

Beiträge zur Chemie des Bors, 120<sup>1)</sup>

## Tetraorganydiborane(4): Darstellung und Stabilität

Heinrich Nöth\* und Hans Pommerening

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

Eingegangen am 26. Januar 1981

Die *tert*-Butylierung von  $B_2(OCH_3)_4$  mit  $LiC(CH_3)_3$  führt über die Stufe  $[(CH_3)_3C](CH_3O)B - B(OCH_3)[C(CH_3)_3]$  (1) zu Tri-*tert*-butylmethoxydiboran(4) (2). Die Tetraalkylierung von  $B_2(OCH_3)_4$  gelingt mit Isopropyllithium; Isopropylmethoxydiboran(4)-Zwischenstufen sind nicht faßbar.  $Al(C_2H_5)_3$  reagiert mit  $B_2(OCH_3)_4$  zu dem nur unterhalb von  $-30^\circ C$  stabilen  $B_2(C_2H_5)_4$ . Die  $CH_3O$ -Gruppe in 2 ist gegen eine  $CH_3$ -Gruppe ersetzbar, die  $CH_3O$ -Gruppen von 1 gegen Ethylgruppen. Produktkontrolle erfolgt somit durch sterische Effekte. – Die thermische Stabilität der Tetraorganydiborane(4) wird von der sterischen Abschirmung der Boratome gesteuert: Tetraisopropyldiboran(4) zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, Tetraethyldiboran(4) rasch bei  $-20^\circ C$ .

### Contributions to the Chemistry of Boron, 120<sup>1)</sup>

#### Tetraorganydiboranes(4): Preparation and Stability

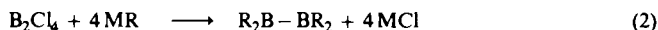
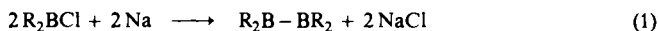
*tert*-Butylation of  $B_2(OCH_3)_4$  by  $LiC(CH_3)_3$  proceeds via  $[(CH_3)_3C](CH_3O)B - B(OCH_3)[C(CH_3)_3]$  (1) to give tri-*tert*-butylmethoxydiborane(4) (2). Tetraalkylation of  $B_2(OCH_3)_4$  is achieved by isopropyllithium; no reaction intermediates were found in this case.  $Al(C_2H_5)_3$  reacts with  $B_2(OCH_3)_4$  to give  $B_2(C_2H_5)_4$  which is stable only below  $-30^\circ C$ . On the other hand the  $CH_3O$  group in 2 is replacable by  $CH_3$ , and the  $CH_3O$  groups in 1 by ethyl groups. Thus, product control by steric factors is evident. – The thermal stability of tetraorganydiboranes(4) is controlled by the steric screening of the boron atoms: tetraisopropyldiborane(4) decomposes slowly at room temperature, tetraethyldiborane(4) rapidly at  $-20^\circ C$ .

Organylderivate  $B_2R_{4-n}H_n$  des in freier Form nicht existenzfähigen Borwasserstoffs  $B_2H_4$  sind bisher unbekannt im Gegensatz zu Diorganylderivaten  $R(X)B - B(X)R$ , die dann isolierbar werden, wenn sie durch geeignete Substituenten X elektronisch abgeschirmte Bor-Atome enthalten. Diaminodiorganyldiborane(4) seien als typische Beispiele genannt<sup>2,3)</sup>. Außerdem zählen dazu die entsprechenden Dialkoxyderivate  $R(R'O)B - B(OR')R$ <sup>4,5)</sup> und bedingt noch das Dichlordinthyldiboran(4)  $CH_3(Cl)B - B(Cl)CH_3$ <sup>6)</sup>. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen nimmt mit  $X = R_2N > RO > Cl$ , d. h. mit sinkender  $\pi$ -Donorfähigkeit von X, beträchtlich ab. Die Chlorverbindung zersetzt sich bereits rasch oberhalb  $-20^\circ C$ .

Außer elektronischen beeinflussen aber auch sterische Effekte die Stabilität der Diboran(4)-Verbindungen; die relativ sperrigen  $R_2N$ -Gruppen wirken daher synenergetisch. Daher sollte es auch möglich sein, durch sterisch anspruchsvolle Gruppen R stabilisierte Tetraorganydiborane(4),  $B_2R_4$ , darzustellen<sup>4,5)</sup>.

## Synthese

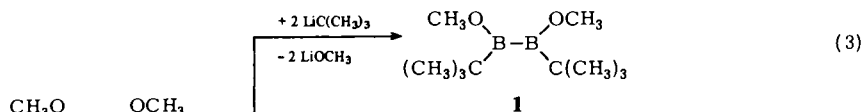
Bisher wurde vergeblich versucht, auf den Wegen (1) und (2) Tetraalkyldiborane(4) darzustellen. Die reduktive Enthalo-genierung nach (1) entspricht einer Wurtz-Fittig-Reaktion. Zwar soll nach (1) aus Dimethylborchlorid und Natriumamal-gam Tetra-methyl-diboran(4) entstehen<sup>7)</sup>, doch ließ sich dieses Ergebnis nicht reproduzieren<sup>8)</sup>.



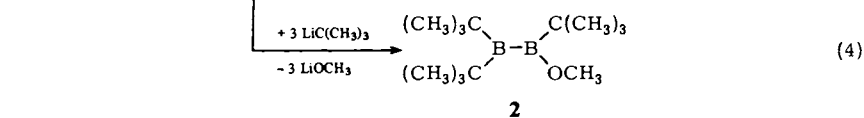
Ein Tetrabutyl-diboran(4) wurde andererseits als Produkt der Umsetzung von Di-butylborylkalium mit Dibutylborchlorid beschrieben<sup>9)</sup>. Ersteres ist aber keine definierte Verbindung; das Reagens enthält vielmehr vor allem ein Hydridoborat<sup>10)</sup>. Damit ist auch die Existenz des nach obigem Verfahren dargestellten  $B_2(C_4H_9)_4$  fraglich<sup>11)</sup>. Zu-dem ist durch die Arbeiten von Köster et al.<sup>12)</sup> eindeutig sichergestellt, daß bei der Alkalimetallumsetzung von Dialkylborchloriden Dialkylboryl-Radikale auftreten, die als stabile Pyridin-Addukte abgefangen werden können, ohne diese Stabilisierung aber in BH-haltige Organoborane übergehen.

