Sie entspricht damit mehr dem Alkynylboran und steht damit im Einklang mit einem neuen Bindungstyp. Der Wert von $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ unterstreicht, daß zwischen $^1J(\text{CB})$ und dem qualitativ vorhersehbaren s-Charakter der an der BC-Bindung beteiligten

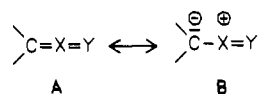
Orbitale — noch — kein einfacher quantitativer Zusammenhang³⁸⁾ erkennbar ist.

Für die Allen-Struktur der Fluorenylidenborane spricht auch der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von 83 ppm, denn für olefinische C-Atome sind Werte um 140 ppm zu erwarten³⁵⁾. Die terminalen C-Atome von Allenen absorbieren hingegen bei deutlich höherem Feld, wie die Daten der Tab. 3 belegen.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten terminaler C-Atome in Heteroallen

	$=\text{X}=\text{Y}$	$=\text{C}=\text{CPh}_2$	$=\text{B}=\text{NR}_2$	$=\text{C}=\text{NPh}$	$=\text{N}=\text{N}$	$=\text{C}=\text{O}$
	113.6	—	77.8	62.5	47.0	
	—	83.2	74.2	63.2	—	

Die beim Übergang vom Allen- zum Keten-Derivat stattfindende Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals gilt als Indiz für ein zunehmendes Gewicht der Grenzform **B** mit carbanionischem C-Atom zur Beschreibung des Grundzustands der Cumulene.



Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von 83 für die Fluorenylidenborane legt somit nahe, daß in ihnen eine der Grenzform **B** entsprechende Negativierung des C-9-Atoms wirksam ist, die für die Reaktivität der Moleküle entscheidend sein sollte und für dieses C-Atom nucleophilen Charakter erwarten läßt.

Die in Tab. 2 vorgenommene Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale ist für die Aminosubstituenten problemlos, für die des Fluorenyliden-Restes waren jedoch sowohl protonengekoppelte wie „off-resonance“-entkoppelte Spektren unerlässlich. Die Zuordnung der quartären C-Atome C-9a und C-4a gelang mit Hilfe des „gated decoupled“-Spektrums. C-9a zeigt scharfe Multipletts durch CH-Fernkopplung, während die Kopplungen bei C-4a nur zu einer Signalverbreiterung führen³⁹⁾.

Mit der Ausbildung des Methyleneboran-Systems sollte eine Änderung der Ladungsverteilung im Fluorenyl-System im Vergleich mit den Vorläufer-Molekülen einhergehen, die vor allem durch die Hybridisierungsänderung am C-9-Atom induziert wird. So beeinflussen elektronenziehende bzw. elektronenliefernde Substituenten die C-9-Position beträchtlich^{39,40)}. Betroffen werden dabei vor allem die zu C-9 quasi orthoständigen Atome C-1/4a und insbesondere das zu C-9 „para“-ständige Atom C-3.

In Abb. 2 findet man die nach dem CNDO-Verfahren berechneten Gesamtladungsdichten⁴¹⁾ sowie ihre Änderun-

gen relativ zu 9H-Fluoren. Eingetragen sind ferner die Änderungen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$.

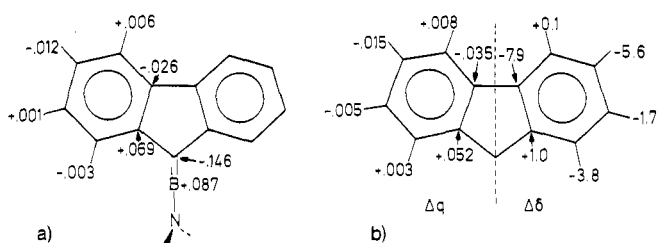


Abb. 2. a) Berechnete Gesamtladungsdichten für das Amino-fluorenylidenboran $\text{H}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}_{13}\text{H}_8$; b) Veränderung der Ladungsdichte Δq und Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ (für ^{13}C), bezogen auf 9H-Fluoren. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für 9H-Fluoren aus Lit.³⁵⁾

Für das C-9a-Atom ergibt sich die einzige gravierende Abweichung im Gang der Werte-Reihen $\Delta q/\Delta\delta$, da aus der Rechnung eine stärkere Positivierung folgt als aus der Verschiebungsdifferenz. Zurück geht dies auf die Hybridisierungsänderung an C-9, die für C-9a eine Hochfeldverschiebung von ≈ 6 ppm verursachen könnte (vgl. *ipso*-C-Atome in Ethylbenzol (144.3) und Styrol (137.4³⁵⁾) und damit einen der Ladungsänderung gegenläufigen Effekt bewirkt.

