

# 1,2-Diboran(4)diyl- und 1,3-Triboran(5)diyl-ditosylate und -bis(triflate): Elektronenpräzise Polyboran-Derivate mit aktiven Austrittsgruppen

Heinrich Nöth\* und Matthias Wagner

Institut für Anorganische Chemie, Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 30. März 1991

**Key Words:** Diborane(4) derivatives / Triborane(5) derivatives

## Contributions to the Chemistry of Boron, 209<sup>1)</sup>. – 1,2-Diborane(4)diyl and 1,3-Triborane(5)diyl Ditosylate and Bis(triflate): Electron-Precise Polyborane Derivatives with Active Leaving Groups

Introduction of the tosylate or triflate group into dimethylamino polyboranes gives electron-precise polyborane derivatives of high reactivity. Five representatives **1–4** of these types of compounds are reported. The  $\text{RSO}_3$  groups strengthen the B–N bond while they are good leaving groups as shown by alkylation reactions when using LiR compounds. The X-ray structure of  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{tos})_2$  (**1**) reveals  $C_2$  symmetry, and this also holds for  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  (**7**). While the two BNO

planes in **1** include an angle of  $80.8^\circ$ , the two BNC planes in **7** are closer to orthogonality ( $84.6^\circ$ ). In contrast, the bis(9-fluorenyl)diborane **10** reveals different structures in solution and the solid state. Experimental results correspond fairly well with MNDO calculations on model compounds  $\text{B}_2(\text{NH}_2)_2\text{X}_2$ , particularly with B–B and B–N bond lengths and conformations. They also suggest that nucleophilic substitutions at **1–4** may proceed by a dissoziative process.

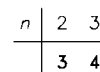
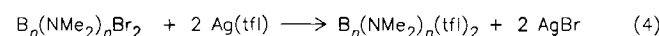
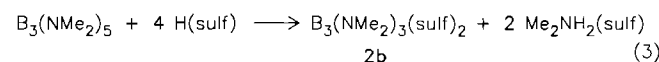
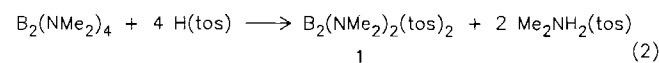
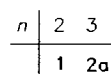
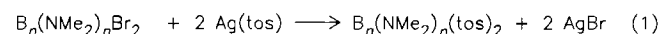
Elektronenpräzise Polyboran-Derivate  $\text{B}_n\text{X}_{n+2}$  mit  $n > 2$  sind vor allem für  $\text{X} = \text{NR}_2$  bekannt<sup>2,3)</sup>. Ihre Synthese ist mittlerweile optimiert worden<sup>4)</sup>. Damit eröffnet sich die Möglichkeit eines eingehenden Studiums ihrer Chemie. Am besten untersucht sind bisher Diboran(4)-Verbindungen  $\text{B}_2\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{R}$ )<sup>5)</sup>, unter denen sich das sterisch und elektronisch stabilisierte  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  durch beachtliche thermische Beständigkeit auszeichnet<sup>2a)</sup>. Sowohl in dieser Verbindung als auch in den längerkettigen Polyboranen  $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$  ist jeweils eine der beiden terminalen  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen mit elektrophilen Reagenzien, z.B.  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{BBr}_3$  gegen Halogen austauschbar<sup>4,6,7)</sup>. Darüber hinausgehende Substitutionen werden von einer Disproportionierung begleitet. Gleiches trifft, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, für den nucleophilen Halogen-Ersatz in  $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_n\text{X}_2$  zu. Es galt daher, nach einer besseren Austrittsgruppe  $\text{X}$  zu suchen, die wir mit  $\text{X} = \text{Tosylat (tos)}$ , Benzolsulfonat (sulf) und Triflat (tfl) gefunden haben. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und einige Reaktionen dieser neuen Di- und Triboran-Derivate.

### Synthesen

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4)diyl-ditosylat (**1**) erhält man nach Gl. (1) mit 81% Ausbeute. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung ist **1** deutlich weniger hydrolyseempfindlich.

Nach Gl (1) ist, ausgehend von  $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Br}_2$ , das 1,3-Triboran(5)diyl-ditosylat-Derivat **2a** zugänglich. Trotz der relativ guten Ausbeuten befriedigen aber diese Synthesen von **1** und **2a** nicht, da in beiden Fällen ausgehend von  $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$  zunächst die Dibromide  $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_n\text{Br}_2$  dar-

gestellt werden müssen. Bessere Startmaterialien wären die  $\text{B}_n(\text{NMe}_2)_{n+2}$ -Verbindungen selbst. Versuche zur B-N-Spaltung von  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  mit Toluolsulfonsäure führen gemäß Gl. (2) zu einem nicht trennbaren Produktgemisch. Die wesentlich bessere Löslichkeit des Triboran(5)-Derivats **2b** in Toluol macht diese Benzolsulfonat-Verbindung über den Reaktionsweg nach Gl. (3) zu einem wohlfeilen Reagenz.

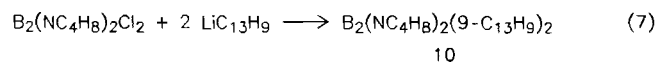
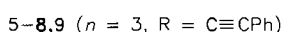
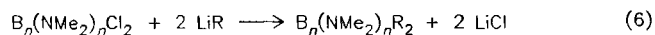
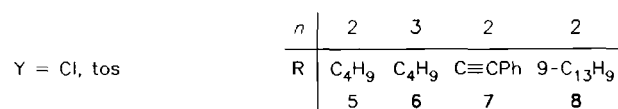
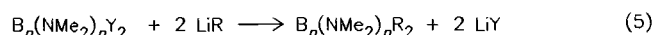


In Analogie zur Reaktion nach Gl. (1) werden gemäß Gl. (4) die Polyborandiyl-bis(triflat)-Derivate **3** und **4** erhalten. Diese sind wesentlich reaktiver als **1** und **2**, erkenntlich an ihrer hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit.

