

## Synthese und Eigenschaften von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-borirenen

Carl Habben und Anton Meller\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

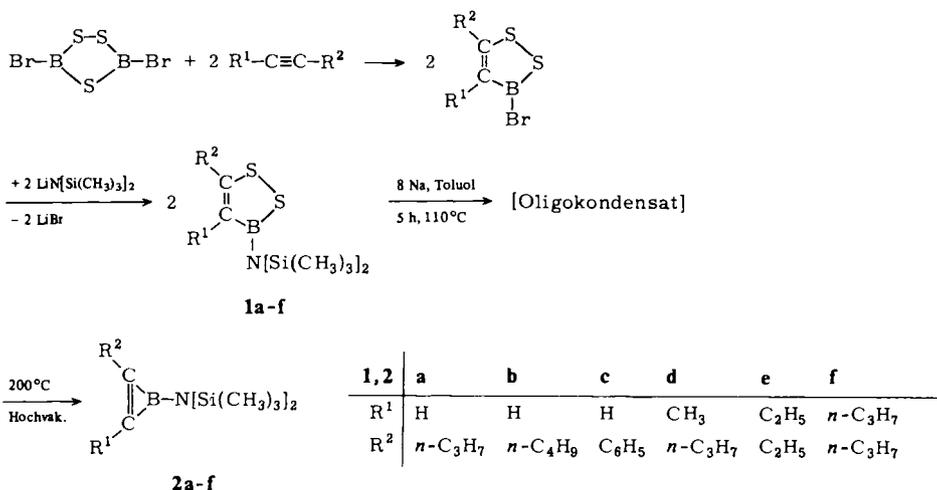
Eingegangen am 19. Dezember 1983

### Synthesis and Properties of 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]borirenes

The reaction of the 3-[bis(trimethylsilyl)amino]-1,2,3-dithiaboroles **1a–f** with sodium leads to ring contraction with formation of the hitherto unknown 1-[bis(trimethylsilyl)amino]borirenes **2a–f**.  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra, IR and MS dates are reported.

Nach der Hückelschen Aromatenregel<sup>1)</sup> stellen  $2\pi$ -Aromaten wie das Cyclopropenium-Kation die einfachsten aromatischen Verbindungen<sup>2)</sup> dar. Das Interesse an dreigliedrigen heteroaromatischen Systemen führte zu einer Reihe von Untersuchungen<sup>3)</sup> zur Stabilität von  $2\pi$ -Aromaten mit Bor als Ringglied. Ab initio-MO-Rechnungen<sup>4)</sup> zeigten, daß die Resonanzenergie des Boracyclopropens (Borirens) mit 47 kcal/mol etwa 70% der Resonanzenergie des Cyclopropenium-Kations beträgt.

Bisherige Versuche zur Darstellung von Borirenderivaten, wie die Photoumlagerung von Diphenyl(phenylethynyl)boran in Benzol<sup>5)</sup> oder die Umsetzung von Di-*tert*-butylacetylen mit Dibrommethylboran in Gegenwart von  $\text{C}_8\text{K}$ <sup>6)</sup>, haben noch nicht zur Isolierung von Reinsubstanzen geführt, so daß es bisher nicht möglich war, spektroskopische Daten für die Ringatome zuzuordnen und so die experimentellen Ergebnisse mit der berechneten Aromatizität des Borirensystems zu korrelieren<sup>7)</sup>.



Das System des 1,2,3-Dithiaborols **1**, welches durch Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan mit Alkinen zugänglich ist<sup>8)</sup>, bildet nach Einführung des Bis(trimethylsilyl)amino-Restes ein geeignetes Ausgangsprodukt zur Darstellung von Borirenen durch Schwefel-Eliminierung unter Ringkontraktion. Die Umsetzung der Verbindungen **1a–f** mit Natrium in siedendem Toluol führt zu Oligokondensaten in Form von gelben, pulverisierbaren Feststoffen, deren Pyrolyse im Hochvakuum die entsprechenden Borirenderivate **2a–f** als farblose Flüssigkeiten liefert<sup>9)</sup>.

Die oligomeren Zwischenprodukte konnten noch nicht eindeutig charakterisiert werden. Molmassenbestimmungen (dampfdruckosmometrisch) in  $\text{CCl}_4$  und Benzol ergaben Werte zwischen 800 und 1000. Zur Klärung der Frage, ob die dargestellten Verbindungen **2** in Lösung monomer vorliegen, wurde von **2b** eine Molmassenbestimmung (dampfdruckosmometrisch) durchgeführt. Der gefundene Wert 268 stimmt mit dem für **2b** berechneten (253) gut überein.