Mit der Aminomethylenboran-Struktur für **2** im Einklang steht auch das ^{14}N -NMR-Signal. Mit ≈ -220 ist es mit Diaminoborinium-Ionen ($\delta^{14}\text{N} -247$ für tmp_2B^+ ³⁴⁾) vergleichbar. Ein Abschirmungsverlust von ≈ 80 ppm gegenüber $\text{tmpB(X)C}_{13}\text{H}_9$ belegt eine verstärkte BN- π -Bindung, die — erwartungsgemäß — nicht den Wert für die Kationen erreicht.

Analoges gilt für die ^{29}Si -Daten. Für das Diboretan **7** liegt $\delta^{29}\text{Si}$ mit 6.3 im gleichen Bereich wie für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB(F)C}_{13}\text{H}_9$ ($\delta^{29}\text{Si}$ 6.9) und $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB(Cl)C}_{13}\text{H}_9$ ($\delta^{29}\text{Si}$ 5.9). **5a** führt hingegen zu $\delta^{29}\text{Si} = 11.2$. Der Abschirmungsverlust geht auf die stärkere BN-Bindung in der Allen-analogen Struktur von **5a** zurück, die eine stärkere Positivierung des Stickstoffs zur Folge hat. Dieser Trend setzt sich im Borinium-Ion $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3^+$ verstärkt fort. In diesem Ion wird das ^{29}Si -NMR-Signal bei 15 ppm beobachtet²⁾.

Kristall- und Molekülstrukturen

IR- und NMR-Spektren belegen zusammen mit den kryoskopisch ermittelten Molmassen zweifelsfrei die Aminomethylenboran-Struktur für die Fluorenylidenborane **2** und **5**. Um aber die Molekülparameter kennenzulernen und damit auch die BC-Doppelbindung eindeutig abzusichern, war eine Röntgenstrukturanalyse erforderlich, die an **2** durchgeführt wurde. Zu Vergleichszwecken diente die Röntgenstrukturbestimmung des Diboretans **7**.

Aus Toluol erhaltene Einkristalle von $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ laden sich außerordentlich leicht elektrisch auf. Wegen rascher Verwitterung eigneten sie sich nicht für die Röntgenbeugungsuntersuchung. Solvutfrei kristallisiert **2** aus Dichlormethan/Pentan. Die triklin Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ enthält 4 Moleküle, d. h., es liegen zwei unabhängige Moleküle **2** in der asymmetrischen Einheit vor.

Wie Tab. 4 zeigt, unterscheiden sich die Molekülparameter der beiden voneinander unabhängigen **2**-Moleküle

mit Ausnahme des NBC-Bindungswinkels nicht signifikant voneinander. Den Unterschied führen wir auf Packungseffekte im Gitter zurück.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für tmpB=C₁₃H₅, **2**, und [(Me₃Si)₂NB=C₁₃H₅]₂, **7**

Molekül 2					
Bindungsabstände (Å)			Bindungswinkel (Grad)		
	Molekül A	Molekül B		Molekül A	Molekül B
B-C1	1,424(3)	1,420(3)	N-B-C1	175,1(2)	177,7(2)
B-N	1,353(3)	1,349(3)	B-N-C21	118,8(2)	120,4(1)
N-C21	1,521(3)	1,518(2)	B-N-C25	120,2(2)	118,6(2)
N-C25	1,521(2)	1,525(2)	C21-N-C25	120,9(2)	120,8(1)
C1-C2	1,464(3)	1,470(3)	B-C1-C2	124,9(2)	127,6(2)
C1-C13	1,467(2)	1,470(3)	B-C1-C13	128,9(2)	126,9(2)
C2-C7	1,420(3)	1,421(3)	C2-C1-C13	105,5(2)	105,2(2)
C7-C8	1,465(2)	1,461(3)	C1-C2-C7	109,7(1)	109,2(2)
C8-C13	1,425(3)	1,423(3)	C1-C13-C8	109,1(2)	109,5(2)
Molekül 7					
B1-C20	1,665(6)	B1-C20-B3	79,1(3)		
B1-C40	1,615(6)	B1-C40-B3	86,6(3)		
C3-C20	1,629(6)	C20-B1-C40	97,6(3)		
B3-C40	1,628(6)	C20-B3-C40	95,5(3)		
B1-N1	1,414(6)	C20-B1-N1	132,0(4)		
B3-N3	1,423(6)	C40-B1-N1	130,0(4)		
N1-S11	1,784(4)	C20-B3-N3	128,6(4)		
N1-S12	1,784(4)	C40-B3-N3	132,8(4)		
N3-S13	1,781(4)	S11-N1-S12	118,6(2)		
N3-S14	1,781(4)	S13-N3-S14	118,8(2)		