Auf Weg (2), der Alkylierung von Dibortetrachlorid, erhielt man zwar Hinweise auf die Existenz alkylsubstituierter Diboran(4)-Verbindungen. Isolierbar waren letztlich aber nur  $RB_2Cl_3$  oder  $BR_3$ <sup>13)</sup>.

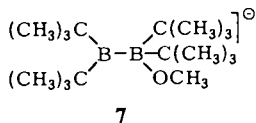
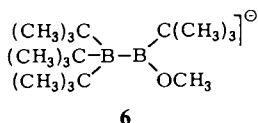
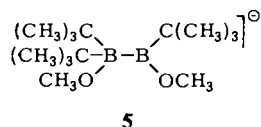
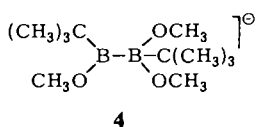
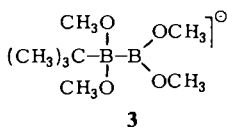
Prinzipiell müßten Tetraalkyldiborane(4) nach (2) darstellbar sein. Der diesen Um-setzungen bisher beschiedene Mißerfolg ist u. E. darauf zurückzuführen, daß die Alkylierung mit wenig sperrigen Alkylresten vorgenommen wurde. Zudem schränkt die ex-perimentell aufwendige Darstellung von  $B_2Cl_4$  diesen Weg weiter ein.



1



2



Wir alkylierten daher das leichter zugängliche  $B_2(OCH_3)_4$ <sup>14</sup>. Seine Umsetzung mit *tert*-Butyllithium erfolgt schrittweise<sup>15</sup>. Als Reaktionsprodukte nachweisbar und isolierbar sind gemäß den Gleichungen (3) und (4) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dimethoxydiboran(4) (1), sowie Tri-*tert*-butylmethoxydiboran(4) (2). Bei Umsetzungen nach (3) entsteht stets auch etwas 2; sein Anteil am Reaktionsprodukt liegt aber stets unter 10%.

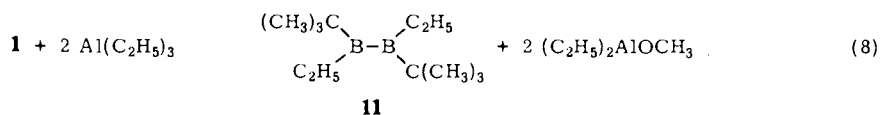
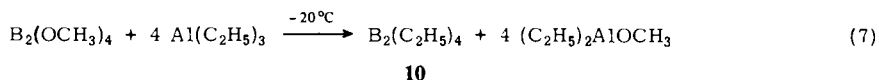
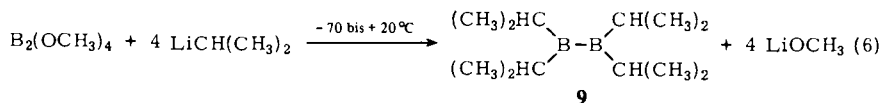
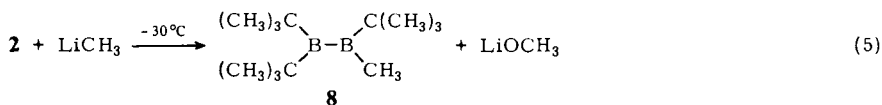
Dem Nachweis entzogen sich *tert*-Butyltrimethoxydiboran(4) sowie Tetra-*tert*-butyldiboran(4), letzteres bei großem  $LiC(CH_3)_3$ -Überschuß und härteren Reaktionsbedingungen<sup>16</sup>. Beide Befunde sind mit der Bildung von Boraten erklärbar: Das bei der Reaktion entstehende  $LiOCH_3$  reagiert mit noch unumgesetztem  $B_2(OCH_3)_4$  bzw. gebildetem  $RB_2(OCH_3)_3$  zu Methoxydiboraten<sup>17</sup> und entzieht sich so dem raschen nucleophilen Angriff der lithiumorganischen Verbindung. Daher wird das in Lösung vorliegende 1 zu 2 weiter alkyliert.

Mit zunehmender Anzahl von *tert*-Butylgruppen an den Bor-Atomen werden diese sterisch gegen den weiteren Angriff von  $(CH_3)_3C$ -Anionen abgeschirmt. So bilden sich offenbar leicht die Borate 3, 4 und 5, nicht mehr jedoch 6 und 7. 3 ist als Zwischenprodukt der Bildung von *tert*-Butyltrimethoxydiboran(4) anzusehen. Dieses reagiert ganz offensichtlich schneller mit  $LiC(CH_3)_3$  über 4 zu 1 weiter, da wir *tert*-Butyltrimethoxydiboran(4) nicht nachweisen konnten. Die Bildung von Anion-Zwischenprodukten mit zwei tetrakoordinierten Boratomen (Diboraten(2-)) halten wir für weniger wahrscheinlich a) wegen der Durchführung der Reaktionen in apolaren Medien und der Schwerlöslichkeit der Diborate sowie b) wegen der zu erwartenden geringeren Acidität des dreifach koordinierten Bors im Monoanion im Vergleich zum Diboran(4)-Derivat. Sterische Faktoren vereiteln die Bildung von 6 oder 7, erwartete Zwischenstufen auf dem Weg zu Tetra-*tert*-butyldiboran(4).

Eine bei 40°C in 6 Stunden vorgenommene Alkylierung von  $B_2(OCH_3)_4$  mit  $LiC(CH_3)_3$  liefert gemäß <sup>11</sup>B-NMR-Analyse neben 2 noch 5%  $[B(C(CH_3)_3)_3]$ . Dieses entsteht wahrscheinlich über eine Disproportionierung von 5 zu Di-*tert*-butylmethoxyboran, das sich mit  $LiC(CH_3)_3$  weiter zu Tri-*tert*-butylboran<sup>18</sup> umsetzt. Weniger wahrscheinlich halten wir seine Herkunft über 6, ein sterisch noch komprimierteres Anion als 7.