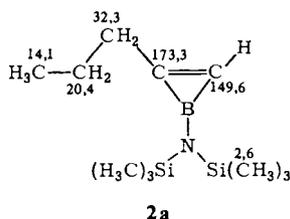
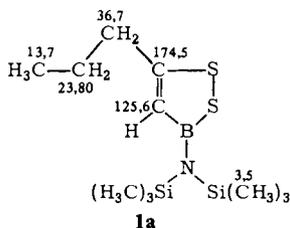
## Spektren

**MS:** Die Elektronenstoßionisationsspektren (70 eV) der Dithiaborole **1a–f** wie auch der Borirene **2a–f** zeigen für die jeweilige Verbindungsklasse übereinstimmende Fragmentierungsmuster. Bei den Dithiaborolen **1** entspricht der Basispeak dem Fragment-Ion, welches nach Abspaltung des Alkin-Teiles und einer Methylgruppe entsteht. Ein Fragment  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  tritt bei **1a–f** mit relativen Intensitäten von 40–90% auf, eine Fragmentierung unter Eliminierung der Disulfanbrücke wird nicht beobachtet. Bei den Borirenen **2a–e** bildet in den EI-Spektren  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  den Basispeak, bei **2f** das Trimethylsilyl-Ion ( $m/z = 73$ ). Bei **2a–d** liegt die rel. Intensität des Molekül-Ions zwischen 5 und 16%, bei **2e** und **f** bei ca. 25%. Auch die Feldionisationsspektren von **2a–f**, in denen  $\text{M}^+$  zugleich den Basispeak bildet, liefern keinen Hinweis auf das Vorliegen von Dimeren. – Die Zuordnung von  $\text{M}^+$  wurde bei **2a, b, d, e** und **f** durch hochauflösende Massenspektren (peak matching) gesichert.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Die bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des Signals des olefinisch am Ringkohlenstoff gebundenen Wasserstoffs von 6.17 ppm bei **1a** und **b** auf etwa 8 ppm in **2a** und **b** steht in guter Übereinstimmung mit einem aromatischen Charakter der Verbindungen **2**. Im Falle von **2c** war eine Zuordnung noch nicht möglich.

**<sup>11</sup>B-NMR-Spektren:** Die <sup>11</sup>B-NMR-Signale der Ausgangsdithiaborole **1** liegen zwischen 55 und 50 ppm. Die Eliminierung der Disulfanbrücke in **1a–f** führt zu einer charakteristischen Hochfeldverschiebung um  $\approx 25$  ppm in **2a–f**. Die in den 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]borirenen **2** gefundenen  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von etwa 26 ppm sind – berücksichtigt man den Substituenten – in guter Übereinstimmung mit einem Wert für das nur im Gemisch erhaltene 2,3-Di-*tert*-butyl-1-methylboriren, der entweder 35.9 oder 38.5 ppm beträgt<sup>10)</sup> und für 1-*tert*-Butylborirene<sup>7)</sup>, wo sie um 45 ppm liegen.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:** Bei Raumtemperatur ist bei den Dithiaborolen **1** im Bereich doppelt gebundenen Kohlenstoffs jeweils nur ein Signal registrierbar, es wird dem an Schwefel gebundenen Ringkohlenstoffatom zugeordnet. Infolge der Kopplung mit dem Quadrupolkern Bor tritt das Signal des borständigen Kohlenstoffs nur bei tiefen Temperaturen in Erscheinung. Dementspre-



Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sowie massenspektrometrische Fragmente der dargestellten Verbindungen ( $\delta^{11}\text{B}$ ,  $\delta^{29}\text{Si}$  und IR s. Tab. 3). Bei den Massenspektren wird der Peak mit dem höchsten  $m/z$ -Wert und in [ ] der Basispeak angegeben

