

Abb. 1. Die mit BLYP/6-31G*-Rechnungen optimierte Geometrie (C_s) von **4a** sowie die mit IGLO(DZ) dazu berechneten chemischen Verschiebungen (fett gedruckt) und die gemessenen Daten (kursiv gedruckt).

sungsmittel entfernt. Der ölige, gelbe Rückstand wird mit 50 mL Hexan versetzt und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 1 Torr wird der Rückstand bei 40 °C/10⁻³ Torr sublimiert. Ausbeute: 0.4 g (36%), Schmp. 47 °C. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = –0.7 (sbr. s, 1 H), 0.98 (d, 6 H, ³J(H,H) = 6.9 Hz), 1.97 (sept. 1 H, ³J(H,H) = 6.9 Hz), 2.1 (sbr. s, 2 H), 3.3 (br. q, 2 H, ¹J(B,H) = 106 Hz), 4.1 (br. q, 2 H, ¹J(B,H) = 145 Hz), 7.30 (m, 2 H), 7.53 (m, 2 H). – ¹¹B-NMR (64.2 MHz, CDCl₃): δ = 10.0 (d, 2 B, ¹J(B,H) = 106 Hz), –5.7 (d, 2 B, ¹J(B,H) = 145 Hz). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, 240 K): δ = 12 (C1), 24.5 (CH₃), 30.9 (CH), 129.6 (C_{ar}), 131.5 (C_{ar}), 147 (*ipso*-C). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{BH}}$ = 2502 s, 2576 m, 2594 m cm⁻¹. – EI-MS: *m/z* (%): 182 (*M*⁺, 88), 181 (*M*⁺ – H, 100), 165 (*M*⁺ – CH₃ – 2 H, 10), 137 (*M*⁺ – C₃H₇ – 2 H, 33), 125 (C₆H₄CB₃H₄⁺, 57).

4b: Die Synthese erfolgt analog zu der von **4a** aus **1d** [4], Ausbeute 45%, Sdp. 55 °C/10⁻² Torr. ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 9.7 (d, 2 B, ¹J(B,H) = 112 Hz), –5.1 (d, 2 B, ¹J(B,H) = 136 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14 (C1), 28.7 (CH₂), 37.0 (CH₂), 44.0 (CH), 129.2 (C_{ar}), 131.2 (C_{ar}), 147 (*ipso*-C).

Deprotoniertes **4a**: Zu einer Lösung von 0.36 g (2 mmol) **4a** in 15 mL THF wird bis –78 °C eine Suspension von 48 mg (2 mmol) NaH in 10 mL THF gegeben, oder es werden 0.8 mL einer 2.5 M Maßlösung von *n*BuLi in *n*-Hexan zugespritzt. Es wird 2 h bei –78 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das gebildete Anion zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum ([D₈]THF) folgende Signale: δ = 9.9 (s, 2 B), –0.5 (s, 2 B).

Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6947]

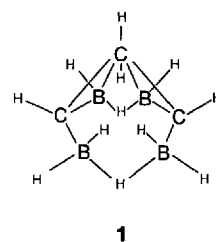
- [1] A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2205–2210.
- [2] W. Siebert, R. Hettrich, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 215–216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 203–204.
- [3] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278.
- [4] B. Gangnus, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [5] a) M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491; b) M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1993**, *115*, 12385–12390.
- [6] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2472–2475.
- [7] R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1968**, *719*, 187–209; siehe dort vor allem Seite 196.
- [8] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22; siehe auch M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1994**, *106*, 2384 bzw. **1994**, *33*, Nr. 22.
- [9] Zur IGLO-Methode siehe W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165. DZ steht für Huzinaga-Basisätze von Double-zeta-Qualität: S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wavefunctions*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [10] a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das GIAO-MP2-Verfahren wurde in ACESII implementiert. ACESII, An Ab initio program system: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, **1991**.