Aus diesen Ergebnissen und Überlegungen folgt, daß die Methoxygruppen von 2 und  $B_2(OCH_3)_4$  durch einen weniger raumerfüllenden Organylrest, als es die *tert*-Butylgruppe ist, substituierbar sein müssen. In der Tat gelingt die Methylierung von 2 mit  $LiCH_3$  nach (5) und damit erstmals die Synthese eines Tetraorganyldiborans(4)<sup>19</sup>. Auf gleichem Wege erhielten Berndt et al.<sup>5</sup> Tri-*tert*-butylneopentylidiboran(4).

Im Gegensatz zur Alkylierung von  $B_2(OCH_3)_4$  mit *tert*-Butyllithium peralkyliert Isopropyllithium nach (6). Diese Reaktion erfolgt stöchiometrieunabhängig, wie die <sup>11</sup>B-NMR-Analyse eines 1:2-Ansatzes zeigt, da neben dem <sup>11</sup>B-NMR-Signal von  $B_2(OCH_3)_4$  nur das von Tetraisopropylidiboran(4) (9) auftritt. Dieses Ergebnis erinnert an die Alkylierung von  $B(OCH_3)_3$  mit  $LiC(CH_3)_3$ , bei der keine *tert*-Butylmethoxyborane im NMR-Experiment nachweisbar sind<sup>18</sup>. Folglich muß die Geschwindigkeit der Alkylierung mit steigendem Alkylierungsgrad  $n$  in der Reihe  $R_nB(OCH_3)_{4-n}$  zunehmen.



In Analogie zu (6) müßten auch  $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{B}_2(\text{CH}_3)_4$  darstellbar sein. Wir fanden jedoch bisher keine geeigneten Reaktionsbedingungen, da die Reaktionskontrolle wegen der thermischen Instabilität dieser Verbindungen und der Boratbildung schwierig ist. Daß aber begründete Aussicht auf eine Charakterisierung von  $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  besteht, zeigt die Umsetzung nach (7). In Pentan ausgeführt, sind  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch außer **10** noch  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OCH}_3)_2$  (Molverhältnis 1 : 2 : 1) nachzuweisen. **10** zersetzt sich allerdings rasch.

Die Verwendung von Triethylaluminium führte hingegen bei der Umsetzung (8) in guten Ausbeuten zum symmetrisch substituierten Di-*tert*-butyldiethyldiboran(4).

### Kernresonanzspektren

Aus den Daten der Tab. 1 ersieht man, daß der Ersatz von Methoxygruppen durch Alkylreste einen Abschirmungsverlust an den Boratomen zur Folge hat. Dies entspricht völlig dem Gang der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten in der Reihe der Alkylmethoxyborane<sup>20</sup>. Mit 32.6 ppm fällt der Abschirmungsverlust für den ersten Schritt zur  $\text{R}(\text{CH}_3\text{O})\text{B}$ -Gruppe kleiner aus als mit 41.8 ppm, bezogen auf **2**, für den zweiten zur  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe ( $\text{R} = \textit{tert}$ -Butyl).

Das Auftreten eines einzigen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals für **1** bestätigt die vorgeschlagene Anordnung der Substituenten und schließt das Isomere  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$  eindeutig aus. Dies unterstreichen auch die beiden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **2**. Dabei muß die  $\text{R}(\text{CH}_3\text{O})\text{B}$ -Gruppe einen weiteren, kleinen Abschirmungsverlust im Vergleich mit **1** hinnehmen.

Bei allen Tetraalkyldiboran(4)-Verbindungen tritt nur ein einziges  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal auf. Diese Signale unterscheiden sich von denen der Trialkylborane durch eine erheblich größere Linienbreite; sie ist auf die Bindung des Bors an einen weiteren Quadrupolern zurückzuführen, der eine raschere Relaxation begünstigt. Wegen der Signalbreite beobachtet man für **8** keine getrennten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale.

Tab. 1.  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von Alkylmethoxydiboranen(4) und Tetraalkyldiboranen(4). Angaben in ppm, Standards:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern, TMS intern. Positives Vorzeichen bei höherer Frequenz

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ B-C	C-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	$\delta^1\text{H}$ C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$	31.1						
tBu(CH <sub>3</sub> O)B-B(OCH <sub>3</sub> )tBu <b>1</b>	63.7	23.7	26.8	59.1	0.88	3.81	-
(tBu) <sub>2</sub> B-B(OCH <sub>3</sub> )tBu <b>2</b>	64.7 <sup>a)</sup>	24.3	27.9	59.0	0.90(3)	3.68(1)	-
	105.5 <sup>b)</sup>	30.2	29.0	-	1.09(6)	-	-
(tBu) <sub>2</sub> B-B(tBu)CH <sub>3</sub> <b>8</b>	103(br)	29 <sup>b)</sup>	28.9	-	1.04(3)	-	0.86(1)
	-	-	27.0	-	1.02(6)	-	-
tBu(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )B-B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )tBu <b>11</b>	105.7	22.6	11.7	-	1.00	-	-
	-	29 <sup>b)</sup>	27.8	-	(1.11 breit <sup>a)</sup> )	-	-
(iPr) <sub>2</sub> B-B(iPr) <sub>2</sub> <b>9</b>	104.7	27.4	19.52	-	1.03 D	-	-
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B-B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <b>10</b>	105.5	-	-	-	-	-	-

a)  $^n J(\text{HH}) = 5 \text{ Hz}$ . - b) Breites Signal,  $\delta$  nicht genau. tBu = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, iPr = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Als charakteristisch für Tetraalkyldiborane(4) darf der Bereich  $\delta^{11}\text{B} = 103 - 106$  gelten. Er entspricht dem für diese Verbindungen vorausgesagten<sup>20)</sup>.