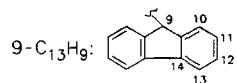
### Reaktionen

**1** wird bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  von *n*-Butyllithium quantitativ alkyliert. Dabei fällt 1,2-Di-butyl-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4)<sup>8)</sup> (**5**) mit 85% Ausbeute an. Gleiches gilt für die

Butylierung von **2a**, wobei das Triboran(5)-Derivat **6**<sup>4a</sup> als orangefarbenes Öl mit 63% Ausbeute isoliert werden konnte<sup>9</sup>.



10



Ebenfalls nach Gl. (5) wurden das Bis(phenylethynyl)-Derivat **7** sowie die Bis(9-fluorenyl)-Verbindung **8** erhalten. Im apolaren Toluol erfolgen die Reaktionen aber langsam, da sich alle Reaktionspartner relativ schlecht lösen. Zugabe von THF oder Ether beschleunigt diese erheblich, so daß sie in kurzer Zeit (<1 h) quantitativ sind. Nebenprodukte treten dabei nicht auf.

**5–8** werden auch durch Umsetzung nach Gl. (6) erhalten. Da die Halogenide  $B_n(NMe_2)_nHal_2$  im Gegensatz zu den Tosylaten in Toluol gut löslich sind, erfolgt ihre quantitative Umsetzung ohne THF-Zusatz in 2–4 d. Analoges gilt für die Darstellung von 1,2-Bis(9-fluorenyl)-1,2-bis(pyrrolidino)-diboran (**4**) (**10**) nach Gl. (7).

Zugabe von Diethylether zur Umsetzung nach Gl. (6) führt neben einer Beschleunigung der Reaktionen vor allem zu erheblichen Mengen an Nebenprodukten (<sup>11</sup>B-NMR-Spektren), während die Tosylate nur die Substitutionsprodukte liefern. Ob dieser Lösungsmittelleffekt Hinweis auf einen mechanistischen Unterschied zwischen den beiden Substitutionsreaktionen ist (siehe unten), bedarf eingehenderer Untersuchungen, da Ether bekanntlich auch Einfluß auf den Assoziationsgrad von Lithiumorganen nehmen.

## Spektroskopische Charakterisierung

### NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren der Di- und Triborandiyl-bis-(arylsulfonate) und -(triflate) bestätigen die vorgeschlagenen Konstitutionen. Nach <sup>11</sup>B-NMR-Daten enthalten alle Verbindungen dreifach koordinierte Bor-Atome. Im Vergleich mit den Verbindungen  $B_n(NMe_2)_nBr_2$ <sup>7</sup> sind die terminalen B-Kerne besser abgeschirmt, um 7.6 ppm in **1**, 7.0 ppm in **2a** bzw. 6.4 ppm in **2b**, sowie 9.2 ppm in **3** und 7.3 ppm in **4**, d.h. die Abschirmungsgewinne sind bei den Di- und Triboran-Derivaten praktisch gleich groß. Die bessere Abschirmung geht auf die Einführung einer B-O-Bindung zurück. Dabei legt der größere Abschirmungsgewinn bei den Triflat-Verbindungen eine deutlichere Verstärkung der B-N-Bindung nahe als bei den Tosylat-Derivaten. Bestätigt wird diese Interpretation durch die  $\delta^{14}N$ -Werte in der Reihe  $B_2(NMe_2)_4$ ,  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  und  $B_2(NMe_2)_2(tos)_2$  mit  $\delta =$

–326.4, –270.7 und –124.4. Der erhebliche Abschirmungsverlust des <sup>14</sup>N-Kerns in **1** geht eindeutig auf eine verstärkte B-N- $\pi$ -Bindung zurück<sup>10</sup>. Dies ist zugleich ein Hinweis darauf, daß die Tosylat-Gruppe als stark elektro-negative Gruppe anzusehen ist. Aus diesem Grunde sind auch die Dimethylamino-Gruppen in **1–4** rotationsbehindert, erkenntlich an zwei Signalen sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Gleiches gilt auch für die Dihalogenide  $B_2(NMe_2)_2X_2$  (X = Cl, Br, I). Für  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  ermittelten wir die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die B-N-Bindungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch über die Eyring-Gleichung zu 78.5 ( $\pm$  0.5) kJ/mol. Im Gegensatz dazu stellten wir für das Diborandiyl-bis(triflat) **3** bis zu einer Temperatur von 120°C in deuteriertem Xylol keine Koaleszenz fest. Vielmehr findet eine Verschiebung der beiden <sup>1</sup>H-NMR-Signale von  $\delta = 2.52$  und 2.50 bei 23°C nach  $\delta = 2.67$  und 2.63 bei 120°C statt;  $\Delta\nu$  vergrößert sich dabei von 8.9 auf 16.1 Hz! Wir interpretieren diesen überraschenden Befund mit einer Lockerung der B–O- und einer Verstärkung der B–N-Bindungen.

Die Einführung einer SO<sub>3</sub>X-Gruppe in die Triboran-Derivate **2** und **4** bewirkt im Vergleich mit  $B_3(NMe_2)_3Br_2$  einen kleinen, aber signifikanten Abschirmungsgewinn für die mittelständigen B-Atome, nämlich 1.2 ppm in **2** und 3.9 ppm in **4**, den wir mit einer induktiven Verstärkung dieser B-N-Bindung erklären. Allerdings läßt sich aus Symmetriegründen eine Rotationsbehinderung der mittelständigen Dimethylamino-Gruppe nicht nachweisen.

Weder die Abschirmung des C-Atoms der CF<sub>3</sub>-Gruppe noch die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F<sup>13</sup>C) der Triflat-Gruppe wird durch das Anbinden an ein Bor-Atom merklich im Vergleich mit anderen Triflaten verändert<sup>11</sup>. Dies ist ein Hinweis auf Vorliegen einer B-O-Einfachbindung.