Die Strukturen von Alkylderivaten des *arachno*-1-CB₄H₁₀ aus der Reaktion von B₄H₁₀ mit Alkinen**

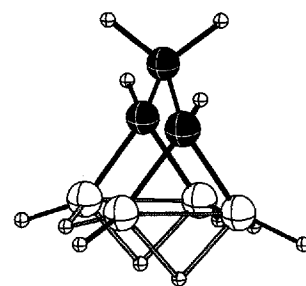
Mark A. Fox, Robert Greatrex*, Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer*

Diese Arbeit wurde durch Untersuchungen von Grimes et al. in den späten sechziger Jahren inspiriert^[1]. Damals wurden durch Umsetzung von B₄H₁₀ mit Alkinen Derivate der *nido*-Carborane CB₃H₉, C₂B₄H₈ und C₃B₃H₇ bei Temperaturen von 25–50 °C synthetisiert. Die Bildung von Verbindungen wie 2,3- und 2,4-Me₂-2,3,4-C₃B₃H₅ und 4-Me-2-CB₃H₈ bei der Reaktion von B₄H₁₀ mit HC≡CH war besonders bemerkenswert, da sie darauf hindeutete, daß C-C-Bindungsspaltung unter sehr milden Bedingungen und ohne Metallkatalysator stattfand. Da die Mechanismen dieser Reaktionen immer noch nicht verstanden werden, haben wir nach Intermediaten gesucht, die Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf bringen können. Die „Heiß-kalt“-Reaktion von MeC≡CH mit B₄H₁₀, die eine instabile Verbindung der Zusammensetzung C₃B₄H₁₂ mit unbekannter Struktur lieferte, ist beispielhaft für die Komplexität dieser Chemie^[2]. Aufgrund der NMR-Daten und der Beziehung zur *closo*-Struktur von B₁₀H₁₀²⁻ wurde diesem C₃B₄H₁₂-Produkt eine Tricarba-*hypho*-heptaboranstruktur mit intakter (wenn auch umgelagerter) C₃H₄-Einheit zugeordnet (**1**)^[2]. Dieser Vorschlag konnte aber durch nachfolgende ab-initio-Rechnungen nicht gestützt werden. Die Optimierung einer Startgeometrie **1** konvergierte vielmehr zu der vierfach verbrückten Form CH₂(CH(BH₂))₂ **2** (Abb. 1), die aber sowohl wegen der hohen Symmetrie (C_{2v}) als auch wegen der berechneten NMR-chemischen Verschiebungen (IGLO) ausgeschlossen werden mußte.

Wir untersuchten nun die Gasphasenreaktion von B₄H₁₀ mit den Alkinen HC≡CH, MeC≡CH, EtC≡CH und MeC≡CMe



1



2

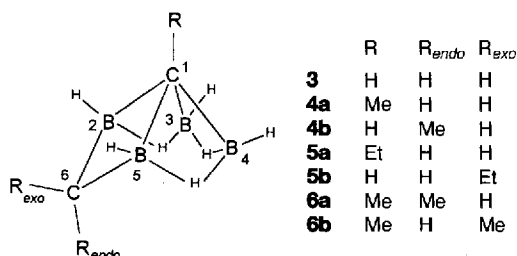
Abb. 1. Berechnete Struktur von **2**. Ausgewählte Abstände [Å]: C-C 1.522, B-C 1.567, B-B mit C-Brücke 1.830, B-B ohne C-Brücke 2.274.

[*] Dr. R. Greatrex, Dr. M. A. Fox
School of Chemistry, University of Leeds
GB-Leeds LS2 9JT (Großbritannien)
Telefax: Int. + 532/336-565

Prof. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Hofmann
Computer-Chemie-Centrum des Instituts I für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelbachstraße 25, D-91052 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Grant GR/H03667) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Royal Society und der Borax Consolidated Ltd. unterstützt.