Durch die *tert*-Butylierung geht die für  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$  aus schwingungsspektroskopischen Daten abgeleitete planare Gerüststruktur<sup>21)</sup> verloren. Während die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten keinen Schluß auf die bevorzugte Konfiguration von **1** zulassen, ist für **2** und **8** mit Sicherheit die in den Formelbildern gegebene planare Konfiguration des C<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O- bzw. C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Gerüsts auszuschließen. Diese fordert nämlich drei magnetisch nicht äquivalente *tert*-Butylgruppen; beobachtet werden aber nur zwei. Mit dem experimentellen Befund vereinbar ist aber a) eine freie Rotation um die B-B-Bindungsachse oder b) eine orthogonale Stellung der beiden Borylhälften zueinander. Da wir bis -60°C keine Signalaufspaltung bei nur geringer Änderung der  $\delta$ -Werte fanden, geben wir dem Vorschlag b) den Vorzug, der eine gestaffelte Anordnung der sperrigen *tert*-Butylgruppen erlaubt. Es liegt also nicht die allplanare Konfiguration vor, die man für  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{B}_2\text{F}_4$  im festen Zustand gefunden hat<sup>22a)</sup>, sondern die für  $\text{B}_2\text{Br}_4$  ermittelte<sup>22b)</sup>. Wir nehmen an, daß diese nichtplanare Geometrie für alle Tetraalkyldiborane(4) gilt.

## Massenspektren

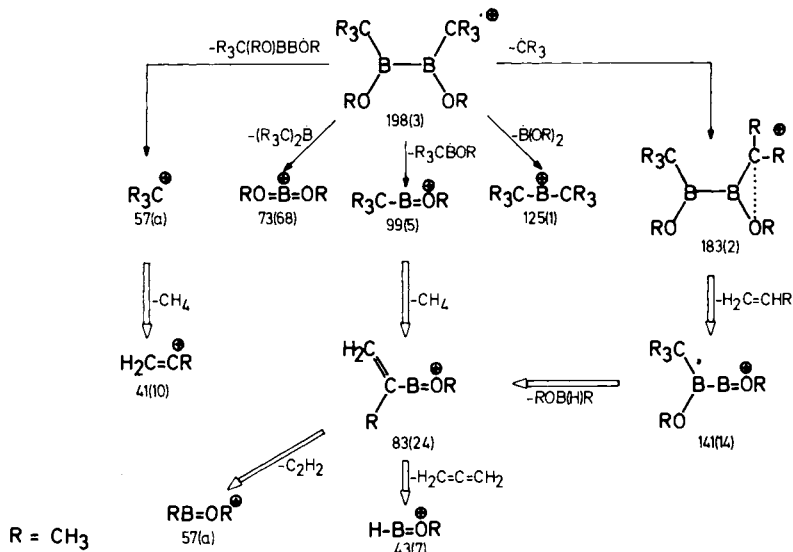
Näher untersuchten wir die Fragmentierung von **1**, **2** und **8**. Die Abbaumuster finden sich in den Schemata 1-3; durch Beobachtung metastabiler Peaks gesicherte Zerfälle sind durch Doppelpfeile herausgehoben.

Die Massenspektren von **1**, **2** und **8** weisen auch bei 70 eV Elektronenenergie noch die Molekül-Ionen auf. Dies ist für **1** und **2** nicht ungewöhnlich, da die Moleküle RO-Gruppen enthalten, wohl aber für **8**, denn bereits bei den Trialkylboranen erscheinen die Molekül-Ionen nur mit sehr geringer Intensität<sup>23)</sup>, so daß man eine weitere Stabilitätsabnahme für das Molekül-Ion von **8** erwarten konnte durch den energetisch gegenüber der B-C-Bindung begünstigten Bruch der B-B-Bindung.

Gemeinsam ist der Fragmentierung der drei Verbindungen

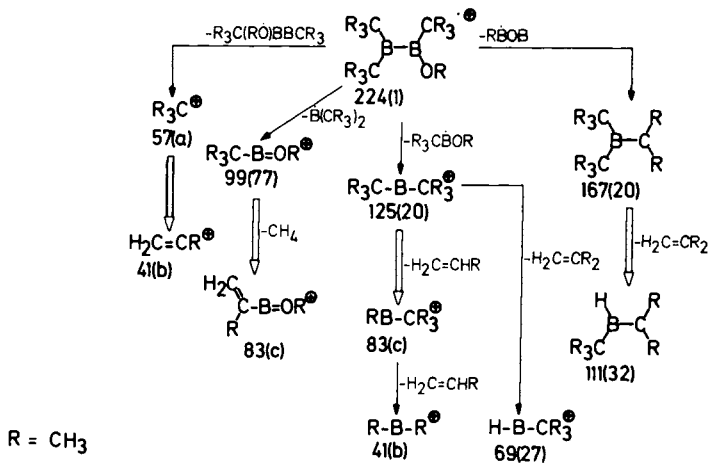
- 1) das Auftreten des Trimethylcarbenium-Ions in hoher Intensität,
- 2) die Spaltung der Bor-Bor-Bindung unter Bildung von Borenium-Ionen.

Schema 1. Isotopenbereinigtes Fragmentierungsschema des Abbaus von 1 bei 70 eV Elektronenenergie. Unter dem Formelvorschlag steht die Massenzahl und – in Klammern – die relative Intensität der Peakgruppe. Der Peak bei  $m/e = 57$  war der Basispeak

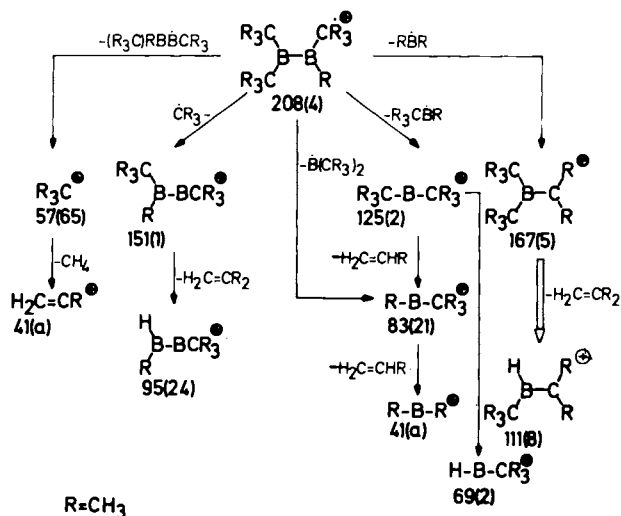


(a) %-Anteil wegen Peak-Überlagerung nicht genau angebar.

Schema 2. Isotopenbereinigtes Fragmentierungsschema des Abbaus von 2 bei 70 eV Elektronenenergie



(a)(b)(c) %-Anteile wegen Peak-Überlagerung nicht genau anzugeben.

Schema 3. Isotopenbereinigtes Fragmentierungsschema des Abbaus von **8** bei 70 eV Elektronenenergie


(a) %-Anteil nicht genau anzugeben.