Verbindung		NMR $\delta^1\text{H}$	(a) $^3J[\text{Hz}]$ (b) $^4J[\text{Hz}]$	NMR $\delta^{13}\text{C}$ (c) nur bei $-54^\circ\text{C}$ registrierbar	Massenspektren (d) EI (e) FI
<b>1a</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.26 (s) [18H]		3.5	(d) 303 [220]
	CH <sub>3</sub>	} 0.85 – 1.85 (br) [5H]		13.7	(e) 303
	CH <sub>2</sub>			23.8	
	=C-CH <sub>2</sub>	2.58 – 2.82 (br) [2H]		36.7	
	=CH-B	6.17 (s) [1H]		125.6 (c)	
=C-S			174.5		
<b>1b</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.26 (s) [18H]		3.5	(d) 317 [200]
	CH <sub>3</sub>	} 0.95 – 1.78 (br) [7H]		14.0	(e) 317
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>			22.2, 32.6	
	=C-CH <sub>2</sub>	2.72 (t) [2H]	(a) 7	34.7	
	=CH-B	6.17 (s) [1H]		125.5 (c)	
=C-S			174.7		
<b>1c</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.22 (s) [18H]		3.5	(d) 337 [220]
	=CH-B	6.58 (s) [1H]		125.2 (c)	(e) 337
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.22 – 7.67 (br) [5H]			
	Ar-CH			126.5, 128.6, 129.5	
	Ar-C-1			135.7	
=C-S			170.6		
<b>1d</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.15 (s) [18H]		2.9	(d) 317 [220]
	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	} 0.82 – 1.1 (br) [5H]		13.9	(e) 317
	CH <sub>2</sub>			22.9	
	4-CH <sub>3</sub>	1.90 (s) [3H]		15.5	
	=C-CH <sub>2</sub>	2.18 – 2.30 (br) [2H]		34.5	
=C-B			133.5 (c)		
=C-S			170.2		
<b>1e</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.18 (s) [18H]		3.1	(d) 317 [220]
	CH <sub>3</sub>	1.05 (t) [3H]	(a) 7 } (a) 7 } (a) 7 } (a) 7 }	15.1	(e) 317
	CH <sub>3</sub>	1.28 (t) [3H]		22.7	
	=C-CH <sub>2</sub>	2.43 (q) [2H]		25.8	
	=C-CH <sub>2</sub>	2.78 (q) [2H]		139.0 (c)	
=C-B			172.0		
<b>1f</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.18 (s) [18H]		3.0	(d) 345 [220]
	CH <sub>3</sub>	} 0.83 – 1.88 (br) [10H]		14.0, 14.5	(e) 345
	CH <sub>2</sub>			23.5, 23.9	
	=C-CH <sub>2</sub>	2.24 – 2.86 (br) [4H]		32.1, 34.2	
	=C-B			138.0 (c)	
=C-S			170.6		
<b>2a</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.22 (s) [18H]		2.6	(d) 239 [224]
	CH <sub>3</sub>	0.83 – 1.07 (br) [3H]		14.1	M - CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub>	1.47 – 1.85 (br) [2H]		20.4	(e) 239
	=C-CH <sub>2</sub>	2.4 (t) [2H]	(a) 7	32.3	
	=CH-B	8.07 (t) [1H]	(b) 1.1	149.6 (c)	
=CR <sup>2</sup> -B			173.3 (c)		
<b>2b</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.20 (s) [18H]		2.6	(d) 253 [238]
	CH <sub>3</sub>	0.87 – 1.09 (br) [3H]		14.3	M - CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.18 – 1.70 (br) [4H]		22.4, 29.3	(e) 253
	=C-CH <sub>2</sub>	2.37 – 2.80 (br) [2H]		30.1	
	=CH-B	8.05 (t) [1H]	(b) 1.1	149.6 (c)	
CR <sup>2</sup> -B			173.3 (c)		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	NMR $\delta^1\text{H}$	(a) $^3J[\text{Hz}]$ (b) $^4J[\text{Hz}]$	NMR $\delta^{13}\text{C}$ (c) nur bei $-54^\circ\text{C}$ registrierbar	Massenspektren (d) EI (e) FI
2c				(d) 273 [258] M - CH <sub>3</sub> (e) 273
2d	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.18 (s) [18H] CH <sub>3</sub> 0.87 - 1.05 (br) [3H] CH <sub>2</sub> 1.42 - 1.88 (br) [2H] 2-CH <sub>3</sub> 2.10 (s) [3H] = C - CH <sub>2</sub> 2.18 - 2.48 (br) [2H] = CR <sup>1</sup> - B = CR <sup>2</sup> - B		2.6 14.5 21.3 13.7 31.4 158.5 (c) 162.8 (c)	(d) 253 [238] M - CH <sub>3</sub> (e) 253
2e	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.18 (s) [18H] CH <sub>3</sub> 1.14 (t) [6H] CH <sub>2</sub> 2.53 (q) [4H] = C - B	(a) 7 (a) 7	2.5 13.3 22.4 162.9 (c)	(d) 253 [238] M - CH <sub>3</sub> (e) 253
2f	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.18 (s) [18H] CH <sub>3</sub> } CH <sub>2</sub> } 0.91 - 1.85 (br) [10H] = C - CH <sub>2</sub> } 2.28 - 2.58 (br) [4H] = C - B		2.6 14.6 21.7 31.2 162.1 (c)	(d) 281 [73] [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (e) 281

