

(NCCH_3), 24.85 (NCCH_3), 37 (breit; CB), 49.47 (NCCH_3); MS: m/z 392 (M^+ , 93%), 319 ($(M - \text{SiMe}_3)^+$, 47%).

2b: a) 392 mg (1 mmol) **1b** werden mit 74 mg (0.2 mmol) NaK in 10 mL THF gerührt. Nach 15 h wird filtriert, THF entfernt und der Rückstand mit Petrolether (PE) gewaschen. Weißes Dikaliumsalz von **2b** wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 16%. b) 4.62 g (10 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{BClNPr}_2)_2$ werden mit 1.48 g (4.4 mmol) NaK in THF umgesetzt. Nach 15–25 h wird filtriert, THF entfernt, der Rückstand mit PE gewaschen und getrocknet. Ausbeute 65–80%. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.26$ (s, 18 H; SiCH_3), 1.33 (d, 24 H; NCCH_3), 3.11 (sept, 4 H, $^3J(\text{HH}) = 6.5$ Hz; NCH); $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta \approx 12$ (Halbhöhenbreite ca. 1200 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.08$ (q; SiCH_3), 46.9 (breit; CB), 25.39 (q; NCCH_3), 67.88 (d; NCCH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -20.6$.

3b: 392 mg (1 mmol) **1b** werden mit 112 mg Pd/Aktivkohle in PE unter H_2 -Atmosphäre 2 d gerhürt. Nach Filtration wird **3b** bei $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr sublimiert. $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.10$ (s, 18 H; SiCH_3), 0.69 (s, 2 H; BCH_3), 1.13 (d, 12 H; NCCH_3), 1.14 (d, 12 H; NCCH_3), 3.58 (sept, 4 H; NCH); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43.5$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.93$ (SiCH_3), 23.46 (NCCH_3), 23.88 (NCCH_3), 26 (breit; CB), 47.94 (NCCH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.5$.

3b mit Me statt H: Zu 1.6 g (2.6 mmol) **2b** in THF werden bei -80°C 740 mg (5.2 mmol) MeI gegeben. Dabei fällt sofort KI aus. Durch Sublimation bei $125\text{--}130^\circ\text{C}/0.01$ Torr erhält man farblose Kristalle. $\text{Fp} = 118^\circ\text{C}$, Ausbeute: 494 mg (1.17 mmol, 45%). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.42$ (s, 18 H; SiCH_3), 1.22 (s, 6 H; BCH_3), 1.37 (d, 24 H, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz; NCCH_3), 4.18 (sept, 4 H; NCH); $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 48.7$; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.3$ (s; SiCH_3), 19.4 (s; BCH_3), 26.3 (s; NCCH_3), 26.5 (s; NCCH_3), 49.9 (s; NCCH_3), 50.3 (s; NCCH_3); MS: m/z 422 (M^+ , 19%), 407 ($(M - \text{Me})^+$, 28%).

4b: 307 mg (0.5 mmol) **2b** in 30 mL THF werden bei -90°C mit 494 mg (1 mmol) Ph_3PAuCl in 10 mL THF versetzt. Die orange Reaktionslösung färbt sich ab -65°C dunkelrot. Bei Raumtemperatur wird THF entfernt, der Rückstand mit PE aufgenommen, filtriert, und das eingeeigte Filtrat mit Toluol/Pentan versetzt. Beim Abkühlen fallen braune und wenig gelbe Kristalle an. Ausbeute: 230 mg **4b** (35%); $\text{Fp} = 154^\circ\text{C}$ (Zers.). (Die Konstitution der gelben Kristalle ist unbekannt.) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.46$ (s, 9 H; SiCH_3), 0.49 (s, 9 H; SiCH_3), 1.26, 1.28, 1.52, 1.87 (d, je 6 H, $^3J(\text{HH}) = 6.5$ Hz; NCCH_3), 3.59 (sept, 2 H; NCH), 4.27 (sept, 2 H; NCH); $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 45.9$; $^{29}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 37.8, 41.2$.

