

Synthesen neuer bororganischer Ringe mit zwei Bor-Atomen durch Borylierung des Trimethylenmethan-Dianions^[1]

Gerhard E. Herberich*, Ulli Englert, Christian Ganter und Lars Wesemann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Eingegangen am 9. Juli 1991

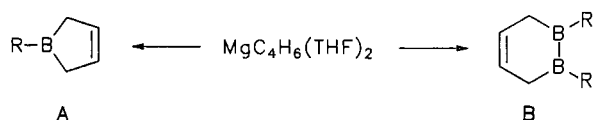
Key Words: Diboracycloalkanes / Diboracycloalkenes / Trimethylenemethane, borylation of the dianion of / Allylboranes, B–C bond length

Syntheses of New Organoboron Rings with two Boron Atoms by Borylation of the Trimethylenemethane Dianion^[1]

Borylation of $\text{Li}_2[\text{C}(\text{CH}_2)_3]$ (**1**) provides a versatile starting point for the synthesis of 5-, 6-, 7-, and 8-membered ring systems with two boron atoms and leads to 1,5-bis(dialkylamino)-3,7-dimethylene-1,5-diboracyclooctanes **2a**, **b** (**a**: $\text{R} = \text{Et}$; **b**: $\text{R} = i\text{Pr}$), 1,3-bis(dialkylamino)-5-methylene-1,3-diboracyclohexanes **8a**, **b**, 1,3-bis(diethylamino)-5-methyl-1,3-dibora-4-cyclohexene (**10**), and 1,4-bis(dialkylamino)-6-methylene-1,4-dibora-

2-cycloheptenes **11a, b**. The compounds **2b, 8b**, and the 2,3-biboratafulvene derivative $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2[\text{CH}_2\text{C}(\text{CHB})_2\text{-(NiPr}_2)_2]$ are characterized by X-ray diffraction analysis. It is shown that for trigonal boron B–C(allyl) bond distances (typically 160 ± 1 pm) are significantly larger than B–C(alkyl) distances (typically 158 ± 1 pm).

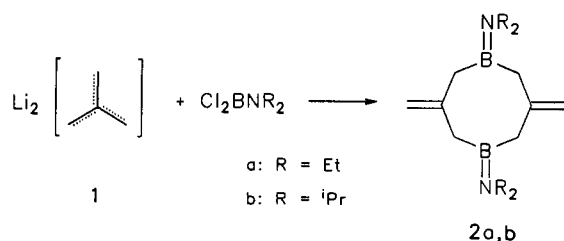
Die Borylierung von Carbanionen ist eine Standardmethode zum Aufbau von Bor-Kohlenstoff-Bindungen^[2]. Durch den Einsatz von Dicarbanionen eröffnet sich eine elegante Möglichkeit zur Synthese von Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen. Aus Magnesium-Butadien $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{THF})_2$ wurden nach diesem Prinzip die Klassen der 3-Borolene **A**^[3] sowie der 1,2-Dibora-4-cyclohexene **B**^[4] zugänglich.



Das Trimethylenmethan-Dianion TMM^{2-} ist ein weiteres, in Form seines Dilithium-Derivats Li_2TMM (**1**) gut zugängliches Dicarbanion^[5]. Es erweist sich als ein vielseitiges Ausgangsmaterial zur Synthese von neuen, ungesättigten Diboracarbocyclen.

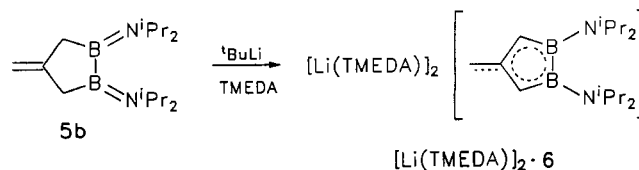
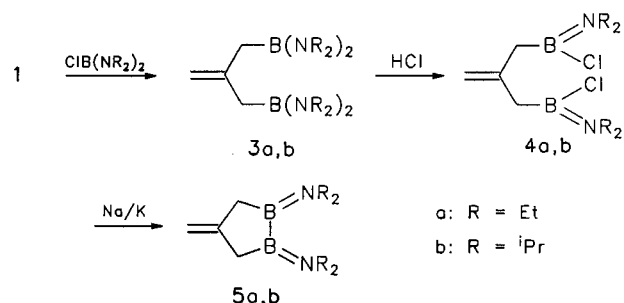
Synthesen

Durch Umsetzung der Dilithium-Verbindung **1** mit Dichlor(dialkylamino)boranen R_2NBCl_2 ($R = Et, iPr$) erhält man, wie schon kurz berichtet^[6], die 1,5-Diboracyclooctane **2a, b**. Die Borkomponente muß vorgelegt werden; in der Lösung bildet sich zunächst ein Zwischenprodukt mit



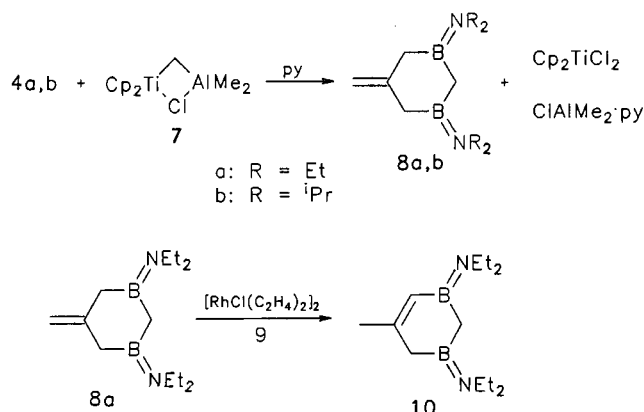
$\delta(^{11}\text{B}) = 38$, bei dem es sich um die unten beschriebenen Bis[chlor(dialkylamino)boryl]-Verbindungen **4a**, **b** handeln dürfte. Destillative Aufarbeitung ergibt unter erheblichen Verlusten durch Polymerisation das flüssige Diethylamino-Derivat **2a** (35%) und das langsam kristallisierende Diisopropyl-Derivat **2b** (48%), das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

Setzt man die Verbindung **1** nicht mit Dichlorboranen R_2NBCl_2 , sondern mit Chlorbis(dialkylamino)boranen $(R_2N)_2BCl$ um, so erhält man die diborylierten Isobutene **3a, b**; diese lassen sich mit HCl in Diethylether zu den entsprechenden Dichlorverbindungen **4a, b** umsetzen. Diese werden durch reduzierende Enthalogenisierung mit Na/K-Legierung in die 1,2-Diboracyclopentane **5a, b** umgewandelt^[7].