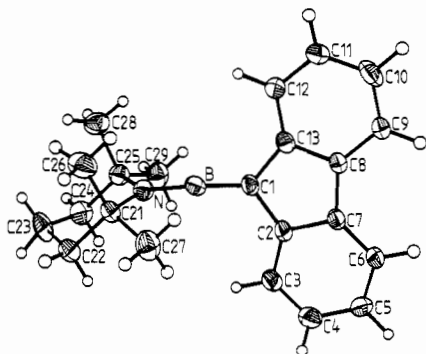


Abb. 3. ORTEP-Plot eines **2**-Moleküls. Thermische Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit. Die Atombezeichnung entspricht nicht der Standardnomenklatur

Aus der Molekül-Abbildung geht einerseits die Linearität des NBC-Strukturelements hervor, andererseits erkennt man unschwer, daß die C1,C2,C13-Ebene senkrecht zur N,C21,C25-Ebene angeordnet ist. Die Durchschnittswerte betragen 176,4 (2)° für den NBC-Bindungswinkel und 86,1 (2)° für den Winkel zwischen den beiden Ebenen. Die geringe Abweichung des NBC-Winkels von der Linearität ist für Allene und Heteroallene nicht ungewöhnlich⁴²⁾.

Mit durchschnittlich 1,422 Å liegt in **2** eine um 0,167 Å kürzere BC-Bindung als in tmpB(F)C₁₃H₉³⁾ vor. Dies entspricht einer Abstandsverkürzung um 12%, ein guter Beleg für den Doppelbindungscharakter der BC-Bindung in **2**. Beim Übergang von der CC-Einfach- zur CC-Doppelbindung beträgt die Abstandsverkürzung 16%. Dieser Vergleich ist allerdings nur bedingt zulässig, denn im Fall des Kohlenstoffs ändert sich die Hybridisierung bei beiden Atomen

in gleicher Weise (sp³ → sp²), während im Fall von **1a** und **2** das Bor-Atom eine sp² → sp-Umwandlung vollzieht, der C-9-Fluorenylkohlenstoff aber vom sp³-Zustand in ein sp²-Hybrid übergeht. Es ist daher zweckmäßig, die Abstandsverkürzung der borhaltigen Systeme mit jener zu vergleichen, die beim Übergang eines 9-Alkenylfluorens (*d*_{C-C} ≈ 1,493 Å⁴³⁾ in ein Allen (≈ 1,31 Å^{42,44)} erfolgt. Diese Verkürzung beträgt 12,3% und weicht damit nur wenig vom BC-System ab.

BC-Bindungen mit Doppelbindungsanteil liegen vor im Borabenzol-Pyridin (BC 1,473 Å) oder Boranaphthalin-Pyridin-Addukt (BC 1,48 Å⁴⁵⁾. In Borabenzol-Komplexen wurden BC-Bindungen mit 1,48–1,50 Å⁴⁶⁾ aufgefunden. Damit unterschreitet der für **2** ermittelte BC-Abstand die eben genannten bis zu 0,08 Å und belegt damit zugleich den BC-Doppelbindungscharakter. Im Gegensatz dazu liegen im dimeren Fluorenylidenboran **7** lange BC-Bindungen vor. Abb. 4 zeigt seine Molekül-Struktur. Der B₂C₂-Vierring weist eine gefaltete, rautenähnliche Form auf.

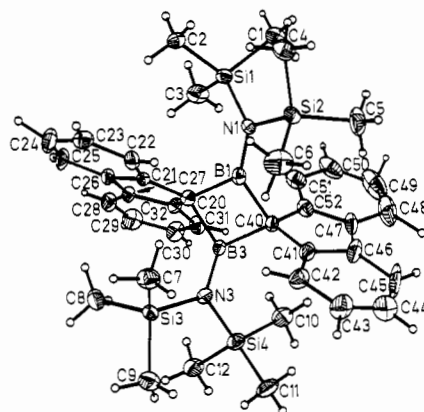


Abb. 4. ORTEP-Plot eines **7**-Moleküls. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

Diese kommt einerseits in stumpfen Winkeln an den B-Atomen und spitzen Winkeln an den C-Atomen zum Ausdruck. Von den vier BC-Ringbindungen kann man drei als gleich lang bezeichnen (BC 1,624 Å), während eine mit 1,665 Å deutlich gestreckt ist. Der Vierring ist gefaltet: die Knickung um die CC-Achse beträgt 23,1°, während die Faltung um die BB-Achse zu 20,1° ermittelt wurde. Diese Faltung gestattet eine bessere räumliche Anordnung der Substituenten. So stehen die beiden Fluorenyl-Gruppen nicht parallel zueinander, wie für einen planaren B₂C₂-Ring zu erwarten wäre, vielmehr schließen ihre Ebenen einen Winkel von 44,1° ein.