chend wird in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2a** - **f** bei Raumtemperatur kein Signal für  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff registriert. Die durch Tieftemperaturmessungen erhaltenen Werte liefern bei **2a**, **b** und **d** zwei Signale für die unterschiedlich substituierten Ringglieder 2 und 3, eine genaue Zuordnung ist wie im Beispiel von **1a** und **2a** möglich.

Im Falle des phenylsubstituierten Borirens **2c** war eine eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale noch nicht möglich. Infolge der durch den Borirenring erzeugten Effekte verlagern sich beim Übergang der Verbindungen **1** zu **2** die chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylgruppe um etwa 0.5 - 1 ppm zu höherem Feld, bei den am Ringkohlenstoff gebundenen Methylengruppen dagegen um ca. 3 ppm zu höherem Feld. Mit zunehmender Entfernung vom Ringgerüst werden diese Verschiebungen proportional geringer. - In den 1-*tert*-Butylboriren-Derivaten<sup>7)</sup> liegen die bei  $-30^\circ\text{C}$  registrierten  $^{13}\text{C}$ -Signale der Ringkohlenstoffe zwischen 193.1 und 182.9 ppm, in 2,3-Di-*tert*-butyl-1-methylboriren wird jetzt<sup>10)</sup>  $\delta^{13}\text{C}$  bei 180.1 ppm zugeordnet.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen zeigt beim Übergang von **1a**, **b** nach **2a**, **b** eine Tieffeldverschiebung von etwa 3 ppm, beim Übergang von **1d** - **f** eine größere Tieffeldverschiebung um ca. 6 ppm. Neueste ab initio- und MNDO-Rechnungen<sup>11)</sup> zeigen, daß der Energieunterschied für eine planare gegenüber einer senkrechten Anordnung der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe am Bor des Borirensystems mit 6.1 kcal/mol nur gering ist. Die gefundenen Effekte sind offenbar eine Folge der durch die Substituenten in Position 2 und 3 bewirkten sterischen Einflüsse.

IR-Spektren: Die höchstfrequente Ringschwingung erscheint in den Derivaten **2** zwischen 1630 und 1705  $\text{cm}^{-1}$ , was gegenüber den Dithiaborolen **1**, wo sie bei 1530 - 1540  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, eine sehr deutliche Frequenzerhöhung darstellt. In symmetrisch substituierten Cyclopropeniumkationen ( $D_{3h}$ ) liegen die entsprechenden Schwingungen in der Rasse  $A'_1$  (Raman) zwischen 1791 und 1985  $\text{cm}^{-1}$ , in der Rasse  $E'$  (IR und Raman) zwischen 1312 und 1533  $\text{cm}^{-1}$ <sup>12)</sup>. Dies zeigt in Übereinstimmung mit den ab initio-Rechnungen<sup>4)</sup> die doch etwas verminderte Aromatizität der

Borirene gegenüber den Cyclopropenium-Ionen. In 1-*tert*-Butylboriren-Derivaten<sup>7)</sup> liegt die höchste Ringschwingung zwischen 1620 und 1680  $\text{cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit unseren Resultaten.

Ein Vergleich charakteristischer NMR- und IR-Daten der Verbindungsklassen **1** und **2** gibt Tab. 3.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Remberg (Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen) für die Aufnahme der Hochauflösungs-Massenspektren.

### Experimenteller Teil

C-, H-, B- und N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – NMR-Spektren: in Methylenchlorid. <sup>1</sup>H: Bruker 60 E; <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si: Bruker WP 80 SY. Standardsubstanzen TMS (intern) und F<sub>3</sub>B · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (extern). – Massenspektren: 70 eV, Varian-MAT-CH 5 Spektrometer. Molekülpeaks durch Feldionisation gesichert. – Hochauflösungsspektren der Verbindungen **2a**, **b**, **d** – **f**: Varian 311 A Spektrometer. – IR-Spektren: Kapillarfilm-aufnahmen mit Perkin-Elmer 180-Gitterspektralphotometer.