Die für die  $R_3C^+$ -Bildung erforderliche Abspaltung eines  $B_2$ -Radikals ist, wie die Intensitäten des  $R_3C$ -Ions zeigen, dann begünstigt, wenn das Radikal durch eine RO-Gruppe stabilisiert wird. Ist dies, wie bei **8**, nicht der Fall, dann kommt eine unter Methylgruppenwanderung erfolgende Abspaltung eines Bor-Radikals zum Zuge, die zu einem Bor-stabilisierten Carbenium-Ion führt. Dieser Prozeß tritt auch bei **2** auf; das austretende Radikal nimmt dabei die Methoxygruppe mit. Im Fall von **8** wird darüber hinaus noch ein Zerfall des Molekül-Ions unter Austritt des relativ stabilen *tert*-Butyl-Radikals beobachtet.

Da bei der Spaltung der Bor-Bor-Bindung auch Bruchstücke auftreten, die durch Austausch von Substituenten entstehen, bei **1** also  $(CH_3O)_2B^+$  und  $[(CH_3)_3C]_2B^+$ , ist anzunehmen, daß sich die Konfiguration der Diboran(4)-Verbindungen im Radikalkation von der im Grundzustand unterscheidet. Kationbildung bedeutet ja Erhöhung des Elektronenmangels in den Dibor-Verbindungen, und daher könnten im Radikalkation Elektronenmangelbindungen auftreten, die einen relativ raschen Platzwechsel der RO- und  $R_3C$ -Gruppen ermöglichen.

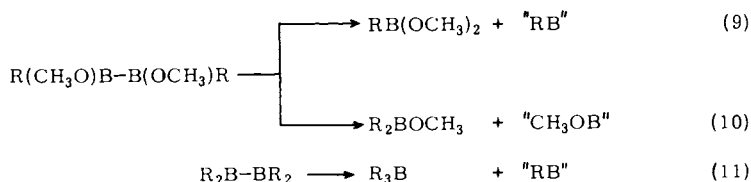
Der weitere Abbau der Bruchstück-Ionen erfolgt unter Eliminierung stabiler Teilchen, hauptsächlich von Isopren und Propen, ein für den Zerfall von *tert*-Butylverbindungen gängiges Muster.

### Thermische Zersetzung

Alle Tetraalkyldiborane(4) sind thermisch wenig stabil. Sie zersetzen sich um so leichter, je kleiner die an die Bor-Atome gebundenen Alkylgruppen sind. So sind **8** und

**11** von etwa vergleichbarer Stabilität, gefolgt von **9**. Drastisch steigt dann die Zersetzungsgeschwindigkeit zu **10**, dem Tetraethyl-Derivat, an, das in wenigen Minuten bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zerfällt. Als stabilste Verbindung in der hier beschriebenen Reihe erwies sich **2**, ihm steht **1** aber nur wenig nach.

Die thermische Zersetzung von **2** und **9** folgt in der Anfangsphase einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Zersetzungsprodukte von **1** und **2** sind gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren Organyldimethoxy- und Diorganylmethoxyborane. Aus den  $\text{B}_2\text{R}_4$ -Verbindungen entstehen Trialkylborane neben geringen Anteilen von Alkyldiboranen  $\text{R}_{4-n}\text{B}_2\text{H}_{2+n}$ . Hochfeldsignale in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Zersetzungsprodukte weisen auf polyedrische Borane („Bor(I)-Verbindungen“) hin. Diese Befunde legen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Zersetzung eine intramolekulare Disproportionierung nach (9)–(11) nahe.



Wegen der größeren Wanderungstendenz der  $\text{CH}_3\text{O}$ - im Vergleich zur Alkyl-Gruppe ist der Weg (9) relativ zu (10) begünstigt. Analoges gilt auch für die Zersetzung von **2**, da hier bevorzugt Di-*tert*-butylmethoxyboran entsteht. Darüber hinaus findet auch Isomerisierung der *tert*-Butylgruppen statt, was auf Dehydroborierungs-Hydroborierungsreaktionen hinweist. Erstere spielen bei der Zersetzung von **8**, **9** und **11** eine wesentliche Rolle, wie der relativ hohe Anteil an Organyldiboranen(6) unter den Pyrolyse-Produkten von **9** belegt. Ob sich die kontrollierte Zersetzung von Tetraalkyldiboranen(4) oder ihrer Vorstufen zur Darstellung der bisher unbekanntenen Polyorganylborane  $(\text{RB})_x$  eignet, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Die Unterstützung dieser Arbeit durch den *Fonds der Chemischen Industrie*, insbesondere durch ein Doktorandenstipendium an H. P., möchten wir besonders dankbar anerkennen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* stellte das Kernresonanzgerät zur Verfügung, und die *BASF-Aktiengesellschaft* förderte diese Untersuchung ebenfalls. Wir danken hierfür, desgleichen Frau *D. Ewald* für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für analytische Arbeiten sowie Herrn Dr. habil. *B. Wrackmeyer* für Anregungen und Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß entweder in einem Vakuumsystem oder unter Argon-Schutzgas durchgeführt. Zur Verfolgung von Reaktionsabläufen stand ein Bruker-WP 200 Multikernresonanzgerät zur Verfügung. – Massenspektren: Varian-Gerät CH7 (Direkteinlaß). – Wegen der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Tetraorganyldiborane(4) und ihrer explosionsartigen Verbrennung erhielten wir meist unbefriedigende Elementaranalysen. Daher basiert die Charakterisierung der Verbindungen auf NMR- und MS-Daten, die sehr viel genauer über den Reinheitsgrad der untersuchten Proben Auskunft geben als die Elementaranalyse.



*1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimethoxydiboran(4)* (1): Eine Lösung von 3.33 g (22.4 mmol)  $B_2(OCH_3)_4$  in 10 ml Pentan wurde auf  $-70^\circ C$  gekühlt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 30 ml einer 1.5 M Lösung von  $LiC(CH_3)_3$  in Pentan versetzt. Dabei ist darauf zu achten, daß sich keine Krusten bilden und eine gut durchmischte Suspension resultiert. Unter Rühren läßt man im Laufe von 2 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt dann weitere 16 h. Danach frittet man das Unlösliche ab und wäscht es sehr gut mit Pentan aus. Das Filtrat lieferte bei der fraktionierenden Destillation nach einem kleinen Vorlauf von  $B_2(OCH_3)_4$  (0.30 g, Sdp. bis  $28^\circ C/1$  Torr) beim Sdp.  $28-36^\circ C/0.5-0.1$  Torr 3.4 g 1; die Redestillation ergab 2.95 g (66%) reines 1 vom Sdp.  $41^\circ C/2$  Torr.