bei 70 °C und fanden, daß immer – mit Ausnahme des ersten Systems – analoge Verbindungen gebildet wurden. Die instabile Verbindung mit einem Molekülpeak von m/z 106 aus der $B_4H_{10}/EtC\equiv CH$ -Reaktion zeigte ein 1H -NMR-Spektrum, das dem von $C_3B_4H_{12}$ [2, 3] ähnelte, nur daß eine Ethylgruppe deutlich zu erkennen war. Dies legte nahe, daß es sich um *arachno*- $EtC_2B_4H_9$ handelte und daß $C_3B_4H_{12}$ sein Methylanalogon ist, obwohl in dessen $\{^1H\}B$ -NMR-Spektrum kein Signal mit der relativen Intensität 3 auftrat. Wir versuchten zunächst, durch mit ab-initio-Methoden optimierte *arachno*- $MeC_2B_4H_9$ -Strukturen mit intakten CH_3CCH_2 -Einheiten die experimentellen NMR-Daten von $C_3B_4H_{12}$ rechnerisch zu reproduzieren, was nicht gelang. Daraufhin zogen wir auch Alternativen mit getrennten CH_3C - und CH_2 -Einheiten in Betracht, Strukturen also, die durch $C\equiv C$ -Bindungsbruch gemäß den Grimes-Reaktionen entstehen. Die ersten Versuche mit der kombinierten ab-initio/IGLO/NMR-Methode [4], die für bekannte Carborane gut mit den experimentellen Daten übereinstimmende Werte liefert [5], ergaben für die (experimentell unbekannte) Stammverbindung *arachno*- $C_2B_4H_{10}$ **3** höchst zufriedenstellende Resultate. Die auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau optimierte Struktur des $C_3B_4H_{12}$ -Kandidaten **4a** mit einer Methylgruppe am apika-



len Kohlenstoffatom (Abb. 2) ergab berechnete chemische Verschiebungen, die bemerkenswert gut mit den experimentellen übereinstimmen (Tabelle 1). Auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau ist die Energie von **4a** 150.6 kJ mol⁻¹ niedriger als die von **2**. Diese Befunde stützen **4a** als die Struktur von $C_3B_4H_{12}$. Es handelt sich dabei um das erste Carboran, das sich von *arachno*- B_5H_{11} ableitet, und um das kleinste bekannte *arachno*-Carboran überhaupt.

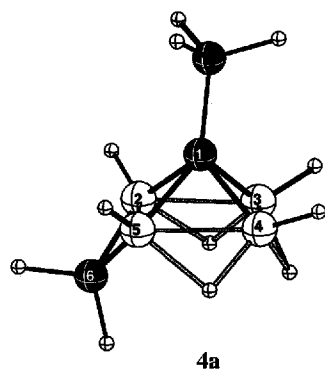


Abb. 2. Berechnete Struktur des *arachno*-Carborans **4a**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B2-B3 1.849, B3-B4 1.812, B2-B5 2.052, B2-C1 1.680, B2-C6 1.588, B2-H (Brücke zu B3) 1.453, B3-H (Brücke zu B2) 1.266; C1-B2-C6 101.7, B2-C1-B3 68.9, B2-C1-B5 75.3, B2-C6-B5 80.5, B3-C1-B4 69.6.

Die Strukturen der Verbindungen aus den $B_4H_{10}/EtC\equiv CH$ - und $B_4H_{10}/MeC\equiv CMe$ -Reaktionen (**5a** bzw. **6a**) wurden in gleicher Weise mit der ab-initio/IGLO/NMR-Methode aufgeklärt. Auch für die drei Isomere **4b**, **5b** und **6b**, deren Vorliegen in kleinen Mengen aus den NMR-Spektren von **4a**, **5a** bzw. **6a**

Tabelle 1. Experimentelle [a]/mit IGLO(DZ) berechnete ^{11}B -, ^{13}C - und 1H -NMR-chemische Verschiebungen [b] für *arachno*-2,5- μ - CH_2 -1- CB_4H_8 -Derivate [8].

	C(1)	B(2,5)	B(3,4)	C(6)
3	-/-22.8	-/-1.7	-/-18.5	-/-22.5
4a [c]	[d]/-21.0	+1.6/-0.5	-20.1/-17.9	-24.5/-21.0
4b [e]	-/-21.7	-/-2.9	-21.8/-18.6	-/-22.1
5a [f]	-/-11.1	+0.3/-0.7	-20.6/-19.9	-/-17.1
5b [g]	-/-18.8	-/-1.0	-22.7/-18.2	-/-13.3
6a	-/-14.6	+4.3/+2.5	-20.4/-18.1	-/-16.3
6b	-/-17.0	+2.8/+1.3	-19.7/-17.8	-/-17.0

