

(NCCH<sub>3</sub>), 24.85 (NCCH<sub>3</sub>), 37 (breit; CB), 49.47 (NCCH<sub>3</sub>); MS: *m/z* 392 (*M*<sup>+</sup>, 93%), 319 (*(M*–SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 47%).

**2b:** a) 392 mg (1 mmol) **1b** werden mit 74 mg (0.2 mmol) NaK<sub>2</sub> in 10 mL THF gerührt. Nach 15 h wird filtriert, THF entfernt und der Rückstand mit Petroether (PE) gewaschen. Weißes Dikaliumsalz von **2b** wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 16%. b) 4.62 g (10 mmol) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C=C(BClNiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> werden mit 1.48 g (4.4 mmol) NaK<sub>2</sub> in THF umgesetzt. Nach 15–25 h wird filtriert, THF entfernt, der Rückstand mit PE gewaschen und getrocknet. Ausbeute 65–80%. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.26 (s, 18 H; SiCH<sub>3</sub>), 1.33 (d, 24 H; NCCH<sub>3</sub>), 3.11 (sept, 4 H, <sup>3</sup>J(HH) = 6.5 Hz; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12 (Halbhöhenbreite ca. 1200 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.08 (q; SiCH<sub>3</sub>), 46.9 (breit; CB), 25.39 (q; NCCH<sub>3</sub>), 67.88 (d; NCCH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –20.6.

**3b:** 392 mg (1 mmol) **1b** werden mit 112 mg Pd/Aktivkohle in PE unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre 2 d gerührt. Nach Filtration wird **3b** bei 100°C/0.01 Torr sublimiert. Fp = 125°C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.10 (s, 18 H; SiCH<sub>3</sub>), 0.69 (s, 2 H; BCH), 1.13 (d, 12 H; NCCH<sub>3</sub>), 1.14 (d, 12 H; NCCH<sub>3</sub>), 3.58 (sept, 4 H, NCH); <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 43.5; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.93 (SiCH<sub>3</sub>), 23.46 (NCCH<sub>3</sub>), 23.88 (NCCH<sub>3</sub>), 26 (breit; CB), 47.94 (NCCH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 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 125–130°C/0.01 Torr erhält man farblose Kristalle. Fp = 118°C, Ausbeute: 494 mg (1.17 mmol, 45%). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.42 (s, 18 H; SiCH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 6 H; BCCH<sub>3</sub>), 1.37 (d, 24 H, <sup>3</sup>J(HH) = 7 Hz; NCCH<sub>3</sub>), 4.18 (sept, 4 H; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 48.7; <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.3 (s; SiCH<sub>3</sub>), 19.4 (s; BCCH<sub>3</sub>), 26.3 (s; NCCH<sub>3</sub>), 26.5 (s; NCCH<sub>3</sub>), 49.9 (s; NCCH<sub>3</sub>), 50.3 (s, NCCH<sub>3</sub>); MS: *m/z* 422 (*M*<sup>+</sup>, 19%), 407 (*(M*–Me)<sup>+</sup>, 28%).

**4b:** 307 mg (0.5 mmol) **2b** in 30 mL THF werden bei –90°C mit 494 mg (1 mmol) Ph<sub>3</sub>PAuCl 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 eingeengte Filtrat mit Toluol/Pentan versetzt. Beim Abkühlen fallen braune und wenig gelbe Kristalle an. Ausbeute: 230 mg **4b** (35%); Fp = 154°C (Zers.). (Die Konstitution der gelben Kristalle ist unbekannt.) <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.46 (s, 9 H; SiCH<sub>3</sub>), 0.49 (s, 9 H; SiCH<sub>3</sub>), 1.26, 1.28, 1.52, 1.87 (d, je 6 H, <sup>3</sup>J(HH) = 6.5 Hz; NCCH<sub>3</sub>), 3.59 (sept, 2 H; NCH), 4.27 (sept, 2 H; NCH); <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 45.9; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 37.8, 41.2.