$C_{10}H_{24}B_2O_2$  (197.9) Ber. C 60.60 H 12.22  
Gef. C 61.77 H 12.36 Molmasse 198 ( $^{11}B$ , MS)

*Tri-tert-butylmethoxydiboran(4)* (2): Wie vorstehend brachte man 5.44 g (37.3 mmol)  $B_2(OCH_3)_4$  in 50 ml Pentan mit 74.8 ml einer 1.5 M  $LiC(CH_3)_3$ -Lösung in Pentan zur Reaktion. Es wurde analog aufgearbeitet. Die Destillation lieferte sofort reines 2 vom Sdp.  $46^\circ C/10^{-2}$  Torr. Ausb. 5.5 g (67%).

$C_{13}H_{30}B_2O$  (224.0) Ber. C 69.71 H 13.50  
Gef. C 69.67 H 13.44 Molmasse 224 ( $^{11}B$ , MS)

*Versuch zur Darstellung von Tetra-tert-butylidiboran(4)*: Unter kräftigem Rühren tropfte man bei  $-30^\circ C$  in eine Lösung von 3.86 g (26.1 mmol)  $B_2(OCH_3)_4$  in 10 ml Pentan 10 ml einer 1.5 M  $LiC(CH_3)_3$ -Lösung in Pentan. Dann wurde die Suspension auf  $-60^\circ C$  abgekühlt und mit weiteren 59.5 ml der Organolithium-Verbindung umgesetzt. (Falls die Krusten nicht durch den Rührer zerkleinert werden, ist mechanisch nachzuhelfen.) Nach Erwärmen auf Raumtemp. ließ man 18 h nachreagieren. Die  $^{11}B$ -NMR-Analyse einer klaren Lösung zeigte nur die Bildung von 2, nicht aber von  $B_2[C(CH_3)_3]_4$  an. Ein kleiner Teil der Suspension wurde in ein 10-mm-NMR-Rohr gefüllt und 6 h bei  $40^\circ C$  gehalten. Hierbei wurde nur die Bildung von  $\approx 5\%$   $B[C(CH_3)_3]_3$ ,  $\delta^{11}B = 82.2$ , beobachtet. Nach Abfritten vom Unlöslichen und Auswaschen mit Pentan lieferte die fraktionierende Destillation 3.48 g (66%) 2 vom Sdp.  $45-46^\circ C/10^{-2}$  Torr. Das Massenspektrum des Destillats wies neben dem für 2 zu erwartenden Muster im Bereich der Massenzahlen 248–251 sehr schwache Signale mit typischem  $B_2$ -Muster auf. Sie sind  $B_2[C(CH_3)_3]_4$  zuzuordnen (oder einem Isomeren). Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum war diese Spezies aber nicht nachweisbar.

*Tri-tert-butylmethylidiboran(4)* (8)

a) Die Lösung von 1.71 g (7.65 mmol) 2 in 10 ml Ether wurde auf  $-30^\circ C$  gekühlt. Unter kräftigem Rühren fügte man 22.3 ml einer 0.685 M  $LiCH_3$ -Lösung in Ether zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührte man weitere 6 h. Die Lösung zeigte danach  $^{11}B$ -NMR-Signale bei 114.4, 102.5,  $-12.6$  und  $-17.5$  ppm. Nach Abtrennen des Unlöslichen wurde das Filtrat bei 10 Torr eingeeengt. Aus dem Rückstand gingen beim Sdp.  $41^\circ C/10^{-2}$  Torr 0.48 g (30%) 8 als farblose, oxidationsanfällige Flüssigkeit über.

$C_{13}H_{30}B_2$  (208.0) Ber. C 75.07 H 14.54 Gef. C 72.65 H 14.36

b) 1.58 g (7.07 mmol) 2 in 10 ml Ether wurden bei  $-60^\circ C$  mit 10.3 ml einer 0.685 M etherischen  $LiCH_3$ -Lösung umgesetzt. Aus der klaren Lösung schied sich erst ab etwa  $0^\circ C$  ein unlösliches Produkt aus. Es wurde nach einstdg. Rühren bei Raumtemp. abgetrennt. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte danach folgende Signale: (ppm, %), 114.8 (18.6), 102.9 (17.9), 64.6 (3), 52.1 (5), Signalgruppen zwischen  $-9.0$  und  $-23.7$  (55.9). Nach zweitägigem Stehenlassen der NMR-Probe ergab sich folgendes Bild: 113.6 (2.3), 102.3 (18.7), 85.3 (8.1), 64.4 (2.5), 52.4 (5) sowie  $-8.0$  bis  $-23.2$  (63.4). Von der Lösung wurde nach 3 h der Ether bei 30 Torr abkondensiert. Die Destillation bei diesem Druck brachte beim Sdp.  $40-46^\circ C$  0.52 g einer Flüssigkeit, die sich gemäß  $^{11}B$ -NMR-Analyse aus 53% 2, 41% 8 und 6% Trialkylboranen ( $\delta^{11}B = 86.7, 85.3$ ) zusammensetzte. Die auf  $-78^\circ C$  gekühlte Vorfalle enthielt ein Gemisch aus 85%

$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BCH}_3$  [ $\delta^{11}\text{B} = 85.3$ ;  $\delta^1\text{H} = 1.02$  (6), 0.74 (1)] und 15%  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{B}_2\text{CH}_3$  ( $\delta^{11}\text{B} = 102.6$ ).