Eingegangen am 2. September,
ergänzte Fassung am 25. September 1986 [Z 1918]

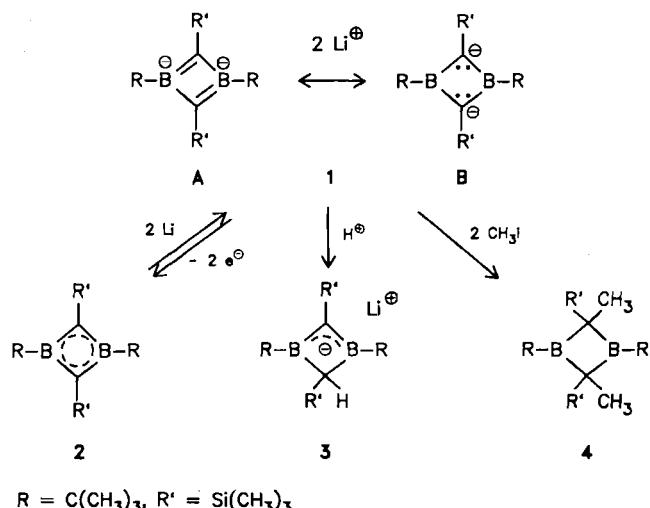
- [1] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 826.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.
- [3] M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
- [4] G. Schmidt, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 12.
- [5] a) **3b:** monoklin, $P2_1/a$, $a = 16.970(3)$, $b = 9.169(2)$, $c = 19.664(4)$ Å, $\beta = 115.58(2)^\circ$, $V = 2759.8$ Å 3 , $Z = 4$. 2519 unabhängige Reflexe beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; Zweiwellenverfahren, Mo $K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, Verfeinerung Si,N,C,B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen, $R = 0.076$, $R_w = 0.063$ ($w = \sigma(F)^{-2}$). Siehe auch [9]. b) **1b:** monoklin, $C2/c$, $a = 18.409(3)$, $b = 9.287(2)$, $c = 17.101(3)$ Å, $\beta = 105.53(2)^\circ$, $V = 2817.0$ Å 3 , $Z = 4$. 1943 unabhängige Reflexe beobachtet mit $I \geq \sigma(I)$; Zweiwellenverfahren, Mo $K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, Verfeinerung Si,N,C,B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen, $R = 0.065$, $R_w = 0.059$. Siehe auch [9].
- [6] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Popie, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.
- [7] **4b:** rhombisch, $P\bar{c}2_1n$, $a = 15.181(2)$, $b = 16.497(2)$, $c = 23.115(2)$ Å, $V = 5789$ Å 3 , $Z = 4$. 4151 unabhängige Reflexe beobachtet mit $I \geq \sigma(I)$; Zweiwellenverfahren, Mo $K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, Verfeinerung Au, P, Si anisotrop, N, C, B isotrop, Phenylringe als starre Gruppen, H-Atome in berechneten Lagen (bzw. für Methyl-H als starre Gruppen), $R = 0.050$, $R_w = 0.040$. Siehe auch [9].
- [8] J. Vincente, M. T. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernandez-Baeza, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, P. Espinet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1163; E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 269.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52130, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ein 1,3-Diboratacyclobutadien und sein Dimer, eine Sandwichverbindung mit Li₄-Schicht**

Von Günter Schmidt, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Wilhelm Paul Neumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Das 1,3-Diboratacyclobutadien (1,3-Diboretandiid) **1** entsteht neben ca. 5% Produkten unbekannter Struktur bei der Reduktion des 1,3-Dihydro-1,3-diborets **2^[1]** mit Lithiumaluminid in Toluol; es wird als Lithiumsalz nach einmaligem Umkristallisieren in Form gelber Kristalle rein erhalten. Durch $[\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ wird **1** zu **2** reoxidiert, von Bis(trimethylsilyl)amin in Ethern rasch, von Ethern selbst langsam zum 1,3-Diboretanid **3** monoprotoniert. Mit zwei Äquivalenten Methyljodid reagiert **1** einheitlich zum – vermutlich *cis*-konfigurierten – 1,3-Diboretan **4**.