[a] $\tau \approx 230$ K; Standards $BF_3 \cdot OEt_2$ und TMS. [b] Standards $BF_3 \cdot OEt_2$ mit primärer Referenz B_2H_6 ($\delta = 18.2$) und TMS. [c] $\delta(^1H)$ für **4a** (exp./ber.): $H_2(2,5)$ 3.25/4.41, $H_3(3,4)$ 2.33/3.51, $H_4(2,3$ und 4,5) 0.68/-0.9, CH_3 1.61/0.71, CH_{exo} -0.91/-0.72, CH_{endo} -1.40/-1.78. [d] Laut Rechnung fällt das Signal mit dem von C(6) zusammen, ist aber wahrscheinlich zu breit, um beobachtet werden zu können. [e] Berechnete Verschiebungen der *exo*-Form: $\delta(^{11}B) = -2.7$ (B(2/5)), -20.0 (B(3,4)); $\delta(^{13}C) = 20.0$ (CH_3), -9.1 (C(1)), -18.7 ($CHCH_3$). [f] Methylrest der Ethylgruppe *anti* zur Methylenebrücke. Berechnete Verschiebungen für das *syn*-Isomer: -1.9 (B(2,5)), -15.3 (B(3,4)). [g] Ethylgruppe *exo* zum Cluster und Methylrest der Ethylgruppe *anti* zum C-H-Vektor.

folgte, wurden entsprechende Rechnungen durchgeführt. Das Isomerenverhältnis (**a**:**b**) wurde als 6:1 für **4**, 30:1 für **5** und 4:1 für **6** ermittelt. Die Strukturen wurden auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau optimiert [6] und die chemischen Verschiebungen mit der IGLO-Methode berechnet [7]. Die relativen MP2(fc)/6-31G*-Energien wurden um HF/6-31G*-Nullpunktsschwingungsenergien (skaliert mit 0.89) korrigiert. Diese rechnerischen Ergebnisse halfen die Produkte als 1-Me-Carboran **4a**, *endo*-Me-Carboran **4b**, 1-Et-Carboran **5a**, *exo*-Et-Carboran **5b**, 1-Me-*endo*-Me-Carboran **6a** und 1-Me-*exo*-Me-Carboran **6b** zu bestätigen. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, daß **4a** das Hauptisomer ist, wurde für **4a** eine 8.0 kJ mol⁻¹ niedrigere Energie berechnet als für das Isomer **4b**, das wiederum 2.9 kJ mol⁻¹ stabiler ist als das nicht beobachtete *exo*-Isomer ($R_{exo} = Me$). In **5a** hatten die beiden möglichen Konformationen der Ethylgruppe annähernd die gleiche Energie, und beide ergaben eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für **6b** resultierte eine 1.6 kJ mol⁻¹ höhere Energie als für **6a**. Bei **5b** handelt es sich wahrscheinlich um das *exo*-Ethylisomer von **5a**. Mehrere Konformere mit *endo*-Ethylgruppen hatten eine ca. 5 kJ mol⁻¹ höhere Energie, und die berechneten chemischen B(3,4)-Verschiebungen wichen stärker vom experimentellen Wert ab. Das B(2,5)-Signal wurde von Signalen des Hauptisomers **5a** verdeckt.

Mit **3–6** verwandte Strukturen wurden erstmals 1968 von Köster et al. für Produkte aus Enthalogenierungsreaktionen vorgeschlagen [9], und sie wurden für Derivate des unbekannten phosphorverbrückten Stammborans 2,5- μ -(PH_2) B_5H_8 angenommen [10], das mit *arachno*-2,5- μ - CH_2 -1- CB_4H_8 isoelektronisch ist. Vor kurzem haben Wrackmeyer et al. durch Reaktion von Dialkylboranen mit Dialkylsilanen polysubstituierte Derivate hergestellt [11], die ähnlich zu **3–6** und zu Kösters Vorschlag sind. Siebert et al. beschreiben ein analoges System mit *ortho*-Phenylenbrücke anstelle der $CHR_{exo/endo}$ -Einheit in **3–6** [12].