Die Fünfringe **5** sind zu Dilithio-Derivaten metallierbar^[7]. So erhielten wir aus **5b** mit *tert*-Butyllithium die Dilithium-Verbindung $\text{Li}_2 \cdot \mathbf{6}$ ^[7]. Der Zusatz von TMEDA liefert Einkristalle $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \cdot \mathbf{6}$, die wir durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert haben.

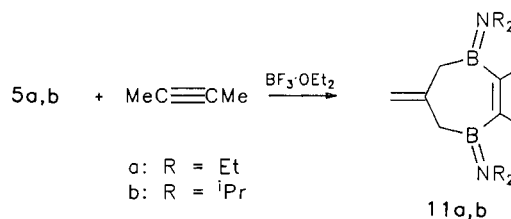
Die Dichlorverbindungen **4a, b** eröffnen den Zugang zu einem weiteren Diboracarbocyclus: Durch Umsetzung von **4a, b** mit dem Tebbe-Reagenz **7**^[8] in Toluol unter Zusatz von Pyridin werden die neuen 1,3-Dibora-5-methylencyclohexane **8a, b** erhalten. Durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit wasserhaltigem Aluminiumoxid bei -30°C werden die aluminiumorganischen Komponenten hydrolysiert und vom Aluminiumoxid gebunden, so daß die neuen Verbindungen **8a, b** in analysenreiner Form anfallen. Damit haben wir eine rationelle Synthese von C_4B_2 -Sechsringen mit 1,3-Stellung der Heteroatome gefunden, die bisher von allen isomeren C_4B_2 -Sechsringen am schwersten zugänglich waren^[9]. An der (Diisopropylamino)-Verbindung **8b** ist uns auch die erste Kristallstrukturanalyse eines unkomplexierten 1,3-Diboracyclohexan-Derivates gelungen.



Während die Doppelbindungs-Isomerisierung an den Fünfringen **5a, b** nur indirekt möglich ist – die Protonierung der Dianionen **6a, b** liefert hier die Diboracyclopentene mit endocyclischer Doppelbindung^[7] –, läßt sich das Sechsringderivat **8a** einfach durch Behandlung mit Cramerschem Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (**9**)^[10] in das 1,3-Diboracyclohexen **10** umwandeln. Ähnliche Olefin-Isomerisierungen sind von

uns bereits im Falle der Umwandlung von 3-Borolenen in die entsprechenden 2-Borolene beschrieben worden^[3]. Im Fall der 1,2-Diboracyclopentane **5a, b** verhindert offenbar die Oxidationsempfindlichkeit der B–B-Bindung eine Isomerisierung mit dem Cramerschen Komplex; entsprechende Umsetzungen führen zur Abscheidung von metallischem Rhodium.

Schließlich ermöglichen die Fünfringe **5a, b** auch einen Zugang zu den 1,4-Diboracycloheptenen **11a, b**, indem 2-Butin unter der katalytischen Wirkung von $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$ in die B–B-Bindung eingeschoben wird. Derartige katalysierte Diborierungen haben wir schon mehrfach zur Ring-erweiterung von Diboracarbocyclen mit benachbarten Boratomen verwendet^[11].



Alle neuen Verbindungen sind durch ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR- sowie Massenspektren charakterisiert.

Struktur des Achtringes **2b**

1,5-Bis(diisopropylamino)-3,7-dimethylen-1,5-diboracyclooctan (**2b**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$. Das Molekül besitzt somit kristallographische Zentrosymmetrie (Abb. 1).

Das Achtringerüst weist Sesselform auf: Bedingt durch das kristallographische Symmetriezentrum liegen die Atome C1, C2, C1' und C2' in einer Ebene und bilden die mittlere Fläche des Sessels, während die Atome C1', C3, B und C2 bzw. C1, C3', B' und C2' in der näherungsweise ebenen [maximale Auslenkung 2.8(1) pm für C3 bzw. C3'] Lehne des Sessels liegen. Sesselfläche und Lehnen schließen einen Interplanarwinkel von $61.56(6)^\circ$ ein. Die Atome C1 und B sind trigonal-planar konfiguriert, und die Ebenen C3,B,C2 und C2,C1,C3' stehen mit einem Schnittwinkel von $87.77(8)^\circ$ nahezu orthogonal zueinander.

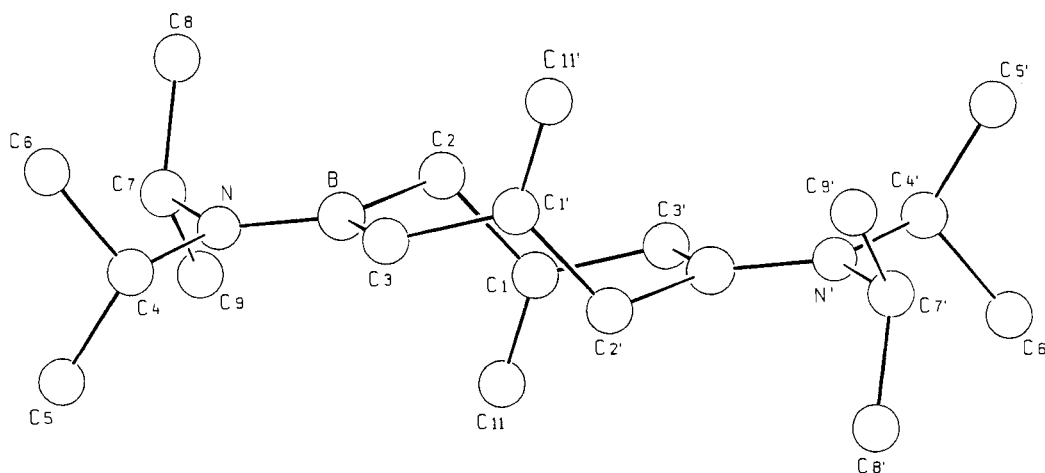


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** mit Atomnumerierung

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **2b**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10^4 pm^2]