$\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Die Strukturen der Verbindungen **1**, **3** und **4** ergeben sich aus ihren ^1H -, ^{13}C - und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren^[2] sowie ihrer Bildungsweise; die Struktur von **1** folgt auch aus den beschriebenen Reaktionen und einer Röntgen-Strukturanalyse. Die stärkere Abschirmung der B-Atome in **1** ($\delta(^{11}\text{B}) = 42$) verglichen mit **4** ($\delta(^{11}\text{B}) = 81$) beweist eine erhebliche negative π -Ladung an den B-Atomen (1,3-Diboratacyclobutadien-Grenzstruktur **1A**). Die Ring-C-Atome in **1** ($\delta(^{13}\text{C}) = 93.5$) sind gegenüber denen des Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens ($\delta(^{13}\text{C}) = 152.7$)^[4] um 59 ppm zu höherem Feld verschoben, eine Folge der hohen negativen π -Ladung an den C-Atomen (1,3-Diboretandiid-Grenzstruktur **1B**)^[5].

1 kristallisiert als Dimer in einer Struktur^[6], die die strukturelle Vielfalt von Organolithiumverbindungen^[7] um einen neuen Typ erweitert: Eine Schicht von vier Li-Atomen (stärkste Abweichung aus der gemeinsamen Ebene 0.013 Å) verbrückt zwei Vierringe (Abb. 1). Die Abstände der Li-Atome in der Li₄-Schicht sind zum Teil (Li3-Li1 2.33, Li3-Li2 2.47 Å) kürzer als in Li₄-Tetraedern tetramerer Lithiumverbindungen (im Mittel 2.56 Å^[7]). Das dimere **1** ist durch eine Pseudo-C₂-Achse in der Li₄-Ebene durch Li2 und Li3 charakterisiert. Im folgenden sind deshalb Mittelwerte der geometrischen Daten beider Teilmoleküle angegeben. Die Ringe sind ekliptisch angeordnet, wobei

* Prof. Dr. A. Berndt, G. Schmidt, G. Baum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