Ogleich beide Bor-Atome „trigonal“-planar koordiniert vorliegen, da die Summe der Bindungswinkel 360° beträgt, sind die Si₂N-Ebenen um 43,8° (N1,S11,S12) bzw. 39,2° (N3,S13,S14) gegen die betreffenden C₂BN-Ebenen verdreht. Hiermit drückt sich die sterische Überlastung des Moleküls aus, der es durch Verdrehen der (Me₃Si)₂N-Gruppen gegen die C₂BN-Ebene um die BN-Bindung auf Kosten von BN-π-Bindungsenergie Rechnung trägt. Die BN-Bindungsab-

stände liegen mit durchschnittlich 1.419 Å an der oberen Grenze für Aminodiorganylborane. Dies könnte aber bereits ein Effekt der Me₃Si-Gruppen und nicht eines starken Verlusts an π -Bindung sein.

Die beiden Fluorenyl-Ringe in **7** sind planar (maximal 0.015 Å Abweichung von der Ausgleichsebene), die Bindungsabstände zeigen mit Ausnahme eines CC-Abstands in einem der beiden Fünfringe, der mit 1.49 Å etwas kürzer als die übrigen (1.53 Å) ist, nichts Ungewöhnliches. Gekoppelt ist dieser kürzere CC-Abstand mit dem langen BC-Abstand im Vierring.

Die BC-Bindungen in **7** sind 0.2 Å länger als in **2**; auch dies unterstreicht den Doppelbindungscharakter der BC-Bindung in **2**. Verglichen mit dem 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis-(dimethylamino)-1,3-dihydro-1,3-diboret (BC 1.503 Å)⁴⁶⁾, das über spitze Winkel an den Bor-Atomen verfügt (74.2°), zieht der Übergang zum 1,3-Diboretan nicht nur eine Aufweitung des BC-Abstands um ≈ 0.1 Å nach sich, sondern vor allem einen höheren s-Anteil in der BC-Bindung, wie aus der Winkeländerung ableitbar ist. Die BC-Bindungen in **7** sind im Durchschnitt länger als in einem von Siebert et al. untersuchten 1,3-Diboretan (1.50–1.51 Å)⁴⁷⁾ bzw. in dem sechsgliedrigen 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan (BC 1.590 Å)⁴⁸⁾. Diese langen BC-Bindungen werten wir als Indiz für starke Ringspannung, wobei in **7** offenbar gerade ein Grenzfall erreicht ist, in dem der Substituent am Bor-Atom das monomere Aminofluorenylidenboran kinetisch nicht mehr stabilisieren kann.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß in einer N₂- oder Argon-Atmosphäre. Die wasserfreien Lösungsmittel standen N₂-gesättigt zur Verfügung. Soweit nicht speziell ausgeführt, sind die verwendeten Ausgangsverbindungen in Lit.⁴⁹⁾ beschrieben. Lithiumorganyle stellte freundlicherweise die Fa. Chemetall GmbH zur Verfügung. — IR: Perkin-Elmer 325; NMR: Jeol FX 90 und Bruker WP 200; Standards: TMS (¹H, ¹³C, ²⁹Si), BF₃ · OEt₂ (¹¹B), NaNO₃ gesättigt (¹⁴N); Massenspektren: Atlas CH 7; Röntgenstrukturanalyse: Syntex R 3 mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), SHELXTL-Programme, Version 4.1. Elementaranalyse: Mikroanalytisches Labor des Instituts. Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

(9-Fluorenyliden)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2**)

a) Eine Lösung von 18.15 g tmpB(F)C₁₃H₉ (54.1 mmol) in 250 ml Toluol wurde unter Rühren mit 8.54 g LiN(CMe₃)SiMe₃ (56.1 mmol) versetzt. Nach 16 h lag eine rote Lösung und ein farbloser Niederschlag vor. Dieser wurde abzentrifugiert. Die klare Lösung schied in 10 h bei –25°C farblose Kristalle aus, deren Menge sich durch 2stdg. Lagern bei –78°C erhöhte. Der Kristallbrei wurde in der Kälte abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Die klaren, tafelförmigen Kristalle verwitterten unter Abgabe von Toluol i. Vak. zu einem fast farblosen Pulver, Schmp. 164–166°C. Ausb. 12.2 g **2** (72%).

b) Wie vorstehend setzte man 13.27 g tmpB(Cl)C₁₃H₉ (37.7 mmol) in 180 ml Toluol mit 7.72 g NaN(SiMe₃)₂ (42.1 mmol) in 20 h um.