*Tetraisopropyldiboran(4)* (**9**): Zu 1.75 g (12 mmol)  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$  in 10 ml Pentan tropften unter Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  90 ml einer 0.54 M Lösung von  $\text{LiCH}(\text{CH}_3)_2$  in Pentan. Die entstandene Suspension ließ man nach Auftauen 2 h bei Raumtemp. nachreagieren. Dann wurde das Unlösliche abgetrennt, zunächst Pentan bei 10 Torr weitgehend abkondensiert und danach bei  $10^{-3}$  Torr gebildetes  $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ , das in einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Falle aufgefangen und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Durch Erwärmen auf  $40^\circ\text{C}$  kondensierte **9** in die auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage. Dieses Kondensat enthielt  $\approx 10\%$   $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ; es konnte durch Wiederholung der fraktionierenden Kondensation als leichter flüchtige Komponente fast vollständig entfernt werden. Ausb. 1.4 g (60%) **9**, eine leicht bewegliche, an der Luft selbstentzündliche, bei Raumtemp. instabile Flüssigkeit.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2$  (193.4) Ber. C 74.30 H 14.55 Gef. C 74.22 H 14.12

*1,2-Di-tert-butyl-1,2-diethylidiboran(4)* (**11**): Zu einer Lösung von 2.77 g (14 mmol) **1** in 10 ml Pentan kondensierte man 1.60 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Unter Rühren wurde aufgetaut. Erst bei Raumtemp. setzte eine Trübung der Lösung ein. Nach 4 h zeigte die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Analyse noch unumgesetztes **1** an. Daraufhin wurden nochmals 1.6 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  sowie 10 ml Pentan hinzukondensiert. Beim Rühren bei Raumtemp. bildete sich nun sehr viel mehr Unlösliches. Nach 1 h wurde vom Unlöslichen abgetrennt und das Pentan bei 30–20 Torr weitgehend abkondensiert. Durch fraktionieren der Kondensation (Bad  $40^\circ\text{C}$ , Falle  $-20^\circ\text{C}$ ) wurden 1.98 g (73%) **11** erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2$  (194.0) Ber. C 74.30 H 14.55  
Gef. C 68.52 H 13.18 Molmasse 194 ( $^{11}\text{B}$ , MS)

Die Analyse ergab zwar das richtige C: H-Verhältnis; die Verbrennung verlief aber explosionsartig. Die NMR-Spektren zeigten keine Verunreinigung durch  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen an.

#### Versuche zur Darstellung von Tetraethylidiboran(4) (**10**)

a) Zu 0.55 g (3.8 mmol)  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$  in 10 ml Pentan wurden 1.73 g (15.1 mmol)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  kondensiert. Beim Auftauen beobachtete man ab  $-35^\circ\text{C}$  eine leichte Gelbfärbung unter Bildung eines gallertartigen Niederschlags. Ab  $-20^\circ\text{C}$  färbte sich die Lösung braun. Sie enthielt nach  $^{11}\text{B}$ -NMR-Analyse  $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (**10**) [ $\delta^{11}\text{B} = 105.5$  (relative Signalintensität 1.2)],  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [87.4 (2.6)],  $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OCH}_3)_2$  [32.9 (1.3)] und eine unbekannte Bor-Verbindung [9.1 (1.0)]. Bereits nach 5 min bei Raumtemp. hatte sich das Intensitätsverhältnis der Signale bei 105.5 und 87.4 ppm von 1: 2.2 nach 1: 2.5 verschoben, und nach 8 min war **10** nicht mehr nachweisbar. Dafür fanden sich neue Signale bei 76.7 und  $-9.3$  ppm.

b) Zu 1.20 g (8.20 mmol)  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$  wurden 2.70 g (23.6 mmol)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  kondensiert. Das Gemisch ließ man unter Rühren – Durchmischung war nur zu Beginn der Reaktion möglich – bei  $-35^\circ\text{C}$  reagieren. Nach 2stdg. Stehenlassen bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde alles Flüchtige abkondensiert (0.82 g) bei einer Badtemp. bis  $-10^\circ\text{C}$ . Laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Analyse enthielt das Kondensat, das sich spontan an der Luft entzündete,  $\approx 80\%$   $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  neben  $\approx 20\%$   $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

*Thermolyse von 1*: Eine Probe von **1** wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und 20 h bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten. Danach zeigte das  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum ein Signal bei 53 mit Schulter bei 52 ppm, herrührend von Dibutylmethoxyboranen ( $\approx 30\%$ ) sowie ein Signal bei 30.4 ppm (50%), das *tert*-Butyldimethoxyboran anzeigt. Außerdem lag noch ein Signal bei 34.9 ppm (20%), mutmaßlich von einem Boroxin herrührend, das aber nicht sicher zuzuordnen ist.

Bei  $60^\circ\text{C}$  zersetzte sich **1** in 13 h nur zu 12%.

*Thermolyse von 2*: Wie vorstehend wurde eine Probe von **2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  15 h bei  $70^\circ\text{C}$  gehalten. Danach lagen noch 5% **2** unzersetzt vor.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei 53.7 und 50.4 ppm zeigen die Bildung von  $\text{R}_2\text{BOCH}_3$  an, wobei letzteres dem Di-*tert*-butylmethoxyboran zuzuordnen ist ( $\delta^{11}\text{B} =$

50.2<sup>24)</sup>). Es erfolgt also Isomerisierung der *tert*-Butylgruppe. Neben dem Signal von  $(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{OCH}_3)_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = 30.2$ ) fand sich noch eine breite Signalgruppe um  $-10$  ppm (Polyborane?). Im Bereich der  $\text{R}_3\text{B}$ -Verbindungen (80–88 ppm) lag ein schwaches Signal mit  $\approx 5\%$  der Gesamtintensität.

**Thermolyse von 8:** **8** wurde im NMR-Rohr mit dem vierfachen seines Volumens  $\text{C}_6\text{D}_6$  verdünnt. Nach Abschmelzen und 17.5stdg. Erhitzen auf  $70^\circ\text{C}$  war es vollständig zersetzt. Gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Analyse enthielt die dunkelbraune Lösung 85%  $\text{R}_3\text{B}$ -Verbindungen ( $\delta^{11}\text{B} = 86.7$  mit Schulter bei 85 ppm, breites Signal). Bei 34 ppm zeigte sich ein breites Signal, bei 23.8 ppm lag ein Dublett vor; ersteres deutet die Bildung von  $(\text{R}_2\text{BH})_2$ , letzteres von  $(\text{RBH}_2)_2$ <sup>20)</sup> an.