*Ausgangsverbindungen*: 3-Brom-1,2,3-dithiaborole wurden nach Literaturangaben bereitet<sup>7,13)</sup>. – 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1,2,3-dithiaborole **1** wurden in leichter Abänderung der

Tab. 2. Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen (Siedepunkte s. Tab. 3)<sup>a)</sup>

Verbindung	Ausb. g/%	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
			C	H	B	N	
<b>1a</b>	22.5/74	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> BNS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (303.45)	Ber.	43.54	8.64	3.56	4.62
			Gef.	43.20	8.53	3.08	4.38
<b>1b</b>	24.1/76	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BNS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (317.5)	Ber.	45.40	8.99	3.41	4.41
			Gef.	45.88	8.88	3.05	4.39
<b>1c</b>	21.0/65	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BNS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (337.5)	Ber.	49.83	7.17	3.20	4.15
			Gef.	49.21	7.27	3.34	4.13
<b>1d</b>	24.8/78	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BNS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (317.5)	Ber.	45.40	8.99	3.41	4.41
			Gef.	45.53	8.43	4.41	4.22
<b>1e</b>	23.8/75	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BNS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (317.5)	Ber.	45.40	8.99	3.41	4.41
			Gef.	46.02	8.87	3.33	4.23
<b>1f</b>	24.2/70	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> BNS <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (345.5)	Ber.	48.66	9.34	3.13	4.05
			Gef.	48.27	9.47	3.09	3.92
<b>2a</b>	0.3/6	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> BNSi <sub>2</sub> (239.3)	Ber.	55.21	10.95	4.52	5.85
			Gef.	52.26	10.82	4.02	4.85
<b>2b</b>	0.35/7	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BNSi <sub>2</sub> (253.35)	Ber.	56.89	11.14	4.27	5.53
			Gef.	56.48	10.96	4.38	5.53
<b>2c</b>	0.1/2	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BNSi <sub>2</sub> (273.3)	Ber.	61.52	8.85	3.95	5.12
			Gef.	52.59	10.70	3.67	4.87
<b>2d</b>	0.2/4	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BNSi <sub>2</sub> (253.35)	Ber.	56.89	11.14	4.27	5.53
			Gef.	52.31	10.69	3.64	5.97
<b>2e</b>	0.25/5	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BNSi <sub>2</sub> (253.35)	Ber.	56.89	11.14	4.27	5.53
			Gef.	54.46	10.53	4.20	5.36
<b>2f</b>	0.3/5	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> BNSi <sub>2</sub> (281.4)	Ber.	59.75	11.46	3.84	4.98
			Gef.	53.58	10.58	2.80	3.45

<sup>a)</sup> Die Abweichungen bei den CH-Analysen von **2c** – **f** sind auf die Bildung von Borcarbid bei den Standard-Mikroanalysemethoden zurückzuführen und werden oft bei Verbindungen gefunden, die B – C-Bindungen mit Aromaten enthalten.

Tab. 3. Datenvergleich von Dithiaborolderivaten 1 mit den entsprechenden Borirederivaten 2

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Sdp. [°C] 0.01 mbar		[M] <sup>+</sup> FI		IR [cm <sup>-1</sup> ] ν (C=C)		δ <sup>1</sup> H für R <sup>1</sup> = H		δ <sup>11</sup> B		δ <sup>13</sup> C für Heteroring (-50°C)		δ <sup>29</sup> Si	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
a	H	84	62	303	239	1555	1630	6.17	8.07	52.1	27.6	125.6	149.6	4.8	7.78
b	H	92	67	317	253	1540	1640	6.17	8.05	52.2	27.7	125.5	149.6	4.69	8.06
c	H	124	85	337	273	1530		6.58		52.0	26.6	125.2	173.3	5.31	
d	CH <sub>3</sub>	96	72	317	253	1540	1705	-	-	52.0	26.6	133.5	158.5	0.45	6.86
e	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	109	68	317	253	1530	1700	-	-	55.1	26.6	139.0	162.8	0.72	6.78
f	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	126	85	345	281	1530	1700	-	-	50.8	26.5	138.0	162.1	0.82	6.75

Tab. 4. Massenspektren-Hochauflösung, Molekülmassen

	Ber. a)	Ber. b)	Gef.	Ber. a)	Ber. b)	Gef.
<b>2a</b>	239.33	239.1696	239.1696	<b>2e</b>	253.35	253.1853
<b>2b</b>	253.35	253.1853	253.1853	<b>2f</b>	281.41	281.2166
<b>2d</b>	253.35	253.1853	253.1853			

Unter Verwendung von a) Atomgewichten mit natürlicher Isotopenhäufigkeit, b) Atomgewichten mit C = 12.00.