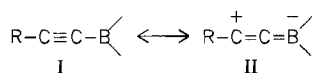
Überraschenderweise ändert sich der  $\delta^{11}B$ -Wert beim Ersatz von Cl in  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  bzw.  $B_3(NMe_2)_3Cl_2$  durch die PhC $\equiv$ C-Gruppe praktisch nicht, im Gegensatz zu Alkyl-Gruppen, die zu einem Abschirmungsverlust führen<sup>4a,7</sup>. Die Frage, ob die Alkynyl-Gruppe wie Alkenyl-Gruppen in  $\pi$ -Bindungsbeziehung zum B-Atom steht, ist noch nicht endgültig zu beantworten und wird sicher auch von den Substituenten am Bor-Atom beeinflusst<sup>12</sup>. Zumindest geht der Hauptteil der Abschirmung des B-Kerns auf den positiven Anisotropiekegel der Alkynyl-Gruppe zurück, der im vorliegenden Fall bei **7** und **9** die durch ein C-Atom einer Alkyl-Gruppe bewirkte Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-Kernresonanzsignals kompensiert. Wegen des Quadrupolmoments des Bor-Kerns ließen sich die <sup>13</sup>C-Resonanzen des Bor-gebundenen C-Atoms der Phenylethynyl-Gruppe in **7** nicht ermitteln, wohl aber in **9**. Der  $\delta^{13}C$ -Wert liegt dabei in dem Bereich, der RC $\equiv$ CBX<sub>2</sub>-Verbindungen kennzeichnet<sup>12</sup>. Die Rotationsbehinderung der Dimethylamino-Gruppen beobachtet man auch für **7** und **9**; dies spricht unter anderem dafür, daß die PhC $\equiv$ C-Gruppe einen negativen induktiven Effekt ausübt und die B–N- $\pi$ -Bindung stärkt.

Auch bei den 9-Fluorenyl-Derivaten liegt Rotationsbehinderung um die terminalen B–N-Bindungen vor. Gleiches gilt für die B–C-Bindungen, da der 9-Fluorenyl-Rest durch 13 <sup>13</sup>C-NMR-Signale repräsentiert ist, was nur mit

einer  $C_2$ -Symmetrie der Moleküle **8** und **10** in Einklang zu bringen ist.

### IR-Spektren

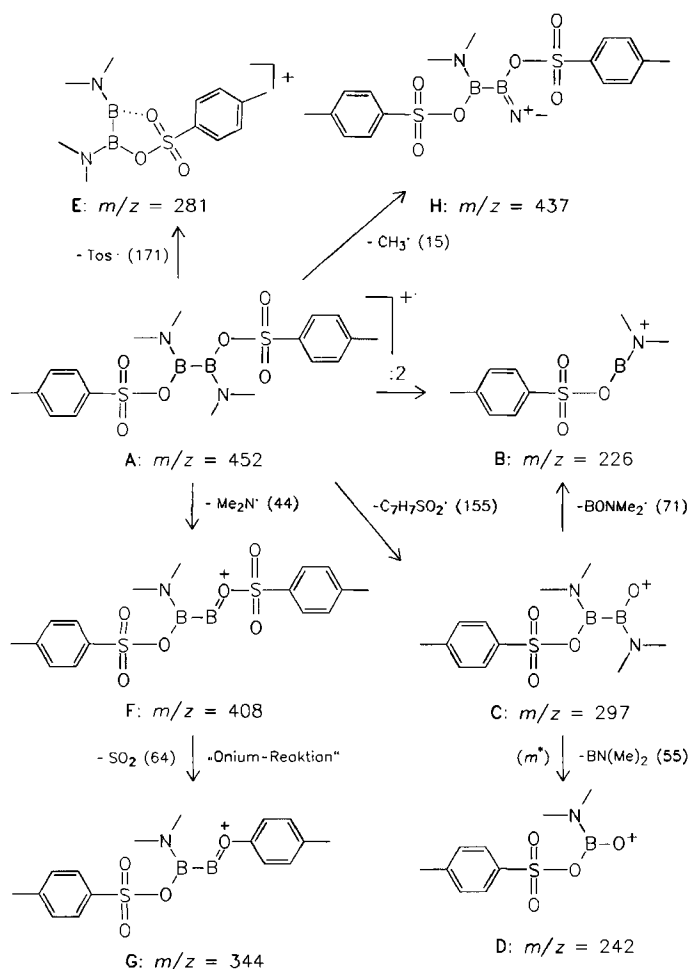
Die IR-Spektren von **1–10** sind bandenreich. Banden im Bereich der C–H-, B–N- und S–O-Valenzschwingungen sind leicht erkennbar, ohne daß aber eine eindeutige Zuordnung möglich wäre<sup>13</sup>. Insbesondere sind daraus keine Aussagen zur Konformation der untersuchten Moleküle abzuleiten. Auffällig ist jedoch, daß sich die  $C\equiv C$ -Valenzschwingung beim Übergang von  $PhC\equiv CH$  zu **7** um  $63\text{ cm}^{-1}$  und zu **9** um  $55\text{ cm}^{-1}$  erhöht. Dies kann man als Indiz dafür werten, daß eine Grenzstruktur **II** keinen größeren Beitrag zum Grundzustand dieses Moleküls liefert (siehe unten), zumal die entsprechende Bande keine Kopplung mit den B-Isotopen aufweist.



### Massenspektrum von **1**

In Schema 1 sind die wichtigsten Fragmente des Abbaus von **1** im Massenspektrometer dargestellt. Das Molekül-Ion zerfällt danach in einem ersten Schritt auf fünf Wegen, nämlich 1) unter Abspaltung eines Methyl-Radikals, 2) unter

Schema 1. Massenspektrometrische Fragmentierung der Verbindung **1**



Verlust einer Tosylat-Gruppe, 3) unter Bildung eines Sulfinsäure-Radikals, 4) unter Abgabe eines  $Me_2N$ -Radikals und 5) unter Spaltung der Bor-Bor-Bindung. Der B–B-Bindungsbruch dominiert diese Prozesse. Interessant ist die Bildung eines Ions mit  $m/z = 242$  aus dem Fragment mit  $m/z = 297$ . Dabei wird das „Borylen“  $Me_2NB$ , das sich wahrscheinlich zum Iminoboran  $MeN\equiv BMe$ <sup>14</sup> stabilisiert, abgespalten. Diese Fragmentierung wird durch einen metastabilen Peak bei  $m/z = 197$  belegt. Da auch die Kationen  $tos^+$  und  $CH_3C_6H_4SO_2^+$  auftreten, werden beim Zerfall von  $M^+$  auch neutrale, Bor-haltige Spezies eliminiert.