Atom	x	y	z	B _{eq}
N	0.2065(1)	0.24143(9)	0.7101(2)	2.91(2)
C1	0.6486(2)	0.0630(1)	0.9782(2)	2.97(3)
C2	0.5045(2)	0.1542(1)	1.0351(2)	3.02(3)
C3	0.2374(2)	0.0259(1)	0.8417(2)	3.19(3)
C4	0.0323(2)	0.2274(1)	0.5351(2)	3.51(3)
C5	0.0221(2)	0.2537(2)	0.2940(3)	4.73(4)
C6	-0.1243(2)	0.3000(2)	0.5984(3)	5.08(4)
C7	0.2480(2)	0.3632(1)	0.7220(2)	3.37(3)
C8	0.2611(2)	0.4259(1)	0.9531(3)	4.71(4)
C9	0.4083(2)	0.3682(1)	0.6471(3)	4.51(3)
C11	0.6723(2)	0.0618(1)	0.7763(3)	4.45(3)
B	0.3128(2)	0.1476(1)	0.8530(2)	2.78(3)

 Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **2b**

N-C4	148.4(1)	C2-B	158.8(2)
N-C7	148.9(1)	C3-B	161.4(1)
N-B	140.8(1)	C4-C5	151.8(2)
C1-C2	152.4(1)	C4-C6	152.5(2)
C1-C3	151.1(1)	C7-C8	152.3(2)
C1-C11	132.3(2)	C7-C9	152.6(2)
C4-N-C7	113.10(8)	C2-C1-C3'	118.09(9)
C4-N-B	121.31(8)	C2-C1-C11	120.8(1)
C7-N-B	125.53(8)	C3'-C1-C11	121.1(1)
N-B-C2	124.03(9)	C1-C2-B	111.36(8)
N-B-C3	119.61(9)	C1'-C3-B	115.39(8)
C2-B-C3	116.33(8)		

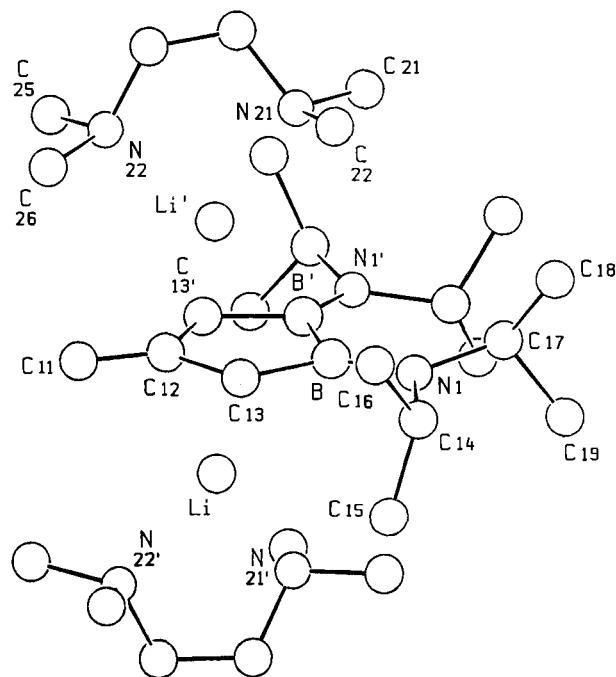
Der B-N-Abstand entspricht mit 140.8(1) pm dem für Aminoborane typischen Wert^[12]. Die Längen der B-C-Bindungen bedürfen einer etwas genaueren Betrachtung. Während B-C2 mit 158.8(2) pm nicht auffällig ist^[13], zeigt B-C3 mit 161.4(1) pm eine signifikante Aufweitung. Eine Durchsicht literaturbekannter Bindungsabstände ergibt, daß B-C(allyl)-Bindungen *generell* gegenüber B-C(alkyl)- und B-C(aryl)-Bindungen leicht verlängert sind^[14]. Bei letzteren findet man gewöhnlich etwa 158(1) pm, während für allylische B-C-Bindungen Abstände von etwa 160(1) pm typisch sind. So gibt es beispielsweise in **5b**^[7] eine Allyldiboran(4)-Teilstruktur, und die entsprechenden B-C-Bindungslängen betragen 161.3(7) bzw. 161.8(7) pm. Der Abstand C1-C11 von 132.3(2) pm ist für eine CH₂=C-Gruppe im Erwartungsbereich. Die Aminoboran-Gruppierung ist näherungsweise planar; der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C2,B,C3 und C4,N,C7 ist 6.8(7)°.

2b zeigt ein temperaturabhängiges ¹³C-NMR-Spektrum. Während oberhalb von Raumtemperatur effektive D_{2h}-Symmetrie vorliegt, ergibt sich bei -40°C und bis mindestens -80°C aus der Anzahl der Signale effektive C_{2v}-Symmetrie. Aus dieser Beobachtung folgt, daß die konformative Beweglichkeit des Ringgerüsts zumindest bis -80°C nicht eingefroren wird. Als dynamischen Prozeß nehmen wir eine gekoppelte Rotation der beiden Isopropyl-Gruppen eines Diisopropylamino-Restes um die C-N-Bindungen an, bei dem sich die beiden Alkyl-Gruppen wie Zahnräder in einem Getriebe bewegen („Gear-mesh“-Mechanismus^[15]). Die nach Standardmethoden bestimmte Aktivierungsenthalpie ergibt sich zu $\Delta G^\ddagger = 55 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist damit um

12–14 kJ · mol⁻¹ höher als die für andere (Diisopropylamino)borane^[16] beobachtete Rotationsbarriere. Diese Erhöhung führen wir auf eine zusätzliche transannuläre Wechselwirkung zwischen den beiden Diisopropylamino-Gruppen zurück, bei der den Exo-Methylen-Gruppen (C11 und C11') die Rolle des Vermittlers zuzuschreiben sein dürfte. Vergleicht man schließlich die Befunde der Kristallstrukturanalyse mit denen der NMR-Experimente, insbesondere bezüglich der Stellung der Diisopropylamino-Gruppen, so zeigt sich, daß die Konformation der Moleküle von **2b** im Kristall nicht dem (im Detail nicht bekannten) Grundzustand des Moleküls in Lösung entspricht.