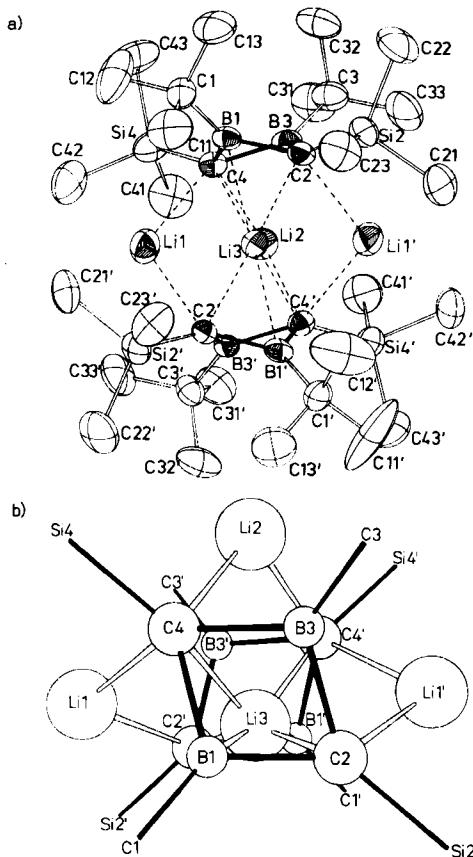


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der Struktur von dimerem **1** im Kristall (ohne H-Atome). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. a) Projektion etwa in Richtung der Pseudo-C₂-Achse. b) Projektion in Richtung der „Sandwich-Achse“. Willkürliche Atomradien, ohne Methylgruppen. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] gemittelt über beide Teilmoleküle: B1-C2 1.562(6), B1-C4 1.599(6), B3-C2 1.557(6), B3-C4 1.591(6), Mittel B-C(Ring) 1.577, B1-C1 1.609(6), C2-Si2 1.832(4), B3-C3 1.619(6), C4-Si4 1.836(4), Li3-Li1 2.33(1), Li3-Li2 2.47(1), Li1-Li2 3.13(1); Li3-B1 2.237(8), Li3-C2 2.099(7), Li3-B3 2.454(8), Li3-C4 2.196(7), Li1-C4 2.346(8), Li1-C2' 2.276(8), Li2-C4 2.254(8); C2-B1-C4 101.3(3), B1-C2-B3 71.5(3), C2-B3-C4 101.9(3), B1-C4-B3 69.7(3) (Mittel B-C-B 70.6, C-B-C 101.6).

sich jeweils ein B- über einem C-Atom befindet; die Verbindungslien C2-C4 und C2'-C4' sind um 77° gegeneinander verdreht. Der Abstand der Vierring-Schwerpunkte beträgt 3.84 Å. Ein Li-Atom (Li3) liegt sandwichartig zwischen den Ringen, ist jedoch – wohl durch die unsymmetrische Umgebung von drei Li-Nachbarn – auf die Li-freie Seite hin verschoben (Winkel an Li3 zu den Ringzentren 155°). Außer den beiden C-Atomen hat deshalb jeweils nur eines der beiden B-Atome im Ring einen kurzen Abstand zum Li-Atom (Li3-C 2.09–2.20, Li3-B1 2.23, aber Li3-B3 2.45 Å) (η^3 -Bindung). Die übrigen drei Li-Atome, die sich in Lücken zwischen den sperrigen Substituenten befinden, verbrücken die Ringe zusätzlich von außen über je zwei C-Atome (Li-C 2.25–2.38 Å). Die Atome Li1 und Li1' haben sehr kurze Abstände zu Methylgruppen (Li1-C21 2.41, Li1-H212 2.19, Li1-H213 2.19 Å), die auf eine Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung wie bei LiB(CH₃)₄ (Li-H 2.12 Å)^[8] hinweisen. Die Ringe selbst sind stark gefaltet: Der Faltungswinkel entlang C2C4 (C···C 2.45 Å) beträgt 132°, so daß sich die B-Atome auf 1.82 Å, wenig mehr als die Länge einer BB-Einfachbindung (1.71–1.75 Å^[9]) nähern. Das von Siebert et al. beschriebene 1,3-Bis(dimethylamino)-2,4-di-*tert*-butyl-1,3-dihydro-1,3-diboret 2'^[10] (2 mit R = N(CH₃)₂ und R' = C(CH₃)₃) ist dagegen entlang der B-B-Diagonalen (2.16 Å) gefaltet, so daß die C-Atome auf 1.81 Å zusammenrücken. Die unterschiedli-

che Faltung von 2' und dimerem **1** spiegelt sich auch in den Bindungswinkeln CBC und BCB wider, die bei dimerem **1** im Mittel 101.6 bzw. 70.6°, bei 2' dagegen 74 bzw. 92° betragen. Die B-C-Bindungen innerhalb der Vierringe sind bei dimerem **1** mit 1.56–1.60 Å deutlich länger als bei 2' (1.50 Å); dies dürfte die Folge starker elektrostatischer Abstoßung in den doppelt geladenen Vierringen^[11] sein. Die Bindungen von den Ringatomen zu den Substituenten sind gegenüber den Teilebenen der Ringe zum Teil erheblich abgewinkelt (C-Si gegen die BCB-Ebene 25.2–34.4°, B-C gegen die CBC-Ebene 8.0–12.7°), so daß sich gegenüberliegende Substituenten ausweichen. Auch die Verdrehung und Faltung der Ringe setzt die sterische Hinderung zwischen den großen Substituenten herab. Das besonders starke Abbiegen der C-Si-Bindungen könnte durch sterische Wechselwirkung mit den äußeren Li-Atomen sowie durch den elektronischen Einfluß der Li-Atome auf die anionischen C-Atome mitbedingt sein^[12]. Insgesamt ergibt sich eine kompakte, nahezu kugelförmige Gestalt des dimeren **1**.