### Röntgenstrukturanalysen

Zur Feststellung der Konformation eines der Polyborandiyl-ditosylate wurde die Struktur von **1** im festen Zustand untersucht. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Hieraus folgt, daß **1** eine kristallographisch bedingte  $C_2$ -Symmetrie besitzen muß. Abb. 1 zeigt ein Molekül von **1** in ORTEP-Darstellung.

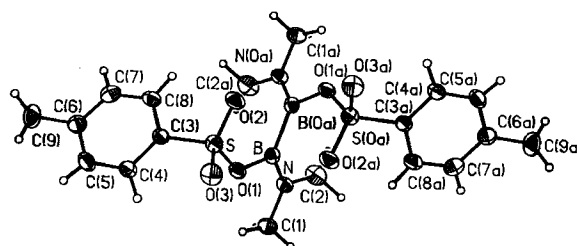


Abb. 1. ORTEP-Plot eines Moleküls von **1** im festen Zustand; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: B–B0a 1.708(7), B–N 1.381(4), B–O1 1.436(4), S–O1 1.564(2), S–O2 1.433(2), S–O3 1.417(3); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1–B–B0a 123.6(2), O1–B–N 114.3(3), N–B–B0a 122.1(2), B–N–C1 125.5(3), B–N–C2 122.5(3), C1–N–C2 112.0(3), S–O1–B 126.6(2), O1–S–O2 109.9(1); Winkel zwischen Ebenen [°]: N–B–O1/N0a–B0a–O1a 80.8, N–B–B0a/B–B0a–N0a 74.7, B–N–C1–C2/B0a–N0a–C1a–C2a 79.1, N–B–B0a/O1–B–N0a 6.7, O1–B–B0a/O1a–S0a–O2a 7.4

Drei strukturelle Merkmale charakterisieren **1** im festen Zustand: 1) ein Anstreben der Orthogonalität zwischen den beiden N–B–O–Ebenen, 2) Planarität der  $C_2NB$ -Ebenen und 3) eine angenäherte Koplanarität der Atomfolge O2–S–O1–B–B0a. Letztere führt zu einem Abstand  $O2\cdots B0a$  von nur 2.715 Å, der dennoch keine schwache B–O-Bindung nahelegt. Die Orientierung dieser Atome, insbesondere des Schwefel-gebundenen Atoms O2 zum Bor-Atom, dürfte auf eine polare Wechselwirkung zurückzuführen sein. Relativ lang sind die B–O-Bindungen in **1**. Dies geht z.B. aus einem Vergleich mit der Struktur von  $B_3(NMe_2)_3(OtBu)_2$ <sup>4a)</sup> hervor. Deren B–O-Bindungslänge beträgt 1.346(5) Å. Andererseits ist auch die S–O1-Bindung mit 1.564(2) Å als lang anzusprechen, und der auf  $126.6(3)^\circ$  aufgeweitete S–O1–B-Bindungswinkel legt nahe, daß  $\pi$ -Bindungen vom verbrückenden O-Atom zum B- und S-Atom nicht auszuschließen sind.

Die B- und N-Atome in **1** zeigen Winkelsummen von  $360^\circ$ , sind also als  $sp^2$ -hybridisiert anzusprechen. Der O1–B–N-Bindungswinkel ist kleiner als  $120^\circ$ , ein nicht ungewöhnliches Phänomen bei Boran-Derivaten dieses Typs<sup>4a,7)</sup>.

Stand bei der Röntgenstrukturanalyse von **1** die Frage der Konformation im Vordergrund, so sollte die Bestimmung der Bindungsparameter von **7** vor allem zum Problem der B–C- $\pi$ -Wechselwirkung Auskunft geben. **7** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 8$ . Obwohl dies zunächst nahelegt, daß ein einziges Molekül zur asymmetrischen Einheit gehört, wurden zwei voneinander unabhängige Moleküle mit  $C_2$ -Symmetrie gefunden, wobei die kristallographische  $C_2$ -Achse jeweils durch die Mitte der B–B-Achse geht. Abb. 2 zeigt eines der beiden voneinander unabhängigen Moleküle in ORTEP-Darstellung. Typisch ist die bereits bei **1** gefundene Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander. Die beiden Ebenen N1–B1–C3/N1a–B1a–C13 schließen einen Winkel von  $85.8^\circ$  (bzw.  $82.5^\circ$ ) ein, d.h. ihre Einstellung ist nur mehr um  $4.2^\circ$  (bzw.  $7.5^\circ$ ) von der Orthogonalität entfernt.