**Thermolyse von 11:** **11**, mit dem Dreifachen seines Volumens  $\text{C}_6\text{D}_6$  verdünnt, war nach 10stdg. Erhitzen bei  $75^\circ\text{C}$  quantitativ zersetzt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte danach Signale bei 86.7 ppm [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ], 85.2 [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ] (beide im Verhältnis 1:1) sowie bei 35.5 und 33.8. Letztere sind breit und werden bei H-Entkoppelung schärfer, ein Hinweis auf das Vorliegen von  $\text{R}_2\text{B}(\text{H})_2\text{BR}_2$ -Verbindungen. Die beiden Signalgruppen stehen etwa im Verhältnis von 10:1.2, d. h. bei der Zersetzung von **11** entstehen bevorzugt Trialkylborane. Im Bereich von 0 bis  $-23$  ppm lagen breite, strukturlose Signale.

Die quantitative Verfolgung der **11**-Zersetzung gehorcht im Anfangsstadium (3 h) einem Gesetz 1. Ordnung<sup>25)</sup>.

**Thermolyse von 9:** **9** wurde mit dem Vierfachen seines Volumens an  $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt, das NMR-Röhrchen abgeschmolzen und **9** bei  $43^\circ\text{C}$  im NMR-Gerät zersetzt. Alle 50 min wurde ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum registriert. **9** zerfällt dabei mit einer Halbwertszeit von 112 min nach einer Reaktion 1. Ordnung<sup>25)</sup>. Als Reaktionsprodukt wurden nachgewiesen: Triisopropylboran ( $\delta^{11}\text{B} = 86.4$ ), Diisopropylpropylboran (84.5), Triisopropyldiboran(6) (37.2 und 17.7 ppm,  $J(\text{BH})$  120 Hz) sowie Tetraisopropyldiboran(6) (31.4 ppm). Die Signalintensitäten der drei Verbindungsgruppen verhielten sich nach vollständiger Zersetzung von **9** (14 h) wie 5.4:2.4:1.

- 1) 119. Mittel.: H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, Chem. Ber. **114**, 3024 (1981), vorstehend.
- 2) H. Nöth, P. Fritz und W. Meister, Angew. Chem. **73**, 762 (1961); H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 129 (1963).
- 3) R. J. Brotherton, H. M. Manasevit und A. L. McCloskey, Inorg. Chem. **1**, 749 (1962).
- 4) W. Biffar, H. Nöth und H. Pommerening, Angew. Chem. **92**, 63 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 56 (1980).
- 5) K. Schlüter und A. Berndt, Angew. Chem. **92**, 64 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 57 (1980).
- 6) P. L. Timms, Chem. Commun. **1968**, 1525.
- 7) E. Wiberg und W. Ruschmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1583 (1937).
- 8) H. Nöth, Habilitationsschrift, Univ. München 1962.
- 9) R. W. Auten und C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3398 (1952).
- 10) K. Smith und K. Saminathan, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2297.
- 11) Nach unseren heutigen Kenntnissen dürfte diese Verbindung nicht ohne vollständige Zersetzung destillierbar sein.
- 12) R. Köster und G. Benedikt, Angew. Chem. **76**, 650 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 515 (1964).
- 13) G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5293 (1954); A. K. Holliday und G. N. Jessop, J. Chem. Soc. A **1967**, 889; J. J. Ritter, Dissertation, Univ. of Maryland 1971.
- 14) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961).
- 15) Eine Kurzmitteilung findet sich in Lit.<sup>4)</sup> Berndt und Mitarb.<sup>5)</sup> kamen unabhängig von uns zu denselben Ergebnissen. Die Alkylierungsmethode geht auf B. M. Mikhailov und A. F. Galkin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1962**, 619 [Chem. Abstr. **57**, 16642h (1962)], zurück.

- 16)  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch ließ sich im Reaktionsgemisch hierbei kein  $\text{B}_2\text{R}_4$  nachweisen. Ein Molekülpeak bei  $m/e = 248 - 252$  mit typischem  $\text{B}_2$ -Muster weist aber  $\text{B}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  nach. Wahrscheinlich handelt es sich dabei aber nicht um  $\text{B}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ , sondern um ein Isomeres, z. B.  $\text{B}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .
- 17) Ob sich hierbei  $\text{Li}[\text{B}_2(\text{OCH}_3)_5]$  und/oder  $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{OCH}_3)_6]$  bildet, haben wir bisher nicht untersucht. Das bei den Umsetzungen nach (3) und (4) anfallende Unlösliche zeigte reduzierende Eigenschaften und weist somit auf Produkte mit intakten B-B-Bindungen hin.
- 18) *H. Nöth* und *T. Taeger*, *J. Organomet. Chem.* **142**, 281 (1977)
- 19) Zur quantitativen Umsetzung von **2** nach (5) benötigt man einen  $\text{LiCH}_3$ -Überschuß. Selbst dann ließ sich **8** nur in  $\approx 30\%$  Ausbeute isolieren. Wir haben allerdings nicht versucht, die Darstellung von **8** zu optimieren. Der erforderliche  $\text{LiR}$ -Überschuß ist ein weiterer Hinweis auf die Boratbildung.
- 20) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *NMR Spectra of Boron Compounds in NMR Basic Principles and Application*, Vol. 14, Editors *P. Diehl*, *E. Fluck*, *R. Kosfeld*, Springer-Verlag, Heidelberg und New York 1978.
- 21) *H. J. Becher*, *W. Sawodny*, *H. Nöth* und *W. Meister*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314**, 226 (1962).
- 22) <sup>22a)</sup> *L. Trefonas* und *W. N. Lipscomb*, *J. Chem. Phys.* **28**, 54 (1958); *M. Atoji*, *P. J. Wheatley* und *W. N. Lipscomb*, ebenda **27**, 196 (1957). – <sup>22b)</sup> *J. D. Odom*, *J. E. Saunders* und *J. R. Durig*, *J. Chem. Phys.* **56**, 1643 (1972).
- 23) Beim massenspektroskopischen Abbau von  $\text{B}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$  konnte z. B. selbst bei nur 15 eV Elektronenenergie kein Molekül-Ion beobachtet werden. *T. Taeger*, Dissertation, Univ. München 1977.
- 24) *H. Bauer*, Diplomarbeit, Univ. München 1980.
- 25) Arbeitsbericht *H. Pommerening*, Univ. München 1980.

[21/81]