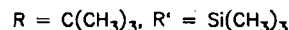
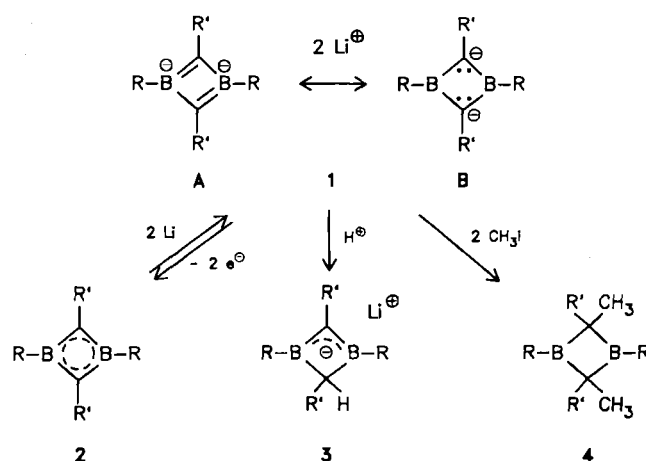
Eingegangen am 2. September,  
ergänzte Fassung am 25. September 1986 [Z 1918]

## Ein 1,3-Diboratacyclobutadien und sein Dimer, eine Sandwichverbindung mit Li<sub>4</sub>-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**<sup>[1]</sup> mit Lithiumpulver in Toluol; es wird als Lithiumsalz nach einmaligem Umkristallisieren in Form gelber Kristalle rein erhalten. Durch [NiCl<sub>2</sub>{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] 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**.



Die Strukturen der Verbindungen **1**, **3** und **4** ergeben sich aus ihren <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>[2]</sup> 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** (δ(<sup>11</sup>B) = 42) verglichen mit **4** (δ(<sup>11</sup>B) = 81) beweist eine erhebliche negative π-Ladung an den B-Atomen (1,3-Diboratacyclobutadien-Grenzstruktur **1A**). Die Ring-C-Atome in **1** (δ(<sup>13</sup>C) = 93.5) sind gegenüber denen des Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens (δ(<sup>13</sup>C) = 152.7)<sup>[4]</sup> um 59 ppm zu höherem Feld verschoben, eine Folge der hohen negativen π-Ladung an den C-Atomen (1,3-Diboretandiid-Grenzstruktur **1B**)<sup>[5]</sup>.

**1** kristallisiert als Dimer in einer Struktur<sup>[6]</sup>, die die strukturelle Vielfalt von Organolithiumverbindungen<sup>[7]</sup> 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 Li<sub>4</sub>-Schicht sind zum Teil (Li3–Li1 2.33, Li3–Li2 2.47 Å) kürzer als in Li<sub>4</sub>-Tetraedern tetramerer Lithiumverbindungen (im Mittel 2.56 Å<sup>[7]</sup>). Das dimere **1** ist durch eine Pseudo-C<sub>2</sub>-Achse in der Li<sub>4</sub>-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.

- [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, *P*2<sub>1</sub>/*a*, *a* = 16.970(3), *b* = 9.169(2), *c* = 19.664(4) Å, β = 115.58(2)°, *V* = 2759.8 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. 2519 unabhängige Reflexe beobachtet mit *I* ≥ 2σ(*I*); Zweikreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, ω-Scan, Verfeinerung Si, N, C, B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen, *R* = 0.076, *R<sub>w</sub>* = 0.063 (*w* = σ(*F*)<sup>–2</sup>). Siehe auch [9]. b) **1b**: monoklin, *C*2/*c*, *a* = 18.409(3), *b* = 9.287(2), *c* = 17.101(3) Å, β = 105.53(2)°, *V* = 2817.0 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. 1943 unabhängige Reflexe beobachtet mit *I* ≥ σ(*I*); Zweikreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, ω-Scan, Verfeinerung Si, N, C, B anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen, *R* = 0.065, *R<sub>w</sub>* = 0.059. Siehe auch [9].
- [6] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [7] **4b**: rhombisch, *Pc*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 15.181(2), *b* = 16.497(2), *c* = 23.115(2) Å, *V* = 5789 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. 4151 unabhängige Reflexe beobachtet mit *I* ≥ σ(*I*); Zweikreisdiffraktometer, MoKα-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<sub>w</sub>* = 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.