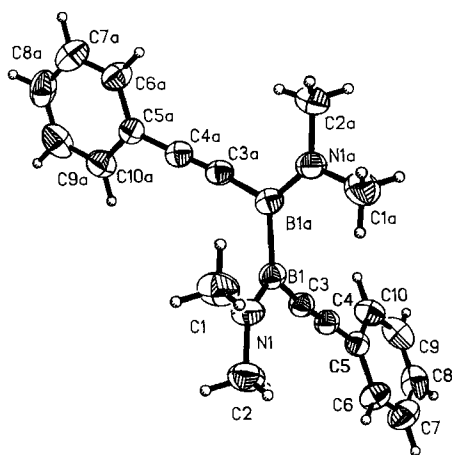


Abb. 2. ORTEP-Plot eines der beiden unabhängigen Moleküle von **7** im festen Zustand [in eckigen Klammern sind die entsprechenden Daten für das zweite Molekül angegeben]; ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–B 1.696(8) [1.694(8)], B–N1 1.391(6) [1.382(5)], B–C3 1.548(5) [1.547(6)], C3–C4 1.202(5) [1.201(6)], N1–C1 1.459(5) [1.460(5)], N1–C2 1.455(5) [1.457(6)]; ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1–B1–C3 118.3(3) [118.9(3)], N1–B1–B1a 123.1(3) [123.8(4)], C3–B1–B1a 118.5(4) [117.2(3)], B1–N1–C1 122.9(3) [122.7(3)], B1–N1–C2 125.3(3) [125.7(4)], C1–N1–C2 111.8(4) [111.6(3)], B1–C3–C4 174.0(5) [174.1(3)], C3–C4–C5 177.1(4) [179.1(3)]; Winkel zwischen Ebenen [°]: B1–N1–C3/B1a–N1a–C3a 85.8 [82.5] N1–C1–C2/B1–N1–C3 82.8 [82.9] B1–N1–C3/C5 bis C10 17.3 [31.9] C5 bis C10/C5a bis C10a 82.8 [63.2]

Bindungslängen sowie die meisten Bindungswinkel der beiden Moleküle sind innerhalb der Standardabweichungen als gleich anzusehen. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Molekülen besteht in der Orientierung der Phenyl-Gruppen zueinander sowie zur  $C_2N$ -Ebene der Dimethylamino-Gruppen, d.h. man beobachtet zwei verschiedene Konformationen desselben Moleküls.

Die Strukturmerkmale der Phenylethynyl-Gruppe entsprechen der Erwartung; dies betrifft die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung ebenso wie das praktisch linear koordinierte  $\beta$ -C-Atom. Am  $\alpha$ -C-Atom beträgt der C–C–B-Bindungswinkel  $174^\circ$  statt des Idealwinkels von  $180^\circ$ . Diese geringe Abweichung geht wahrscheinlicher auf einen Packungseffekt zu-

rück als auf sterische Wechselwirkung mit der  $Me_2N$ -Gruppe, die aber nicht ganz auszuschließen ist, da der B–B–C-Bindungswinkel  $<120^\circ$  ist.

Die Röntgenstrukturuntersuchung von **9** sollte Aufschluß über die Verdrehung um die B–B-Bindungsachse geben. Da die Substituenten, insbesondere die 9-Fluorenyl-Gruppe raumbeanspruchend sind, wären stärkere Abweichungen von der Orthogonalität im wesentlichen auf sterische Effekte zurückzuführen. Ferner galt es zu prüfen, ob die durch die NMR-Spektren ausgewiesene  $C_2$ -Symmetrie auch im festen Zustand für **10** zutrifft. Das Ergebnis der Strukturbestimmung zeigt Abb. 3.

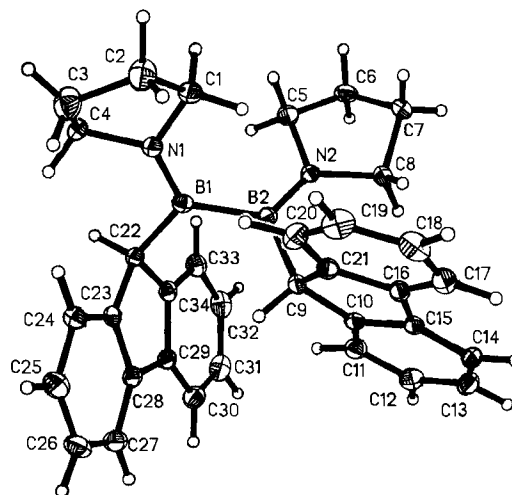


Abb. 3. ORTEP-Plot eines Moleküls von **10** im festen Zustand; ausgewählte Bindungsabstände [Å]: B1–B2 1.697(4), B1–N1 1.397(3), B2–N2 1.389(3), B1–C22 1.618(3), B2–C9 1.624(3), N1–C1 1.472(3), C1–C2 1.518(4), C2–C3 1.509(4), C3–C4 1.494(4) C4–N1 1.469(3), N2–C5 1.481(3), C5–C6 1.509(4), C6–C7 1.513(4), C7–C8 1.517(4), C8–N2 1.481(3); ausgewählte Bindungswinkel [°]: B2–B1–N1 121.8(2), B2–B1–C22 119.0(2), N1–B1–C22 119.0(2), B1–B2–N2 122.4(2), B1–B2–C9 177.0(2), N2–B2–C9 120.6(2), C1–N1–C4 104.8(2), C1–C2–C3 105.1(2), C2–C3–C4 106.4(2), C3–C4–N1 104.5(2), C5–N2–C8 108.6(2), N2–C5–C6 105.1(2), C5–C6–C7 102.4(2), C6–C7–C8 102.8(2), C7–C8–N2 104.4(2), C23–C22–C34 102.1(2), C10–C9–C21 102.0(2); Torsionswinkel [°]: C4–N1–C2–C3 35.5, N1–C1–C2–C3 –19.5, C1–C2–C3–C4 –3.1, C2–C3–C4–N1 24.8, C8–N2–C5–C6 12.2, N2–C5–C6–C7 –32.9, C5–C6–C7–C8 41.0, C6–C7–C8–N2 –33.8, B1–N1–C1–C2 –137.9, B2–N2–C8–C7 –163.4, C22–B1–B2–C9 –62.7, N1–B1–B2–N2 –65.5, N1–B1–B2–C9 113.2, C22–B1–B2–N2 118.6; Interplanarwinkel [°]: B2–N2–C9/B1–N1–C22 64.2, C22 bis C34/C9 bis C21 99.7, C22 bis C34/B1–N1–C1–C4 71.0, C9 bis C21/B2–N2–C5–C8 99.5

Danach besitzt das Molekül von **10** im festen Zustand keine  $C_2$ -Symmetrie, denn die beiden Ebenen der 9-Fluorenyl-Liganden sind nicht gleichsinnig, bezogen auf die C–B–B–C-Ausgleichsebene, abgewinkelt. Die in Lösung gegebene chemische Äquivalenz der 9-Fluorenyl-Gruppen geht im festen Zustand also verloren. Dies gilt auch für die beiden Pyrrolidino-Substituenten.