Mittlerweile gesicherte Tatsache ist, daß sich B_4H_{10} bei Raumtemperatur und darüber zunächst in das nicht isolierbare $\{B_4H_8\}$ und molekularen Wasserstoff zersetzt [13]. Bei der Bildung von *arachno*- $C_2B_4H_{10}$ -Derivaten verbindet sich offensichtlich $\{B_4H_8\}$ mit den Alkinen, spaltet dabei die C-C-Dreifachbindung und überträgt eines seiner Wasserstoffatome auf das verbrückende Kohlenstoffatom. Das Ergebnis ist ein faszinierender Schnappschuß des Bruchs einer C-C-Dreifachbindung an einem Boran.

Experimentelles

In einer typischen Reaktion wurde eine Mischung aus 0.67 mmol B_4H_{10} und 0.67 mmol $MeC\equiv CH$ in einem Reaktionsgefäß (1 L) auf 70 °C erhitzt. Während der Reaktion wurden kontinuierlich Proben in ein Kratos-MS30-Massenspektrometer, gekoppelt an ein MSS-Datensystem, geleitet. Sobald das Alkin abreagiert hatte (nach ca. 0.4 h), wurde die Mischung in ein von flüssigem Stickstoff umgebenes U-Rohr gepumpt und die Reaktion dadurch beendet. Dieser Prozess wurde zwanzig Mal wiederholt, und die gesammelten Produkte wurden an einer Hochvakuum-Tiefteperatur-Fraktioniersäule getrennt [14]. Die die Säule verlassenden Spezies wurden massenspektrometrisch erfaßt und das gewünschte Produkt (in diesem Fall **4a**) gesammelt. Eine geringe Menge an 2-Me-2,3- $C_2B_4H_6$ (nachgewiesen anhand des NMR-Spektrums [15]) war stets als Verunreinigung enthalten [3] und konnte auch durch wiederholtes Fraktionieren nicht vollständig entfernt werden. Analoges Vorgehen mit $EtC\equiv CH$ und $MeC\equiv CMe$ statt $MeC\equiv CH$ lieferte **5a** bzw. **6a**; dabei waren die Verbindungen 2-Et-2,3- $C_2B_4H_6$ bzw. 2,3-Me₂-2,3- $C_2B_4H_6$ [16] als geringfügige Verunreinigungen zugegen. Die NMR-Spektren wurden bei ca. 230 K aufgenommen. Die experimentellen chemischen Verschiebungen der Nebenisiomere sind nur für Signale angegeben, die deutlich von denen der Hauptisomere getrennt sind.

4a: Ungefähre Ausbeute: 2%; EI-MS: m/z (%) = 92 (M^+ , 73), 76 ($M^+ - CH_4$, 79), 63 ($M^+ - C_2H_5$, 100); ^{11}B -NMR (128 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.6 (d, 2B, $J(B,H_c)$ = 145 Hz; B(2)), -20.1 (ddd, 2B, $J(B,H_c)$ = 165, $J(B,H_a(2,3/4,5))$ = 63, $J(B,H_a(3,4))$ = 37 Hz; B(3,4)); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.0 (CH_3), -24.5 (CH_2); 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.25 (br.s, 2H; B(2,5)H), 2.23 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.61 (s, 3H; CH_3), 0.68 (br.s, 2H; $H_a(2,3/4,5)$), -0.91 (m, 1H; $^3J(H,H)$ = 16, $J(H,H)$ = 4; CH_{exo}), -1.40 (m, 1H; $^2J(H,H)$ = 16, $J(H,H)$ = 6 Hz; CH_{endo}), -2.16 (br.s, 1H; $H_a(3,4)$).

4b: ^{11}B -NMR: δ = -21.8 (ddd, $J(B,H_c)$ = 169, $J(B,H_c(2,3))$ = 64, $J(B,H_a(3,4))$ = 37 Hz; B(3,4)); 1H -NMR: δ = 0.68 (d, 3H, $^3J(H,H)$ = 8 Hz; $endo-CH_3$), -0.27 (br.s, 2H; $H_a(2,3/4,5)$), -0.80 (m, 1H; CH_{exo}).