In 6 h fand laut ¹¹B-NMR-Spektrum eine 80proz. Umsetzung statt. Von der dunkelroten Lösung wurden 2.88 g Unlösliches abzentrifugiert. Die nach 10 h bei –25°C und anschließend 2 h bei –78°C ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und mit 10 ml Pentan gewaschen. Nach ¹H-NMR-Analyse bestehen sie aus einem 1:1-Solvat von **2** mit Toluol. Ausbeute an vakuumgetrockneter Substanz: 9.16 g **2** (77%), Schmp. 164–166°C.

c) Wie vorstehend wurden 3.67 g tmpB(Br)C₁₃H₉ (9.3 mmol) in 50 ml Toluol mit 1.89 g NaN(SiMe₃)₂ (10.3 mmol) umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach 20 h in gleicher Weise wie in b) beschrieben. Ausb. 1.76 g **2** (60%). **2** ist schwer löslich in aliphatischen, mäßig bis gut löslich in aromatischen und sehr gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie in Ethern (langsame Reaktion!).

C₂₂H₂₆BN (315.3)

Ber. C 83.82 H 8.31 N 4.44

Gef. C 81.82 H 8.25 N 4.30

Molmasse 315 (kryoskop. in Benzol); 315 (MS, ¹¹B)

(Di-*tert*-butylamino)-(9-fluorenyliden)boran (**5a**): Zu einer siedenden Suspension von 1.74 g 9-Lithiofluoren (10.1 mmol) in 20 ml Benzol tropfte man in 15 min eine Lösung von 1.00 g (Me₃C)₂NBCl₂⁸¹⁾ (4.8 mmol) in 5 ml Benzol. Nach 2 h wurde ausgefallenes „LiCl“ (0.45 g, 111%) abzentrifugiert, das Zentrifugat i. Vak. zur Trockene gebracht und bei 40°C/10^{–1} Torr Fluoren (0.35 g, 44%) absublimiert. Der Rückstand löste sich in 5 ml Toluol. Aus dieser Lösung fielen bei –78°C 0.30 g **5a** (21%) vom Schmp. 163–169°C in plättchenförmigen Kristallen aus. — Die Verbindung wurde IR-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 2).

C₂₁H₂₆BN (303.3) Molmasse Gef. 303 (MS, ¹¹B)

(*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino)-(9-fluorenyliden)boran (**5b**): Eine Lösung von 3.90 g Me₃C(Me₃Si)NB(Cl)C₁₃H₉ (11.0 mmol) in 25 ml Toluol wurde mit 1.71 g LiN(CMe₃)SiMe₃ (11.3 mmol) versetzt. Nach eintägigem Rühren war gemäß ¹¹B-NMR-Spektrum vollständiger Umsatz erreicht. Von Unlöslichem (95%, ber. für LiCl) wurde abgetrennt, das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt und die Lösung dann auf –25°C gekühlt. Kristalle wurden nach 15 h abgetrennt, mit Pentan in der Kälte gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 1.92 g **5b** (59%), leicht bräunlich gefärbte Kristalle vom Schmp. 130–134°C. — NMR-Daten finden sich in Tab. 2.

1',3'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dispiro[fluoren-9,2'-[1,3]-diboretan]-4',9'-fluoren (**7**): Eine Lösung von 3.70 g (Me₃Si)₂NB-(F)C₁₃H₉ (10.4 mmol) in 40 ml Toluol wurde mit 1.94 g LiN(CMe₃)SiMe₃ (12.8 mmol) versetzt. Nach 48 h Rühren ließen sich 0.33 g Unlösliches (123% „LiF“) abtrennen. Bei –78°C fielen 1.88 g **7** (54%) aus. Umlösen der braunen Kristalle aus 20 ml Hexan lieferte hellbeiges, kristallines **7** vom Schmp. 163–167°C. — NMR-Daten siehe Tab. 2.

C₃₈H₅₂B₂N₂Si₄ (670.8)

Ber. C 68.04 H 7.81 N 4.18

Gef. C 65.10 H 7.42 N 4.15

Molmasse 659 (kryoskop. in Benzol); 335 (MS, ¹¹B)

Röntgenstrukturanalyse von **2**⁵⁰⁾: Es wurden zwei Datensätze gesammelt, einer bei 20°C, ein zweiter bei –90°C. Die bei Raumtemp. erhaltenen Werte für die Elementarzelle sind: $a = 10.456$ (8), $b = 12.649$ (9), $c = 15.287$ (21) Å, $\alpha = 77.65$ (9)°, $\beta = 82.17$ (9)°, $\gamma = 76.45$ (6)°, $V = 1912$ (3) Å³, $R = 0.106$. — Daten für –90°C: C₂₂H₂₆BN, Molmasse: 315.27, Kristallgröße (aus Hexan): $0.3 \times 0.4 \times 0.3$ mm; $a = 10.360$ (4), $b = 12.530$ (7), $c = 15.098$ (5) Å; $\alpha = 77.82$ (4)°, $\beta = 82.57$ (3)°, $\gamma = 76.47$ (4)°, $V = 1856$ (1) Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.13$ g/cm³; $F(000) = 680$, $Z = 4$, $\mu = 0.59$ cm^{–1}, Raum-