Der B–B-Abstand in **10** entspricht praktisch dem in **7**. Analoges gilt für die B–N-Bindungen. Jedoch ist der B–C-Abstand nicht nur sehr viel größer als in **7**, sondern auch sehr viel größer als im (9-Fluorenyl)-(2,2,6,6-tetramethylpi-

peridino)borfluorid [1.589(3) Å]<sup>15</sup>). Charakteristisch für dieses Molekül ist ferner die mit 64° erhebliche Abweichung von der Orthogonalität der beiden B–C–N-Molekülhälften, die im Vergleich mit **7** somit eindeutig sterischen Ursprungs ist. Auch die beiden Pyrrolidino-Gruppen sind konformativ verschieden. Dies schlägt sich sowohl in den Abständen, als auch in den Bindungs- und Torsionswinkeln nieder.

### MNDO-Rechnungen

Aus den NMR-Daten und der Röntgenstrukturanalyse folgt, daß die Tosylat-Reste über eine Einfachbindung an die Bor-Atome gebunden sind und induktiv zur Verstärkung der B–N-Bindung über  $\pi$ -Bindung Anlaß geben. Mittels MNDO-Modellrechnungen<sup>16</sup>) sollte diese Folgerung überprüft werden. Zu diesem Zweck wurden die Moleküle **A–G** untersucht und in einen Vergleich einbezogen. Obwohl MNDO-Rechnungen mit Elementen der 2. Achterperiode Ergebnisse liefern, die oft erheblich von den experimentell ermittelten Strukturdaten abweichen, führen sie im vorliegenden Falle, zumindest vom Trend her, zu akzeptablen Resultaten. Als einzige Einschränkung bei der Geometrieoptimierung wurde die Erhaltung einer C<sub>2</sub>-Symmetrie vorgegeben. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Folgende Zusammenhänge sind abzuleiten.

1) Für die Moleküle **A** und **B** werden nahezu gleiche Bindungsparameter erhalten. Ihre geometrieoptimierte Konformation entspricht dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1**. Die berechneten B–O-Abstände fallen bei den Modellverbindungen allerdings deutlich kürzer aus als in **1**, weil die O–S- $\pi$ -Rückbindung nicht berücksichtigt ist, während die B–N- und B–B-Bindungslängen gut mit der experimentell ermittelten Struktur übereinstimmen.

2) Vergleichbar mit **A** und **B** ist vor allem das Fluorid **D**. Es sollte über die längste B–B-Bindung in der Reihe der Diaminodiborane(4) verfügen. Ferner findet man für das Molekül **D** eine längere B–N-Bindung als Folge der B–F- $\pi$ -Bindung trotz des stark negativ induktiv wirkenden Effekts des Fluor-Atoms.

3) Ein Vergleich von **A** und **B** mit der Dihydroxy-Verbindung **F** lehrt, daß der größere B–O-Bindungsabstand in **A** und **B** gepaart mit einer verminderten Wiberg-Valenz sowie der kürzeren B–N-Bindung die Rolle von Tosylat und Triflat als gute Abgangsgruppen bestätigt, zumal der experimentell in **1** gefundene noch größere Wert die Abgangsfähigkeit begünstigen sollte.

4) Nach den MNDO-Ergebnissen sollten bei allen Modellverbindungen die beiden Molekülhälften praktisch orthogonal zueinander stehen. Das davon etwas abweichende experimentelle Ergebnis für **1** und **7** dürfte somit bei **1** vor allem auf sterische Effekte zurückgehen, die bei **10** dominieren.

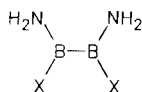
5) Das LUMO von **A** und **B** besitzt am Bor-Atom praktisch keine Orbitalkoeffizienten im Gegensatz zum Chlorid **C**, bei dem sie relativ groß sind. Danach sollten nucleophile Substitutionsreaktionen nach S<sub>N</sub>2 bei **A** und **B** im Vergleich mit dem Chlorid nicht begünstigt sein. Dies schließt aber nicht aus, daß die Polyborandiyl-ditosylate und -bis(triflate) mit Nucleophilen nach einem anderen Mechanismus, etwa S<sub>N</sub>1, reagieren. Wie erwähnt, bewirkt ein polares Reaktionsmedium eine erhebliche Steigerung der Reaktivität von **1**, jedoch sind quantitative Messungen erforderlich, ehe eine schlüssige Aussage möglich und gesichert ist.

6) Die MNDO-Rechnung am Molekülmodell B<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(C $\equiv$ CH)<sub>2</sub> führt zu einem B–C-Abstand von nur 1.489 Å und einer C–C-Dreifachbindungslänge von 1.203 Å. Letztere stimmt hervorragend mit dem experimentell ermittelten Wert in **7** überein, erstere ist hingegen um 0.059 Å länger als berechnet. Dieser Unterschied ist sicher kein Artefakt, da für Borane CH<sub>3</sub>–BX<sub>2</sub> berechnete B–C-Abstände von 1.557 Å resultieren, die sehr gut mit experimentellen Daten korrelieren. Die Rotationsbarriere um die B–B-Bindung ergibt sich für **7** zu 5 kcal/mol. Sie ist damit größer als die der C–C-Bindung in Ethan (3.1 kcal/mol)<sup>17</sup>).