Struktur der Dilithium-Verbindung [Li(TMEDA)]₂ · **6**

[Li(TMEDA)]₂ · **6** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe P₄2₁2 (Nr. 92) mit Z = 4. Das Molekül besitzt kristallographische C₂-Symmetrie und zeigt eine Tripeldeckstruktur mit einem bifacial von Li(TMEDA)-Gruppen koordinierten Diboratafulven-Liganden (Abb. 2). Die C₂-Achse verläuft durch die Atome C11 und C12.


 Abb. 2. Molekülstruktur von [Li(TMEDA)]₂ · **6** mit Atomnummerierung

Das C₄B₂-Ringgerüst des Liganden ist nahezu perfekt eben (maximale Auslenkung 2.0 pm für das B-Atom); dagegen liegt im neutralen **5b** eine Twistkonformation mit einem Diederwinkel N1-B-B'-N1' von 56.0°^[7] vor, die die Abstoßung der beiden benachbarten Diisopropylamino-Gruppen vermindert. Der Abstand zwischen C11 und C12 entspricht mit 134.1(3) pm einer normalen C-C-Doppelbindung. Der Abstand B-C13 ist mit 149.5(5) pm gegenüber der entsprechenden Bindung im neutralen Fünfring **5b** um 12 pm erheblich verkürzt und liegt zwischen den für B-C-Einfach-^[13] und Doppelbindungen^[17] typischerweise

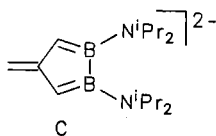
Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \cdot 6$. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben $[10^4 \text{ pm}^2]$

Atom	x	y	z	B_{eq}
N1	0.5441(3)	0.5315(3)	0.0799(1)	5.18(9)
N21	0.2434(3)	0.6739(3)	0.0230(2)	6.7(1)
N22	0.0922(3)	0.4997(4)	0.0013(2)	8.9(1)
C11	0.2661(4)	0.266	0.000	8.4(2)
C12	0.3441(4)	0.344	0.000	4.8(1)
C13	0.4026(4)	0.3849(4)	0.0488(2)	4.7(1)
C14	0.5447(4)	0.4961(4)	0.1381(2)	7.2(2)
C15	0.5946(5)	0.3841(5)	0.1456(2)	11.3(2)
C16	0.4345(5)	0.5151(5)	0.1669(2)	9.1(2)
C17	0.6099(4)	0.6307(4)	0.0691(2)	6.9(1)
C18	0.5795(5)	0.7304(5)	0.1055(2)	10.2(2)
C19	0.7318(5)	0.6088(6)	0.0738(2)	11.4(2)
C21	0.3163(5)	0.7441(5)	-0.0059(3)	12.9(2)
C22	0.2546(6)	0.6930(6)	0.0803(2)	13.2(3)
C23	0.1334(5)	0.6961(5)	0.0045(4)	13.4(3)
C24	0.0551(5)	0.6119(6)	0.0135(3)	13.2(3)
C25	0.0674(6)	0.4643(7)	-0.0545(2)	14.0(3)
C26	0.0398(6)	0.4232(6)	0.0401(3)	14.5(3)
B	0.4837(4)	0.4741(4)	0.0367(2)	4.0(1)
Li	0.5043(7)	0.2722(7)	-0.0090(3)	6.0(2)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$ von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \cdot 6$

N1-C14	148.4(4)	Li-C13	232.4(7)
N1-C17	147.2(4)	C11-C12	134.1(3)
N1-B	146.4(4)	C13-B	149.5(5)
B-B'	179.9(7)	C12-C13	147.4(3)
Li-C12	214.7(7)	Li-B	270.9
<hr/>			
C14-N1-C17	114.1(3)	C13-B-B'	101.6(2)
C14-N1-B	123.7(3)	C11-C12-C13	125.4(2)
C17-N1-B	122.2(3)	C13-C12-C13'	109.2(3)
N1-B-C13	122.3(3)	C12-C13-B	113.7(3)
N1-B-B'	136.1(2)		

gefundenen Werten. Im Einklang mit dem Mehrfachbindungsanteil der Bindung zwischen B und C13 ist der Doppelbindungscharakter der B-N1-Bindung abgeschwächt. Im Vergleich zu **5b** tritt eine Verlängerung um 7 pm auf 146.4 pm auf, die auch noch bezüglich der für Aminoborane typischen B-N-Bindungslänge von 141 pm^[12] erheblich ist. Die B-B-Bindung ist mit 179.9(7) pm gegenüber **5b** um 7 pm deutlich aufgeweitet. Das bedeutet insgesamt, daß die mesomere Grenzformel **C** eines Diboratafulven-Ions zur Bindung in **6** mit sehr erheblichem Gewicht beiträgt.