gruppe $P\bar{1}$. — Datensammlung: 2 Θ -Bereich: 2–45°C, gemessene Reflexe: $h \pm k \pm l$; Reflexbreite: 0.7°, Meßgeschwindigkeit: 1.0–29.3°/min für ≤ 150 – ≥ 2500 c/s; Messungen: Kontrolle = 48:2; Anzahl gemessener Reflexe: 4643, davon als beobachtet eingestuft ($I \geq 3\sigma(I)$) 4316; Anzahl der verfeinerten Parameter: 523; $R = 0.055$, $R_w = 0.048$ mit $w^{-1} = (\sigma^2(F) + 0.0002(F)^2)$. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung abschließend mit anisotropen Temperaturparametern für die Nichtwasserstoffatome und fixiertem $U_i = 0.06$ für die H-Atome nach der blocked-matrix-Methode (≈ 100 Parameter je Block).

Tab. 5. Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome des (9-Fluorenyliden)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borans (**2**) ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($10^3 \times \text{\AA}^2$). Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
N	6761(2)	1377(1)	1565(1)	28(1)
B	6727(2)	2313(2)	1888(1)	30(1)
C1	6627(2)	3259(1)	2295(1)	29(1)
C2	6844(2)	3207(1)	3243(1)	28(1)
C3	7351(2)	2303(2)	3908(1)	36(1)
C4	7436(2)	2467(2)	4776(1)	40(1)
C5	6999(2)	3534(2)	4994(1)	39(1)
C6	6483(2)	4440(2)	4345(1)	33(1)
C7	6413(2)	4288(1)	3466(1)	27(1)
C8	5947(2)	5064(1)	2644(1)	27(1)
C9	5422(2)	6214(2)	2475(1)	33(1)
C10	5085(2)	6742(2)	1609(1)	38(1)
C11	5253(2)	6137(2)	912(1)	38(1)
C12	5754(2)	4993(2)	1067(1)	34(1)
C13	6097(2)	4443(1)	1934(1)	28(1)
C21	5579(2)	814(1)	1812(1)	30(1)
C22	6092(2)	454(2)	2049(1)	37(1)
C23	7133(2)	916(2)	1345(1)	43(1)
C24	8309(2)	371(2)	1251(1)	37(1)
C25	7962(2)	907(2)	962(1)	30(1)
C26	4652(2)	1137(2)	1044(1)	44(1)
C27	4804(3)	1204(2)	2658(1)	45(1)
C28	7661(2)	1256(2)	39(1)	43(1)
C29	9123(2)	1379(2)	1099(1)	44(1)
NA	565(2)	5316(1)	2529(1)	26(1)
BA	125(2)	6292(2)	2825(1)	28(1)
C1A	299(2)	7304(1)	3163(1)	27(1)
C2A	472(2)	8158(1)	3138(1)	27(1)
C3A	1718(2)	8270(2)	2709(1)	35(1)
C4A	2219(2)	9179(2)	2785(1)	41(1)
C5A	1508(2)	9968(2)	3297(1)	39(1)
C6A	272(2)	9863(1)	3736(1)	33(1)
C7A	257(2)	8959(1)	3660(1)	27(1)
C8A	1519(2)	8641(1)	4022(1)	27(1)
C9A	2598(2)	9111(2)	4582(1)	33(1)
C10A	3694(2)	8624(2)	4803(1)	36(1)
C11A	3736(2)	7662(2)	4478(1)	36(1)
C12A	2667(2)	7181(2)	3931(1)	31(1)
C13A	1554(2)	7658(1)	3704(1)	25(1)
C31	398(2)	5243(2)	1560(1)	30(1)
C32	73(2)	4117(2)	1556(1)	40(1)
C33	1033(3)	3127(2)	2052(1)	48(1)
C34	966(3)	3244(2)	3038(1)	41(1)
C35	1333(2)	4320(1)	3159(1)	29(1)
C36	769(2)	6174(2)	1227(1)	41(1)
C38	878(3)	4483(2)	4130(1)	44(1)
C37	1661(2)	5412(2)	952(1)	44(1)
C39	2812(2)	4272(2)	2987(1)	42(1)