5a: Ungefähre Ausbeute: 1.5%; EI-MS: m/z (%) = 106 (M^+ , 97), 77 ($M^+ - C_2H_5$, 84), 63 ($M^+ - C_3H_7$, 100); ^{11}B -NMR: δ = 0.3 (d, 2B, $J(B,H_c)$ = 149 Hz; B(2/5)), -20.6 (ddd, 2B, $J(B,H_c)$ = 165, $J(B,H_a(2,3/4,5))$ = 64, $J(B,H_a(3,4))$ = 37 Hz; B(3,4)); 1H -NMR: δ = 3.27 (br.s, 2H; B(2/5)H), 2.24 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.95 (q, 2H, $^3J(H,H)$ = 7 Hz; CH_2CH_3), 0.97 (t, 3H, $^3J(H,H)$ = 7 Hz; CH_2CH_3), 0.54 (br.s, 2H; $H_a(2,3/4,5)$), -0.95 (m, 1H, $^2J(H,H)$ = 16, $J(H,H)$ = 4 Hz; CH_{exo}), -1.41 (m, 1H, $^2J(H,H)$ = 16, $J(H,H)$ = 6 Hz; CH_{endo}), -2.27 (br.s, 1H; $H_a(3,4)$).

5b: ^{11}B -NMR: δ = -22.7 (ddd, 2B, $J(B,H_c)$ = 169, $J(B,H_a(2,3/4,5))$ = 64, $J(B,H_a(3,4))$ = 37 Hz; B(3,4)).

6a: Ungefähre Ausbeute: 4%; EI-MS: m/z (%) = 106 (M^+ , 96), 91 ($M^+ - CH_3$, 49), 77 ($M^+ - C_2H_5$, 89), 63 ($M^+ - C_3H_7$, 100); ^{11}B -NMR: δ = 4.3 (d, 2B, $J(B,H_c)$ = 145 Hz; B(2/5)), -20.4 (ddd, 2B, $J(B,H_c)$ = 169, $J(B,H_a(2,3/4,5))$ = 61, $J(B,H_a(3,4))$ = 37 Hz; B(3,4)); 1H -NMR: δ = 3.26 (br.s, 2H; B(2,5)H), 2.24 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.60 (s, 3H; C(1) CH_3), 0.63 (d, 3H, $^3J(H,H)$ = 6 Hz; $endo-CH_3$), 0.05 (br.s, 2H; $H_a(2,3/4,5)$), -0.58 (br.m, 1H; CH_{exo}), -2.21 (br.s, 1H; $H_a(3,4)$).

6b: ^{11}B -NMR: δ = 2.8 (d, 2B, $J(B,H_c)$ = 141 Hz; B(2/5)), -19.7 (ddd, 2B, $J(B,H_c)$ \approx 173, $J(B,H_c(2,3/4,5))$ \approx 64, $J(B,H_a(3,4))$ = 37 Hz; B(3,4)); 1H -NMR: δ = 3.03 (br.s, 2H; B(2,5)H), 2.17 (br.s, 2H; B(3,4)H), 1.66 (s, 3H; C(1) CH_3), 0.95 (d, 3H, $^3J(H,H)$ = 6 Hz; $exo-CH_3$), 0.78 (br.s, 2H; $H_a(2,3/4,5)$), -1.10 (br.m, 1H; CH_{endo}), -2.13 (br.s, 1H; $H_a(3,4)$).

2-Et-2,3- $C_2B_4H_6$: ^{11}B -NMR: δ = -0.48 (m, 1B, $J(B,H_c)$ = 160 Hz; B(5)), -2.71 (dd, 1B, $J(B,H_c)$ = 157, $J(B,H_a)$ = 46 Hz; B(4)), -3.48 (dd, 1B, $J(B,H_c)$ = 155, $J(B,H_a)$ = 49 Hz; B(6)), -50.43 (m, 1B, $J(B,H_c)$ = 182 Hz; B(1)); 1H -NMR: δ = 6.12 (br.s, 1H; C(3)H), 3.51 (br.s, 1H; B(5)H), 3.33 (br.s, 1H; B(4)H), 3.27 (br.s, 1H; B(6)H), 2.47 (q, 2H, $^3J(H,H)$ = 7 Hz; CH_2), 1.16 (t, 3H, $^3J(H,H)$ = 7 Hz; CH_3), -0.99 (br.s, 1H; B(1)H), -2.15 (br.s, 1H; $H_a(5,6)$), -2.18 (br.s, 1H; $H_a(4,5)$).