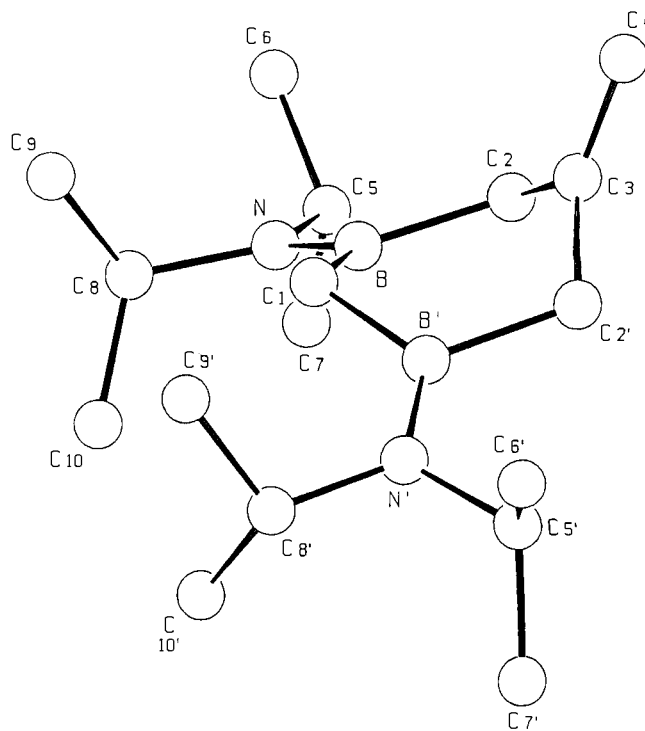


Die Bindungsabstände in **6** dürften nicht ausschließlich durch elektronische Faktoren bestimmt werden. Die sterische Wechselwirkung der in eine Ebene gezwungene Diisopropylamino-Gruppen dürfte ebenfalls zur Aufweitung der B-B- und B-N-Bindungen beitragen, kann aber wohl kaum mit der auffälligen Verkürzung der Bindung B-C13 in Zusammenhang gebracht werden.

Struktur des Sechsrings **8b**

8b kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit $Z = 2$. Das Molekül besitzt kristallographische Spie-

gelsymmetrie, wobei die Spiegelebene durch C1, C3 und C4 verläuft. Das Sechsringerüst weist Bootkonformation auf mit C1 und C3 an Bug- und Heckposition (Abb. 3). Die Faltung des Ringes längs der Linie B,B' ist allerdings weniger ausgeprägt als längs der Linie C2,C2'. Die Ebene

Abb. 3. Molekülstruktur von **8b** mit AtomnumerierungTab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **8b**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben $[10^4 \text{ pm}^2]$

Atom	x	y	z	B_{eq}
N	0.2582(3)	0.13075(9)	0.1673(3)	3.15(4)
C1	0.3441(6)	0.250	0.1022(5)	3.22(7)
C2	0.5780(5)	0.1907(1)	0.4099(4)	3.77(6)
C3	0.7154(6)	0.250	0.4270(5)	3.32(8)
C4	0.9338(7)	0.250	0.4420(7)	4.6(1)
C5	0.3021(5)	0.0747(1)	0.2880(4)	3.68(6)
C6	0.4174(6)	0.0220(1)	0.2184(5)	5.17(8)
C7	0.0944(6)	0.0513(2)	0.3310(5)	5.40(8)
C8	0.0839(5)	0.1186(1)	-0.0108(4)	3.99(6)
C9	0.1774(7)	0.1263(2)	-0.1673(4)	5.49(9)
C10	-0.1337(6)	0.1549(2)	-0.0341(6)	5.92(9)
B	0.3766(4)	0.1873(1)	0.2198(4)	3.01(6)

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$ von **8b**

C1-B	158.8(3)	C2-B	161.3(4)
C2-C3	150.0(3)	C3-C4	133.0(5)
N-B	139.6(3)		
N-C5	148.3(3)	N-C8	149.0(3)
C5-C6	151.5(4)	C8-C9	151.7(5)
C5-C7	151.9(4)	C8-C10	151.8(5)
<hr/>			
B-C1-B'	113.3(3)	N-B-C1	125.9(3)
C1-B-C2	114.4(2)	N-B-C2	119.6(2)
C3-C2-B	112.1(2)	C5-N-B	121.6(2)
C2-C3-C2'	113.4(3)	C8-N-B	125.6(2)
C2-C3-C4	123.2(2)	C5-N-C8	112.8(2)

B,C1,B' schneidet sich mit der Grundfläche C2,B,B',C2' unter $35.0(3)^\circ$, während der Winkel zwischen C2,C3,C2' und der Grundfläche $51.9(3)^\circ$ beträgt. Die Diisopropylamino-Gruppen liegen auf der konvexen Seite des Ringes.

Die B—C-Abstände in **8b** bestätigen den schon bei **2b** beschriebenen Trend, daß B—C(Allyl)-Bindungen länger sind als B—C(Alkyl)-Bindungen. So ist B—C2 mit 161.3(4) pm gegenüber B—C3 mit 158.8(3) pm deutlich verlängert. Die B—N-Bindung ist mit 139.6(3) pm nicht gravierend verkürzt^[12]. Wegen des sterischen Anspruchs der Diisopropylamino-Gruppen ist der Winkel C1—B—N mit $125.9(3)^\circ$ deutlich größer als C2—B—N mit $119.6(2)^\circ$. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen diesen Winkeln jedoch kleiner als im Fünfring **5b**, wo die entsprechenden Winkel 136.0 und 122.3° betragen. Die als „spacer“ wirkende CH₂-Gruppe zwischen den B-Atomen von **8b** vermindert die abstoßende sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Diisopropylamino-Gruppen. Aus dem gleichen Grund ist auch die Abweichung der Aminoboran-Gruppierung von der Planarität beim Sechsring **8b** deutlich geringer als beim Fünfring **5b**. Der Winkel zwischen den Ebenen C1,B',C2' und C5',N',C8' beträgt $5.7(6)^\circ$, während die entsprechenden Winkel in **5b** bei 14.2 und 9.4° liegen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt **8b** bei 50°C effektive C_{2v}-Symmetrie. Beim Abkühlen auf -80°C wird allerdings nicht ein einziges Konformer ausgefroren, sondern es liegen zwei Isomere nebeneinander im Verhältnis von ca. 54:46 vor, die bei dieser Temperatur in einem bezüglich der NMR-Zeitskala langsamen Gleichgewicht stehen. Nach der Anzahl der Signale besitzt das eine Konformer effektive C_{2v}-, das andere dagegen effektive C_s-Symmetrie; wie bei **2b** wird die Symmetrie allein durch die Stellung der Isopropyl-Gruppen festgelegt, während das Ringgerüst konformativ flexibel ist und auf der NMR-Zeitskala rasch durchschwingt. In Abb. 4 sind anhand der verschiedenen Stellungen der Isopropyl-Gruppen die Symmetrien der beiden Tieftemperaturkonformer angedeutet.