Arbeitsvorschrift

1: 2.27 g (7.4 mmol) **2** werden mit 0.58 g (ca. 80 mmol) Lithiumpulver, das 2% Natrium enthält, in 15 mL Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 h wird überschüssiges Metall über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit je 5 mL Toluol gewaschen und die gelbe Reaktionslösung bis zur Trübung eingeengt. Die nach 15 h bei –30°C ausgefallenen Kristalle werden einmal aus Toluol umkristallisiert. 1.78 g (75%) gelbe Kristalle, die bei 190–195°C unter Zersetzung schmelzen.

Eingegangen am 2. September,
ergänzte Fassung am 18. September 1986 [Z 1919]

- [1] R. Wehrmann, Ch. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 372.
- [2] Spektren von **1** in C₆D₆, von **3** in [D₁₀]Dimethoxyethan, von **4** in CDCl₃: **1**: ¹H-NMR: δ = 1.20 (s, 18 H; iBu), 0.33 (s, 18 H; SiMe₃); ¹³C-NMR: δ = 93.5 (br. s, 2 C; BCB), 34.2 (q, 6 C; iBu), 23.0 (br. s, 2 C; BCMe₃), 6.0 (q, 6 C; SiMe₃); ¹¹B-NMR: δ = 42; ⁷Li-NMR: δ = 0.67. **3**: Ausbeute ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.11 (s, 18 H; iBu), 0.85 (s, 1 H; HCSi), 0.23 (s, 9 H; SiMe₃), 0.04 (s, 9 H; SiMe₃); ¹³C-NMR (–40°C): δ = 129.8 (br. s, 1 C; BCB), 33.2 (q, 6 C; iBu), 31.1 (br. d, 1 C, ¹J(CH) = 114 Hz; BCCH), 23.2 (br. s, 2 C; BCMe₃), 6.1 (q, 3 C; SiMe₃), 4.6 (q, 3 C; SiMe₃); ¹¹B-NMR: δ = 40. **4**: farblose Kristalle, F_p = 143–145°C, Rohausbeute 87%; ¹H-NMR: δ = 1.52 (s, 6 H; CH₃), 1.04 (s, 18 H; iBu), 0.22 (s, 18 H; SiMe₃); ¹³C-NMR: δ = 50.6 (br. s, 2 C; BCB), 27.9 (q, 6 C; iBu), 26.7 (br. s, 2 C; BCMe₃), 17.9 (q, 2 C; CH₃), 4.1 (q, 6 C; SiMe₃); ¹¹B-NMR: δ = 81; NMR-Daten vergleichbarer 1,3-Diborethane siehe [3].
- [3] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 826.
- [4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [5] Rechnungen (3-21G//3-21G) für das unsubstituierte 1,3-Diboretanidid ohne Gegenionen ergaben π-Ladungen von –0.425 an den B- und –0.575 an den C-Atomen. Der größere Ladungsüberschuß am Kohlenstoff ist auf seine höhere Elektronegativität (C: 2.5, B: 2.0) zurückzuführen; P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [6] Raumgruppe *Pccn*, Z = 8 Dimere, *a* = 37.115(4), *b* = 12.268(1), *c* = 18.807(2) Å; 2995 unabhängige Reflexe mit *F* > 3 σ(*F*₀) auf Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit MoK_α-Strahlung bei –65°C gemessen; 397 Parameter, H-Atome mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. *R* = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52 182, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.
- [7] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [8] W. E. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6401.
- [9] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759.
- [10] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 371.
- [11] T. Clark, D. Wilhelm, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3547, zit. Lit.
- [12] Vgl. die Diskussion für ein Dilithiumbenzocyclobutadienid: G. Boche, H. Etzrodt, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* 97 (1985) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 863.