Röntgenstrukturanalyse von **7**⁵⁰: $C_{38}H_{52}B_2N_2Si_4$, Molmasse 670.8; Kristallgröße: $0.3 \times 0.4 \times 0.6$ mm (aus Hexan); $a = 10.401$ (3), $b = 10.713$ (4), $c = 18.544$ (6) Å, $\alpha = 88.75$ (3)°, $\beta = 88.52$ (2)°, $\gamma = 76.03$ (2)°, $V = 2004.3$ (11) Å³; $d_{\text{ber.}} = 1.11$ g/cm³, $F(000) = 695.9$, $Z = 2$, $\mu = 1.10$ cm⁻¹, Raumgruppe $P\bar{1}$. — Datensammlung: 2 Θ -Bereich: 2–47°, Meßgeschwindigkeit: 2–29.3°/min für ≤ 150 bis ≥ 2500 c/s; Reflexbreite 0.8°, Untergrund 0.8°; Reflexe: Kontrolle: 48:2; Anzahl gemessener Reflexe 6552 für $h \pm k \pm l$, davon beobachtet ($I > 2.5\sigma(I)$): 5822; Anzahl verfeinerter Parameter: 493; $R = 0.094$, $R_w = 0.084$ mit $w^{-1} = (\sigma^2(F) + 0.0003(F)^2)$. Die Positionen der H-Atome des Fluoren-Rings wurden frei verfeinert mit fixierten U_i -Werten, während die Positionen der CH₃-Wasserstoffe berechnet und die CH₃-Gruppen als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen wurden.

Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome für die Verbindungen **2** und **7** finden sich in Tab. 5 und 6.

Tab. 6. Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome des 1,3-Diboretans **7** ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($10^3 \times \text{\AA}^2$). Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	-73(1)	5771(1)	2423(1)	58(1)
Si3	5922(1)	1971(2)	3556(1)	55(1)
Si4	5462(1)	-135(1)	2570(1)	54(1)
Si2	2098(2)	5783(1)	1277(1)	54(1)
C20	3091(4)	2522(4)	1885(2)	38(2)
N3	4952(3)	1466(3)	2894(2)	42(1)
C21	4056(4)	2386(4)	1269(2)	40(2)
C22	5313(5)	2620(4)	1220(2)	51(2)
C26	3570(5)	1863(4)	669(2)	48(2)
C32	1969(4)	2018(4)	1584(2)	40(2)
N1	1518(4)	5041(3)	2045(2)	42(1)
B1	2225(5)	3824(5)	2306(2)	34(2)
C41	1982(4)	2454(5)	3617(2)	53(2)
C40	2589(4)	3332(4)	3121(2)	39(2)
C27	2267(5)	1667(4)	862(2)	47(2)
C52	2638(5)	4430(5)	3626(2)	54(2)
C31	728(5)	1989(5)	1862(3)	56(2)
C23	6064(5)	2346(5)	582(3)	69(2)
C25	4339(7)	1619(5)	31(3)	69(2)
C7	5231(6)	1818(7)	4480(3)	88(3)
C24	5554(7)	1864(6)	7(3)	75(3)
C46	1757(5)	3004(7)	4305(2)	70(3)
C30	-163(5)	1576(5)	1440(3)	69(2)
C29	181(6)	1195(6)	732(3)	77(3)
B3	3725(5)	2289(5)	2685(3)	37(2)
C42	1802(5)	1240(5)	3503(3)	69(2)
C47	2121(5)	4207(7)	4302(3)	75(3)
C28	1355(6)	1254(5)	448(3)	66(2)
C4	3885(5)	5721(5)	1404(3)	75(2)
C51	3036(5)	5561(5)	3478(3)	69(2)
C8	7673(5)	1034(7)	3511(4)	84(3)
C1	-654(5)	4755(6)	3130(3)	84(3)
C9	6022(6)	3633(6)	3330(4)	90(3)
C5	1814(7)	5060(6)	423(3)	84(3)
C2	-1292(6)	5956(6)	1684(3)	80(3)
C10	5814(6)	-1255(5)	3368(3)	77(3)
C43	1339(6)	562(7)	4068(4)	96(3)
C3	-93(6)	7317(6)	2868(3)	87(3)
C6	1275(7)	7534(5)	1224(4)	84(3)
C44	1106(7)	1140(9)	4748(4)	127(4)
C11	4170(6)	-656(5)	2072(4)	79(3)
C45	1304(7)	2342(9)	4882(3)	120(4)
C12	6931(6)	-363(5)	1946(3)	75(2)
C49	2371(8)	6283(8)	4650(5)	129(4)
C50	2933(8)	6468(7)	4031(4)	102(3)
C48	2000(7)	5227(9)	4861(3)	119(4)

CAS-Registry-Nummern

1a: 96097-04-0 / **1b**: 96097-05-1 / **1c**: 104172-68-1 / **2**: 96097-03-9 / **3a**: 106116-83-0 / **5a**: 106116-84-1 / **5b**: 106116-85-2 / **6**: 104172-69-2 / **7**: 106116-86-3 / LiN(CMe₃)SiMe₃: 18270-42-3 / NaN(SiMe₃)₂: 1070-89-9 / LiC₁₃H₉: 881-04-9