Eingegangen am 21. Juni 1994 [Z 7055]

- [1] a) C. L. Bramlett, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4269–4270; b) R. N. Grimes, C. L. Bramlett, *ibid.* **1967**, *89*, 2557–2560; c) R. N. Grimes, C. L. Bramlett, R. L. Vance, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1066–1070; d) D. A. Franz, J. W. Howard, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4010–4011; e) D. A. Franz, R. N. Grimes, *ibid.* **1971**, *93*, 387–394.
[2] a) R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1510–1511; b) M. A. Fox, R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Kirk, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1849–1853.
[3] Korrekturen gegenüber Lit. [2b]: 1H -NMR: δ = 2.33 sollte 2.23 sein, 1.61 (s, 3H; $CH(e)$) (das Signal der Methylgruppe von **4a** wurde damals irrtümlich für das zweier CH -Gruppen gehalten, da die relative integrierte Intensität des Signals im 1H -NMR-Spektrum durchweg zu 2 statt zu 3 bestimmt wurde), -2.16 (s, 1H; $BH(1)B$); ^{13}C -NMR: δ = 18.0 (C(1) H_3). $H(j)$ in Lit. [2b] von der Verunreinigung 2-Me-2,3- $C_2B_4H_6$.
[4] T. Onak, D. Tran, J. Tseng, M. Diaz, J. Arias, S. Herrera, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9210–9215, zit. Lit.

- [5] M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491; P. von R. Schleyer, J. Gauss, M. Bühl, R. Greatrex, M. A. Fox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1766–1768.
[6] GAUSSIAN 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomez, L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
[7] IGLO: W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200; W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933; W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.
[8] Die Numerierung entspricht der von der IUPAC für *arachno-B₃H₁₁* empfohlenen: *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell, Oxford, **1990**, S. 220.
[9] R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 187–209.
[10] A. B. Burg, H. Heinen, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1021–1025; I. B. Mishra, A. B. Burg, *ibid.* **1972**, *11*, 664–666; D. E. Coons, D. F. Gaines, *ibid.* **1987**, *26*, 1985–1988; R. W. Miller, K. J. Donaghy, J. T. Spencer, *Organometallics* **1991**, *10*, 1161–1172.
[11] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.
[12] B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22.
[13] N. N. Greenwood, R. Greatrex, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 857–868, zit. Lit.
[14] J. Dobson, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2183; D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1986**, S. 193.
[15] T. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1686–1690.
[16] T. Onak, F. J. Gerhart, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3378–3380.

Ein 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazadecapentaen, ein Modell-Oligonitril mit Helixstruktur im kristallinen Zustand **

Martin Buhmann, Manfred H. Möller, Ute Rodewald und Ernst-Ulrich Würthwein*

Professor C. Reichardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyacetylene (Polyene) haben in jüngerer Zeit wegen ihrer besonderen elektrischen und optischen Eigenschaften als neue Materialien Bedeutung erlangt. Zu unserer Überraschung gibt es dagegen kaum Untersuchungen zu entsprechenden linearen Polynitrilen, d. h. definierten ungesättigten Ketten mit Kohlenstoff- und Stickstoffatomen in alternierender Folge^[1]. Die hierbei vorliegenden polaren C=N-Bindungen, aber auch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen sollten zu interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften führen, die bei Polyacetylenen nicht möglich sind. Im Rahmen eines systematischen organisch-chemischen Konzeptes haben wir neue Wege für die kontrollierte Synthese von Oligonitrilen mit definierter Kettenlänge entwickelt. In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten berichteten wir über 1-Oxa-3,5-diazaheptatriene^[2] und 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraene^[3]; hier teilen wir unsere Ergebnisse zu der bislang längsten derartigen Verbindung mit zehn Kettenatomen, einem 1-Oxa-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-deca-

* Prof. Dr. E.-U. Würthwein, Dr. M. Buhmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. +251/83-9772

Dr. M. H. Möller, Dipl.-Ing. U. Rodewald
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

** Ungesättigte Heteroketten, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Henkel (Universität Duisburg) für die Tieftemperaturmessung. – 2. Mitteilung: [3a].