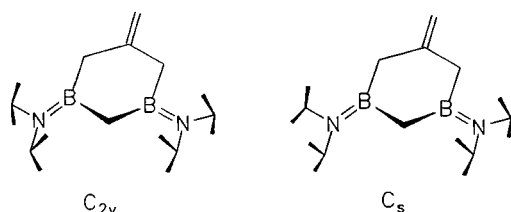


Abb. 4. Schematische Aufstellung von Diisopropylamino-Gruppen in den Konformeren von **8b**

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit absoluten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. — Kieselsäure (Merck) wurde bei 300°C ausgeheizt, i. Vak. abgekühlt und unter Stickstoff aufbewahrt. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm, N-Super O) wurde bei 300°C i. Vak. ausgeheizt und unter Stickstoff mit 7% sauerstofffreiem Wasser desaktiviert. — NMR: WP-80 PFT (¹H, 80 MHz), Bruker; JNM-PS 100 (¹³B, 32.08 MHz), Jeol; WH-270 PFT (¹³C, 67.88 MHz), Bruker; in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung. — MS: Va-

rian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV). — Kristallstrukturanalysen: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 70.93$ pm, Graphitmonochromator), Meßtemperatur 293 K.

1,5-Bis(diisopropylamino)-3,7-dimethylen-1,5-diboracyclooctan (2b): Darstellung nach Lit.^[6] — ¹³C-NMR (CDCl₃, 223 K): $\delta = 152.0$ und 150.3 (s, C=CH₂), 109.7 und 105.1 (t, 153, CH₂=), 36.1 und 31.2 (t, 115 bzw. 116, 2 · 2 BCH₂); iPr₂N: 49.2 und 44.5 (d, 136 bzw. 130, 2 · 2 NCH), 24.5 und 21.2 (q, 125, 2 · 4 Me); bei 303 K: 150.9 (s, 2 C=CH₂), 107.6 (t, 153, 2 CH₂=), 33.8 (t br, J nicht ausgewertet, 4 BCH₂); iPr₂N: 47.1 (d, 133, 4 NCH), 23.1 (q, 125, 8 Me). Tieftemperaturreihe: $T_c = 278$ K, $\Delta\nu(\text{C}=\text{CH}_2) = 113$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 55 \pm 2$ kJ · mol⁻¹; $T_c = 293$ K, $\Delta\nu(\text{CH}_2=) = 304$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 56 \pm 2$ kJ · mol⁻¹; $T_c = 293$ K, $\Delta\nu(\text{BCH}_2) = 335$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 55 \pm 2$ kJ · mol⁻¹; $T_c = 293$ K, $\Delta\nu(\text{NCH}) = 318$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 56 \pm 2$ kJ · mol⁻¹; $T_c = 287$ K, $\Delta\nu(\text{Me}) = 225$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 55 \pm 2$ kJ · mol⁻¹.

1,3-Bis(diethylamino)-5-methylen-1,3-diboracyclohexan (8a): Zu einer Mischung aus 3.30 g (11.6 mmol) Cp₂TiClCH₂AlMe₂ (**7**)^[8] und 3.05 g (10.5 mmol) **4a**^[7] in 50 ml Toluol gibt man bei -10°C tropfenweise 0.90 g (11.4 mmol) Pyridin. Man läßt auftauen, rührt zunächst 1 h bei Raumtemp. und dann 2 h bei 80°C . Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. auf ein Volumen von ca. 15 ml eingengt. Man gibt 30 ml Pentan zu und rührt das Zweiphasengemisch kräftig. Die Pentanphase wird abgenommen und die Pentanextraktion noch dreimal wiederholt. Die vereinigten Pentanphasen werden auf -30°C gekühlt und bei dieser Temperatur 20 min mit ca. 30 g Al₂O₃ (7% H₂O) gerührt. Man filtriert über Kieselgur, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., kondensiert den Rückstand in eine auf -78°C gekühlte Vorlage und erhält so 1.30 g (53%) **8a** als farblose Flüssigkeit, Sdp. = $80-85^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar. — MS (70 eV): m/z ($I_{\text{rel}}\%$) 234 (33) [M^+], 219 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.42$ (s, CH₂=), 1.74 (s, 2 BCH₂C), 0.49 (s, BCH₂B); Et₂N: 3.09 und 3.01 (q, 7.5 bzw. 7.4, 2 · 2 NCH₂), 1.03 (t, 7.2, 4 Me). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 223 K): $\delta = 154.8$ (s, C=CH₂), 103.1 (t, 152, CH₂=), 30.4 (t, 112, 2 BCH₂), 12.7 (t, 110, BCH₂B); Et₂N: 42.3 und 42.2 (t, 134, 2 · 2 NCH₂), 16.1 und 15.5 (q, 125, 2 · 2 Me). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 46$.