### Diskussion

Nucleophile Substitutionsreaktionen an elektronenpräzisen Polyboran-Derivaten erfahren bei zunehmender Kettenlänge eine Störung durch Disproportionierungs-

Tab. 1. Optimierte Bindungslängen, Diederwinkel, Wiberg-Valenzen (WV) und Partialladungen der Diborane **A–G** berechnet nach dem MNDO-Verfahren



	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
X	SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> F	Cl	F	H	OH	C $\equiv$ CH
<i>d</i> (B–N) [Å]	1.399	1.392	1.375	1.403	1.377	1.413	1.384
WV (BN)	1.326	1.368	1.425	1.299	1.435	1.228	1.401
<i>d</i> (B–B) [Å]	1.706	1.706	1.662	1.719	1.643	1.703	1.672
WV (BB)	0.880	0.882	0.904	0.879	0.934	0.893	0.913
<i>d</i> (B–X) [Å]	1.384	1.393	1.806	1.324	1.174	1.365	1.489
WV (BX)	1.040	0.998	0.971	1.100	0.922	1.207	0.980
Partialladung an B	+0.147	+0.150	+0.088	+0.171	–0.016	+0.093	+0.727
Partialladung an N	–0.284	–0.273	–0.258	–0.323	–0.251	–0.339	–0.247
Diederwinkel N–B–B–N	91.55	92.75	108.43	96.82	91.89	90.14	91.20

reaktionen<sup>4,7</sup>). Bei Verwendung von Halogeniden als Ausgangsmaterialien kommt beim Arbeiten in etherischen Lösungsmitteln, vor allem in Gegenwart starker Basen, eine Ether-Spaltung hinzu. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen mit Tosylat als Abgangsgruppe sind beide Erschwernisse weitgehend zu unterdrücken. Einer der Gründe hierfür ist offenbar die höhere Elektrophilie des Bor-Atoms, da nach Untersuchungen von Olah et al.<sup>18</sup>) das Bortris(triflat) eine „Super-Lewis-Säure“ ist. Bei den hier untersuchten nucleophilen Substitutionsreaktionen mit Lithiumorganen wird die Reaktivität durch THF erheblich beschleunigt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Substitutionen nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus stattfinden, zumal Salze des Typs [(R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B]<sup>+</sup>O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub><sup>-</sup> dargestellt werden können<sup>19</sup>). Andererseits ist bekannt, daß Ether den Assoziationsgrad von LiR-Verbindungen verändern und die Nucleophilie des Carbanions beeinflussen<sup>20</sup>). Aus diesen Gründen sind Untersuchungen zur Ermittlung der Reaktionsordnung erforderlich, ehe man die aus den MNDO-Rechnungen abzuleitende Begünstigung eines S<sub>N</sub>1-Reaktionstyps als realistisch ansehen darf. Ein geeignetes Modellsystem für kinetische Messungen wurde bisher nicht gefunden.

Durch die zunehmende Anzahl bekannter Strukturen von Diboran(4)-Derivaten wird die Substituentenabhängigkeit der Konformation dieser Verbindungen immer deutlicher. B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> und B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> treten im festen Zustand in D<sub>2h</sub>-Konformation, in der Gasphase hingegen in D<sub>2d</sub>-Konformation auf<sup>21</sup>). Die Rotationsbarriere um die B–B-Bindung von B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ist mit 0.4 kcal/mol sehr klein<sup>22</sup>). Für B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> wurden Rotationsbarrieren von 1.5 kcal/mol<sup>23</sup>), aber auch von 9 kcal/mol<sup>24</sup>) berechnet.

Nach den hier vorgestellten MNDO-Rechnungen an B<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Modellverbindungen liegt das Energieminimum bei vorgegebener C<sub>2</sub>-Symmetrie stets nahe bei einer orthogonalen Einstellung der beiden BNX-Molekülhälften. Dies wird durch die vorgestellten Röntgenstruktur-Bestimmungen bestätigt. Abweichungen vom 90°-Interplanarwinkel sind sterisch bedingt, bestätigt durch den abnehmenden Interplanarwinkel in der Reihe 7 > 1 > 10. Der B–B-Abstand wird nach der MNDO-Rechnung vor allem durch die Ladung an den benachbarten B-Atomen beeinflusst. Je mehr positive Ladung an den B-Atomen lokalisiert ist, desto größer wird der Abstand. Damit stimmt überein, daß die Gegenwart stark elektronegativer Substituenten den B–B-Abstand aufweitet.

Die B–O-Bindung in 1 ist mit 1.564 Å beachtlich lang, wie aus einem Vergleich mit dem B(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion hervorgeht<sup>24</sup>), dessen B–O-Abstand den gleichen Wert besitzt, obgleich in diesem Anion ein tetrakoordiniertes Bor-Atom vorliegt und der B–O-Abstand bekanntlich mit steigender Koordinationszahl des Bor-Atoms zunimmt. Somit ist die Tosylat-Gruppe in 1 nicht sehr fest an das B-Atom gebunden, Hinweis auf erhöhte Acidität des B-Zentrums. Auch die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums unterstützt diese Ansicht.

Mit der Verbindung 7 gelang die erste Strukturanalyse eines Alkynylborans, einer Verbindungsklasse, die sich durch hohe Reaktivität auszeichnet<sup>25</sup>). Die Anbindung der