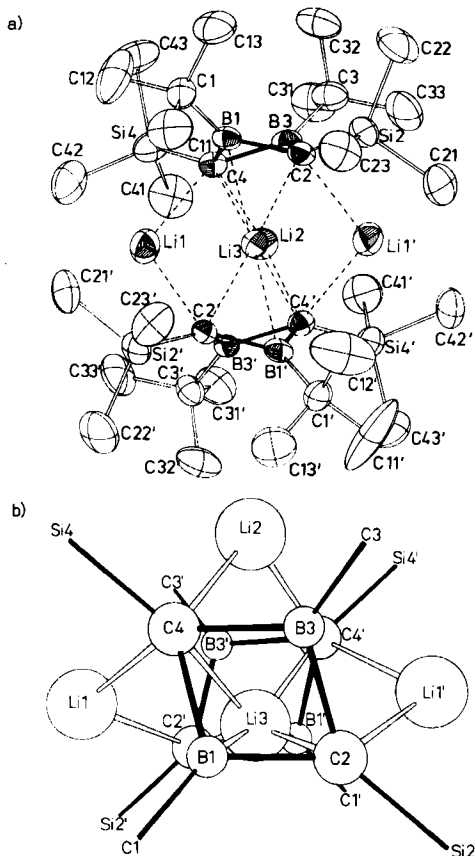


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der Struktur von dimerem **1** im Kristall (ohne H-Atome). Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. a) Projektion etwa in Richtung der Pseudo- $C_2$ -Achse. b) Projektion in Richtung der „Sandwich-Achse“. Willkürliche Atomradien, ohne Methylgruppen. 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 Verbindungslinien 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) ( $\eta^3$ -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  $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$  (Li-H 2.12 Å)<sup>[8]</sup> 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<sup>[9]</sup>) nähern. Das von Siebert et al. beschriebene 1,3-Bis(dimethylamino)-2,4-di-*tert*-butyl-1,3-dihydro-1,3-diboret 2'<sup>[10]</sup> (2 mit R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 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<sup>[11]</sup> 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<sup>[12]</sup>. Insgesamt ergibt sich eine kompakte, nahezu kugelförmige Gestalt des dimers **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 eingeeengt. 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  $\text{C}_6\text{D}_6$ , von **3** in  $[\text{D}_{10}]\text{Dimethoxyethan}$ , von **4** in  $\text{CDCl}_3$ . **1:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.20$  (s, 18 H; *t*Bu), 0.33 (s, 18 H; SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 93.5$  (br. s, 2C; BCB), 34.2 (q, 6C; *t*Bu), 23.0 (br. s, 2C; BCMe<sub>3</sub>), 6.0 (q, 6C; SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 42$ ;  $^7\text{Li-NMR}$ :  $\delta = 0.67$ . **3:** Ausbeute  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch quantitativ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.11$  (s, 18 H; *t*Bu), 0.85 (s, 1 H; HCSi), 0.23 (s, 9 H; SiMe<sub>3</sub>), 0.04 (s, 9 H; SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (–40°C):  $\delta = 129.8$  (br. s, 1C; BCB), 33.2 (q, 6C; *t*Bu), 31.1 (br. d, 1C,  $^1J(\text{CH}) = 114$  Hz; BCH), 23.2 (br. s, 2C; BCMe<sub>3</sub>), 6.1 (q, 3C; SiMe<sub>3</sub>), 4.6 (q, 3C; SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 40$ . **4:** farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 143\text{--}145^\circ\text{C}$ , Rohausbeute 87%;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.52$  (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 18 H; *t*Bu), 0.22 (s, 18 H; SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 50.6$  (br. s, 2C; BCB), 27.9 (q, 6C; *t*Bu), 26.7 (br. s, 2C; BCMe<sub>3</sub>), 17.9 (q, 2C; CH<sub>3</sub>), 4.1 (q, 6C; SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 81$ ; NMR-Daten vergleichbarer 1,3-Diboretane 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. Pfrim, U. Schäfer, R. Matsch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [5] Rechnungen (3-21G//3-21G) für das unsubstituierte 1,3-Diboretandiid ohne Gegenionen ergaben  $\pi$ -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  $\text{Pccn}$ ,  $Z = 8$  Dimere,  $a = 37.115(4)$ ,  $b = 12.268(1)$ ,  $c = 18.807(2)$  Å; 2995 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F_o)$  auf Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bei –65°C gemessen; 397 Parameter, H-Atome mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.  $R = 0.044$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52182, der Autoren und des Zeitschriftentitels 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 Dilithiumbenzocyclobutadiendiid: G. Boche, H. Etzrodt, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* 97 (1985) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 863.