Vorschriften in <sup>7,13</sup>) aus 3-Brom-1,2,3-dithiaborolen und Lithiohexamethylsilazan in *n*-Hexan hergestellt. Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

*Darstellung der 1,2,3-Dithiaborole 1a–f:* 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-5-propyl-(**1a**), 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-5-butyl-(**1b**), 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-5-phenyl-(**1c**), 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-methyl-5-propyl-(**1d**), 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,5-diethyl-(**1e**) und 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,5-dipropyl-1,2,3-dithiaborol (**1f**).

Bei 0 °C wurde die gerührte Lösung von 0.10 mol des entsprechend substituierten 3-Brom-1,2,3-dithiaborols (22.3 g 3-Brom-5-propyl- für **1a**, 23.7 g 3-Brom-5-butyl- für **1b**, 25.7 g 3-Brom-5-phenyl- für **1c**, 23.7 g 3-Brom-4-methyl-5-propyl- bzw. 3-Brom-4,5-diethyl- für **1d** bzw. **1e** und 26.5 g 3-Brom-4,5-dipropyl-1,2,3-dithiaborol für (**1f**) in 250 ml *n*-Hexan mit 16.7 g Lithiohexamethylsilazan (0.10 mol) versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt und dann 24 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Dekantieren von den Lithiumsalzen und Abtrennung des Solvens wurde bei 0.002 mbar destilliert. Analytische Daten s. Tab. 2 und 3.

*Darstellung der Borirene 2a–f:* 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-propyl-(**2a**), 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-butyl-(**2b**), 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-phenyl-(**2c**), 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-methyl-3-propyl-(**2d**), 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethyl-(**2e**) und 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-dipropylboriren (**2f**).

Eine aus 3.68 g Natrium (0.16 mol) in 250 ml siedendem Toluol bereitete Suspension wurde unter Rühren portionsweise mit einer Lösung von 0.02 mol des entsprechenden 3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1,2,3-dithiaborols (6.07 g **1a**, 6.35 g **1b**, 6.75 g **1c**, 6.35 g **1d**, 6.35 g **1e** und 6.91 g **1f**) in 10 ml Toluol versetzt. Anschließend wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt (Farbänderung von gelblich nach grauschwarz). Nach 8 h Stehenlassen bei Raumtemp., Dekantieren vom überschüssigen Natrium und gebildeten Salzen und Abziehen des Lösungsmittels bei 0.002 mbar wurden die zurückbleibenden gelben Festkörper im Hochvak. bei 200 °C in einem einseitig verschlossenen Glasrohr mit Destillationsvorstoß pyrolysiert. Die Redestillation der erhaltenen gelben, viskosen Flüssigkeiten bei 0.002 mbar ergab die Borirenderivate als farblose, leicht viskose Flüssigkeiten (Tab. 2).

<sup>1</sup>) E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932).

<sup>2</sup>) A. W. Krebs, Angew. Chem. **77**, 10 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 10 (1965).

<sup>3</sup>) Siehe die in Lit. <sup>4</sup>) zitierte Literatur.

<sup>4</sup>) K. K. Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2589 (1981).

<sup>5</sup>) J. J. Fisch, F. Shen und K. Tamao, Heterocycles **18**, 245 (1982).

<sup>6</sup>) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk und P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. **95**, 61 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 48 (1983).

<sup>7</sup>) Bei Fertigstellung dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis von der Synthese von 1-*tert*-Butylboriren-Derivaten, die durch Umsetzung von (Trimethylstannyl)alkinen mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) in hohen Ausbeuten erhalten werden. Spektroskopische Daten dieser Derivate, die wir einer Privatmitteilung von A. Berndt verdanken, werden in der Folge mitdiskutiert.

<sup>8</sup>) M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, C. Habben und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1182 (1983).

<sup>9</sup>) C. Habben und A. Meller, IMEBORON V: 5th Int. Symp. on Boron Chemistry, Swansea 1983, Abstracts 9, CA4.

<sup>10</sup>) P. v. R. Schleyer, Privatmitteilung.

<sup>11</sup>) P. H. M. Budzelaar, Privatmitteilung.

<sup>12</sup>) Siehe Übersicht bei Z. Yoshida, Top. Curr. Chem. **40**, 47 (1973).

<sup>13</sup>) C. Habben, W. Maringele und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 43 (1982).