1,3-Bis(diisopropylamino)-5-methylen-1,3-diboracyclohexan (8b): Darstellung wie bei **8a** aus 5.70 g (20.0 mmol) Cp₂TiClCH₂AlMe₂ (**7**)^[8], 6.57 g (19.0 mmol) **4b**^[7] und 1.58 g (20.0 mmol) Pyridin. Man rührt 12 h bei 90°C . Aus dem bei $120^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar erhaltenen Kondensat scheiden sich bei -30°C innerhalb von 3 d 2.20 g (40%) **8b** in farblosen Kristallen ab, Schmp. $67-68^\circ\text{C}$. — MS (70 eV): m/z ($I_{\text{rel}}\%$) 290 (72) [M^+], 276 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.40$ (m, ⁴J = 1.0 Hz, CH₂=), 1.82 (s br, 2 BCH₂C), 0.70 (s, BCH₂B); iPr₂N: 3.68 und 3.59 (sept, 6.9, 2 · 2 NCH), 1.17 und 1.13 (d, 6.9, 2 · 4 Me). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 323 K): $\delta = 154.4$ (s, C=CH₂), 103.0 (t, 155, CH₂=), 33.3 (t, 111, BCH₂C); iPr₂N: 47.2 und 46.6 (d, 134 bzw. 130, 2 · 2 NCH), 23.8 und 23.1 (q, 117, 2 · 4 Me), bei 243 K zusätzlich: 18.2 (t, 111, BCH₂B). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 193 K, ohne Kopplungskonstanten): für Isomer mit effektiver C_{2v}-Symmetrie $\delta = 154.8$ (s, C=CH₂), 101.9 (t, CH₂=), 32.5 (t, 2 BCH₂C), 17.9 (t, BCH₂B), 48.6 und 44.1 (d, 2 · 2 NCH), 24.2 und 21.2 (q, 2 · 4 Me); für Isomer mit effektiver C_s-Symmetrie $\delta = 155.0$ (s, C=CH₂), 102.2 (t, CH₂=), 31.9 und 31.8 (t, 2 BCH₂C), 17.7 (t, BCH₂B), 49.3, 48.5 und 43.4 [d, 4 (1:1:2) NCH], 23.9, 23.5 und 20.8 [q, 4 · 2 (1:1:1:2) Me]. — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 46$.

1,3-Bis(diethylamino)-5-methyl-1,3-dibora-4-cyclohexen (10): Zu 2.5 g (10.7 mmol) **8a** gibt man 40 mg (0.10 mmol) Cramerschen Komplex^[10] und rührt 24 h bei 60°C . Dann kondensiert man in

eine auf -78°C gekühlte Vorlage und erhält 2.2 g (88%) **10** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV): m/z (I_{rel} %) 234 (75) [M^+], 219 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 5.67 (q, $^4J \approx 1$ Hz, CH=), 1.91 (d, $^4J \approx 1$ Hz, MeC=), 1.58 (s br, BCH_2C), 0.43 (s, BCH_2B); Et_2N : 3.12 und 3.03 [q, 7.1, 4 (3:1) NCH_2], 1.05, 1.03, 1.02 und 1.00 (t, 7.1, 4 · 1 Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 233 K): δ = 160.0 (s, $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$), 124.9 (d, 131, CH=), 30.6 (q, 125, MeC=), 26.1 (t, 112, BCH_2C), 9.8 (t, 105, BCH_2B); Et_2N : 42.8, 42.7 und 42.5 [t, 134, 4 (2:1:1) NCH_2], 16.5, 16.1 und 15.8 [q, 125, 4 (1:2:1) Me]. — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): δ = 46.

1,4-Bis(diethylamino)-2,3-dimethyl-6-methylen-1,4-dibora-2-cyclohepten (11a): Zu 5.0 g (23 mmol) **5a**^[7] in 30 ml Hexan und 3 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0°C 1.9 g (35 mmol) 2-Butin und 3 Tropfen $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$. Man rührt bei Raumtemp., bis sich $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch kein **5a** mehr nachweisen läßt (3 d). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 80°C Badtemp./ 10^{-6} bar überkondensiert. Man erhält 4.42 g (71%) **11a** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV): m/z (I_{rel} %) 274 (95) [M^+], 259 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 245 (95) [$\text{M}^+ - \text{Et}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 4.32 (s, $\text{CH}_2=\text{C}$), 1.72 (s, 2 BCH_2), 1.65 (s, 2 MeC=); Et_2N : 2.99 und 2.97 (q, 7.1, 2 · 2 NCH_2), 1.02 (t, 7.1, 4 Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 223 K): δ = 154.7 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 143.1 (s, 2 MeC=), 104.6 (t, 153, $\text{CH}_2=\text{C}$), 30.8 (t, 118, 2 BCH_2), 16.8 (q, 124, 2 MeC=); Et_2N : 43.0 und 40.2 (t, 135 bzw. 134, 2 · 2 NCH_2), 15.4 und 15.2 (q, 125, 2 · 2 Me). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): δ = 43.

1,4-Bis(diisopropylamino)-2,3-dimethyl-6-methylen-1,4-dibora-2-cyclohepten (11b): Zu 1.71 g (6.2 mmol) **5b**^[7] in 20 ml Hexan und 5 ml CH_2Cl_2 gibt man 0.5 g (9 mmol) 2-Butin und 5 Tropfen $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ und erwärmt dann den verschlossenen Kolben 48 h auf 50°C . Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation des Rückstands aus wenig Pentan ergibt 0.53 g (26%) **11b** als farblose Kristalle, Schmp. $113-114^{\circ}\text{C}$. — MS (70 eV): m/z (I_{rel} %) 330 (78) [M^+], 315 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 287 (41) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$], 230 (31) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}_2\text{N}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 4.28 (s, $\text{CH}_2=\text{C}$), 1.89 (s, 2 BCH_2), 1.62 (s, 2 MeC=); $i\text{Pr}_2\text{N}$: 3.73 und 3.26 (sept, 6.7 bzw. 7.0, 2 · 2 NCH), 1.24 und 1.07 (d, 7.0 bzw. 6.7, 2 · 2 Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 223 K): δ = 155.3 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 142.1 (s, 2 MeC=), 104.7 (t, 152, $\text{CH}_2=\text{C}$), 32.6 (t, 116, 2 BCH_2), 16.4 (q, 124, 2 MeC=); $i\text{Pr}_2\text{N}$: 52.0 und 43.7 (d, 137 bzw. 130, 2 · 2 NCH), 21.7 und 22.2 (q, 125, 2 · 1 Me), 24.1 und 24.2 (q, 124, 2 · 1 Me). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): δ = 44.