182. Mitteilung: B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **120** (1987) 345.
- P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85** (1985) 399.
- B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3856.
- G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1065.
- A. Berndt, H. Klusik, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- J. Goubeau, *Angew. Chem.* **69** (1957) 77.
- T. C. Waddington, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1** (1959) 157.
- P. Kölle, *Diplomarbeit*, Univ. München 1984.
- T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 915.
- O. I. Kolodyazhnyi, I. V. Shevchenko, V. P. Kukhar, A. N. Chernega, I. E. Boldestkul, M. Y. Antipin, Y. U. Stuchkov, *Zh. Obshch. Khim. SSSR* **53** (1983) 1233.
- B. Glaser, *Dissertation*, Univ. München 1985; E. Mayer, *Diplomarbeit*, Univ. München 1986.
- L. J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London 1975.
- Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzung zur 8. Aufl. Bd. 23, Bor-Verbindungen, Teil 5, S. 57ff., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.
- J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung*, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- A. Otsuka, A. Nakamura, T. Yosleida, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) 339.
- J. H. Wotiz, B. E. Mancuso, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 207.
- H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706;
- J. Higashi, A. Eastman, R. W. Parry, *ibid.* **21** (1982) 716.
- C. Summerford, K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1487.
- C. Summerford, K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2010.

- ²⁰⁾ H. Nöth, H. Prigge, 1984, unveröffentlicht.
- ²¹⁾ R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 826, konnten in 1,3-Diboretanen wegen der erheblichen Linienbreiten des Signals keine $\delta^{11}\text{B}$ -Werte ermitteln.
- ²²⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3089; B. F. Spielvogel, W. R. Nutt, R. A. Isydore, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1609; B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 439.
- ²³⁾ A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, P. W. Cutts, J. Michl, V. W. Jilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. S. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7672.
- ²⁴⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl Ed.), Bd. 13/3c, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- ²⁵⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3849.
- ²⁶⁾ J. Fiel, W. Runge, W. Hartmann, H.-P. Utikal, *Chem. Lett.* **1975**, 51.
- ²⁷⁾ F. A. L. Anet, I. Avari, *Org. Magn. Reson.* **8** (1978) 327.
- ²⁸⁾ J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **115** (1982) 172.
- ²⁹⁾ R. K. Harris, *NMR Spectroscopy, A Physicochemical View*, Pitman, London 1983.
- ³⁰⁾ S. Weber, *Dissertation*, Univ. München 1984.
- ³¹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectra of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR Basic Principles and Progress*, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- ³²⁾ Über den Einfluß derartiger Effekte auf $\delta^{11}\text{B}$ siehe U. Höbel, H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **119** (1986) 325.
- ³³⁾ Die Simulation mit dem Programm SIMEQ von Varian ergab die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum bei folgenden Parametern: Linienbreite 0.45 Hz, A = 1592.8 Hz (7.96 ppm); B = 1452.5 Hz (7.27 ppm); C = 1432.9 Hz (7.16 ppm); D = 1515.7 Hz (7.57 ppm). Kopplungskonstanten: $^3J(\text{AB}) = ^3J(\text{BC}) = ^3J(\text{CD}) = 7.40 \text{ Hz}$; $^4J(\text{AC}) = 1.40 \text{ Hz}$; $^4J(\text{BD}) = 1.25 \text{ Hz}$; $^5J(\text{AD}) = -0.85 \text{ Hz}$.
- ³⁴⁾ H. Nöth, B. Rasthofer, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1058.
- ³⁵⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- ³⁶⁾ J. D. Odom, T. F. Moore, S. A. Johnson, J. P. During, *J. Mol. Struct.* **54** (1979) 49.
- ³⁷⁾ B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 788.
- ³⁸⁾ L. W. Hall, D. W. Lowman, P. D. Ellis, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 580.
- ³⁹⁾ J. Giraud, C. Marzin, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 647.
- ⁴⁰⁾ L. Knothe, H. Prinzbach, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687.
- ⁴¹⁾ Die Ergebnisse dieser Berechnungen verdanken wir Herrn Dr. H.-U. Wagner, Institut für Organische Chemie der Universität München.
- ⁴²⁾ W. Runge, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Part I, Herausgeber: S. Patai, Wiley-Interscience Publ., London, New York 1980.
- ⁴³⁾ D. Bladauski, D. Rewicki, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3920.
- ⁴⁴⁾ H. Irngartinger, E. Kurda, H. Rodewald, A. Berndt, R. Bolze, K. Schlüter, *Chem. Ber.* **115** (1982) 967.
- ⁴⁵⁾ R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1644.
- ⁴⁶⁾ G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem.* **82** (1970) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 805.
- ⁴⁷⁾ M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.
- ⁴⁸⁾ H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 608.
- ⁴⁹⁾ B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3253.
- ⁵⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52139, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[286/86]