Strukturbestimmung von 2b: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$, Molmasse 330.2 g mol^{-1} , triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), a = 806.8(5), b = 1149.0(3), c = 618.1(2) pm, α = 94.98(2), β = 109.70(3), γ = 79.12(3) $^{\circ}$; V = 0.5296(7) nm^3 ; Z = 1; $d_{\text{ber.}}$ = 1.035 g cm^{-3} ; μ = 0.5428 cm^{-1} . Kristallgröße $0.5 \times 0.7 \times 0.8$ mm^3 ; im ω -Scan-Modus wurden 2812 Reflexe mit $2 < \theta < 30^{\circ}$ vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden^[18]. Die Verfeinerung konvergierte für 190 Parameter bei 1820 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ bei $R = 0.047$, $R_w = 0.059$ [$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$]. Dabei wurde eine Korrektur auf Sekundärextinktion vorgenommen; aus der Differenz-Fourier-Synthese lokalisierte Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Maximale Restelektronendichte 0.25 · 10^{-6} e pm^{-3} ^[19].

Strukturbestimmung von [Li(TMEDA)]₂ · 6: $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Li}_2\text{N}_6$, Molmasse 520.4 g mol^{-1} , tetragonal, Raumgruppe $\text{P}4_12_1$ (Nr. 92), a = 1216.0(4), c = 2442.6(8) pm; V = 3.6118(2) nm^3 ; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 0.957 g cm^{-3} ; μ = 0.516 cm^{-1} . Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm^3 ; im ω -Scan-Modus wurden 5830 Reflexe mit $3 < \theta < 30^{\circ}$ vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden^[18]. Die Verfeinerung konvergierte für 174 Parameter bei 1289 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $I > 1.5\sigma(I)$ bei $R = 0.115$, $R_w = 0.063$ [$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$]. Dabei wurde eine Korrektur auf Sekundärextink-

tion vorgenommen, und aus der Differenz-Fourier-Synthese lokalisierte Wasserstoffatome wurden in idealisierter Standardgeometrie in der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt. Maximale Restelektronendichte $0.3 \cdot 10^{-6}$ e pm^{-3} ^[19].

Strukturbestimmung von 8b: $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2$, Molmasse 290.1 g mol^{-1} , monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}$ (Nr. 11), a = 623.5(6), b = 2114(1), c = 779.0(5) pm, β = 108.41(6) $^{\circ}$; V = 0.974(2) nm^3 ; Z = 2; $d_{\text{ber.}}$ = 0.9891 g cm^{-3} ; μ = 0.5194 cm^{-1} . Kristallgröße $0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5$ mm^3 ; im ω -Scan-Modus wurden 8780 Reflexe mit $3 < \theta < 30^{\circ}$ vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden^[18]. Die Verfeinerung konvergierte für 175 Parameter bei 1353 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $I > 2.5\sigma(I)$ bei $R = 0.079$, $R_w = 0.081$ [$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$]. Dabei wurde eine Korrektur auf Sekundärextinktion vorgenommen und aus der Differenz-Fourier-Synthese lokalisierte Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Maximale Restelektronendichte $0.15 \cdot 10^{-6}$ e pm^{-3} ^[19].

CAS-Registry-Nummern

1: 53721-69-0 / **2b:** 132999-51-0 / **4a:** 128270-28-0 / **4b:** 128270-29-1 / **5a:** 128270-30-4 / **5b:** 128270-31-5 / $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \cdot 6$: 128270-37-1 / **7:** 67719-69-1 / **8a:** 136434-38-3 / **8b:** 136409-25-1 / **10:** 136434-39-4 / **11a:** 136409-26-2 / **11b:** 136409-27-3 / MeC \equiv CMe: 503-17-3

^[1] ^[1a] C. Ganter, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1991. — ^[1b] Röntgenstrukturanalysen: U. Englert.

^[2] J. D. Odom in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 1, S. 253 und 272, Pergamon Press, Oxford, 1982; T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, 1975.

^[3] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420.

^[4] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642.

^[5] ^[5a] A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Magat, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2224; A. A. Morton, M. L. Brown, *ibid.* **1947**, *69*, 160; A. A. Morton, F. D. Marsh, R. D. Coombs, A. L. Lyons, S. E. Penner, H. E. Ramsden, V. B. Baker, E. L. Little, R. L. Letsinger, *ibid.* **1950**, *72*, 3785. — ^[5b] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 275.

^[6] G. E. Herberich, U. Eigendorf, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C17.

^[7] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 912.

^[8] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.

^[9] Die beiden bisher bekannten Synthesen sind: ^[9a] G. E. Herberich, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C16. — ^[9b] G. Knörzer, H. Seyffert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 985.

^[10] R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14.

^[11] ^[11a] G. E. Herberich, M. Hostalek, N. Klaff, E. Raabe, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 45. — ^[11b] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 49.

^[12] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.

^[13] Vgl. 157.8(1) pm in BMe_3 ; L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3076; 158.0(4) pm (Mittel) in BPh_3 ; F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 157; 159.0(2) pm in 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan; H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 608; 158.3 pm (Mittel) in 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan; H. Hess, *Acta Cryst., Sect. B*, **1969**, *25*, 2334.

^[14] Vgl. dazu etwa Lit.^[9b] sowie: ^[14a] W. Maringgele, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 489. — ^[14b] D. Bromm, D. Stalke, A. Heine, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 1.

^[15] U. Berg, T. Liljefors, C. Roussel, J. Sandström, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 80.

^[16] G. E. Herberich, M. Negele, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 25.

^[17] Vgl. 144.4(8) pm in $\text{Me}_2\text{BCH}_2^-$; M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541; 136.1 pm in $t\text{BuBC}(\text{SiMe}_3)_2$; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057.

^[18] B. A. Frenz (1978). *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP — a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1, **1984** und VAXSDP, Version 2.2, **1985**

^[19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 727, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[272/91]