PhC≡C-Gruppe an das Bor-Atom verändert die Länge der C≡C-Bindung nicht, Hinweis darauf, daß die Struktur II wenig oder nicht zum Grundzustand des Moleküls beiträgt. Bestätigt wird dies durch den B–C-Abstand, der sich mit 1.548 Å praktisch nicht von B–C-Abständen zu sp<sup>3</sup>- oder sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen unterscheidet<sup>26</sup>). Geht man von der Abstandsverkürzung in der C–C-Bindung beim Übergang von C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) zu C(sp)–C(sp<sup>3</sup>) aus (1.544 → 1.459 Å), so sollte sich der C(sp<sup>3</sup>)–B(sp<sup>2</sup>)-Abstand zu C(sp)–B(sp<sup>2</sup>) von 1.56 Å auf 1.485 Å verkürzen. Da dies ersichtlicherweise nicht der Fall ist, sind die B–C-Bindungen in 7 als Einfachbindungen zu beschreiben. Hiermit im Einklang steht das Ergebnis der MNDO-Rechnung, gemäß dem ein Einfachbindungsabstand für B–C von 1.489 Å zu erwarten wäre. Allerdings zeigt ein Vergleich mit Verbindung 10, daß die Einfachbindung B(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) erheblich größere Werte als 1.56 Å annehmen kann, z.B. in 9-Fluorenylboranen. Der 9-Fluorenyl-Rest ist somit nicht sehr fest an das Bor-Atom gebunden. In Lösung nimmt 10 eine andere Konformation als im festen Zustand ein: die Rotation um die B–N-Bindung ist gehindert, desgleichen die des 9-Fluorenyl-Liganden um die B–C-Bindung. Wie die NMR-Spektren lehren, ist auch die Rotation um die B–B-Bindung nicht frei, denn nur bei C<sub>2</sub>-Symmetrie können 13 Signale für das 9-Fluorenyl-System resultieren.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF-Aktiengesellschaft* sowie der *Chemetall GmbH*. Dank gebührt den Herren cand. chem. M. Maisch und C. Ahrens für eifrige Mitarbeit bei den Experimenten, sowie Frau D. Ewald, Frau G. Hanatscheck und Herrn K. Schönauer für die Aufnahme zahlreicher Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen, ferner Herrn Dr. G. Linti, Herrn Dr. G. Robl und Frau Dipl.-Chem. M. Thomann für die Mitarbeit bei den Röntgenstrukturanalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter N<sub>2</sub> sowie unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel in ausgeheizten Glasgeräten. – Zum Aufnehmen der Spektren dienten die Geräte Jeol FX90 (<sup>1</sup>H), Bruker ACP 200 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), Jeol X 400 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) [Standards: internes TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), externes Et<sub>2</sub>O · BF<sub>3</sub> (<sup>1</sup>B), ges. wäßrige Lösung von NaNO<sub>3</sub> (<sup>14</sup>N); positives Vorzeichen bei δ-Werten: Resonanz bei höherer Frequenz als der Standard]; Atlas CH7 (MS; 70 eV, Direktinlaß) und Synthex R3-Diffraktometer (Röntgenstrukturanalysen; Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator).

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4)diyl-ditosylat (1): a) Zu einer Lösung von 2.40 g (8.90 mmol) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>7</sup>) in 30 ml Toluol wurde eine Suspension von 4.96 g (17.8 mmol) Silbertosylat in 20 ml Toluol bei –78°C unter Rühren getropft. Langsames Auftauen unter Lichtausschluß und ca. 12stdg. Rühren führte zu einer gelblichen Suspension. Nach Abzentrifugieren des Unlöslichen (1500 U/min, 0.5 h) und Auswaschen des festen Stoffes mit 2 × 20 ml Dichlormethan lagen 3.25 g (ber. 3.34 g AgBr) eines gelblichen Feststoffs vor. Die flüssigen Phasen wurden vereinigt, und alles Flüchtige wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zurückbleibende kristalline Stoff lieferte, bei –18°C aus 50 ml Dichlormethan umgelöst, 3.26 g (81%) 1. Die Kristalle zeigten einen rhombischen Habitus, Schmp. 159–160°C. – NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.42 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>), 2.61, 2.64 [s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.32 (d, 4H, m-H), 7.80 (d, 4H, o-H); <sup>11</sup>B: δ = 30.4 (h<sub>1,2</sub> = 390 Hz); <sup>13</sup>C: δ = 21.6 (p-CH<sub>3</sub>),

35.9, 40.0 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127.6 (*o*-C), 130.0 (*m*-C), 136.6 (*p*-C), 143.0 (*i*-C); <sup>14</sup>N: δ = -124.4.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (452.2) Ber. C 47.81 H 5.80 N 6.20  
Gef. C 47.06 H 5.80 N 6.06

b) 19.8 g (104 mmol) *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H · H<sub>2</sub>O wurden in 100 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis keine Wasserabscheidung mehr erkennbar war (ca. 2 h). Die Lösung färbte sich dabei rot. Aus dem Gewichtsverlust errechnete sich die Konzentration der *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung zu 1.52 M. Von dieser Lösung wurden 18.5 ml (28.1 mmol tosh) bei -78 °C unter Rühren zu einer Lösung von 1.39 g (7.00 mmol) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>2,3</sup> getropft. Dabei ging die rote Farbe der Säurelösung in eine hellgelbe des Reaktionsgemisches über. Nach dem Auftauen und ca. 12stdg. Rühren wurde alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum entfernt, das zurückbleibende Produkt in 30 ml Hexan suspendiert und das Unlösliche isoliert (6.28 g, Summe der Einwaagen: 6.32 g). In Dichlormethan gelöst, konnte es NMR-spektroskopisch als Gemisch von **1** mit Dimethylammonium-tosylat identifiziert werden. Eine Trennung in die Komponenten mit einem Toluol/Dichlormethan-Gemisch (2:1, 4:1, 8:1) gelang nicht. — NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Signale wie bei a) sowie zusätzliche für Dimethylammonium-tosylat: <sup>1</sup>H: δ = 2.36 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.64 [s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 7.20 (d, 2H, *m*-H), 7.69 (d, 2H, *o*-H), 8.55 [s, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>]; Verhältnis **1**: Dimethylammonium-Salz = 1:2.

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4)diyl-bis(triflat) (**3**): In Analogie zur Darstellung von **1** brachte man 0.96 g (3.55 mmol) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> in 30 ml Toluol und 1.83 g (7.10 mmol) Silbertriflat in 15 ml Toluol zu Reaktion. Es bildeten sich 1.15 g Unlösliches (ber. 1.34 g AgBr). Aus der Toluol-Lösung waren 1.22 g (84%) **3** vom Schmp. 102–104 °C zu isolieren. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.15 (s, 6H), 2.18 (s, 6H); <sup>11</sup>B: δ = 28.8 (*h*<sub>1/2</sub> = 260 Hz); <sup>13</sup>C: δ = 35.4, 39.2 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 119.2 [q, <sup>1</sup>J(CF) = 320 Hz, CF<sub>3</sub>]. — MS: *m/z* (%) = 275 (20) [M<sup>+</sup> - F<sub>3</sub>CSO<sub>2</sub>], 259 (32) [M<sup>+</sup> - F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>], 204 (100) [M<sup>+</sup> - B(NMe<sub>2</sub>)OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>].

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (407.9) Ber. C 17.67 H 2.97 N 6.87  
Gef. C 18.20 H 3.09 N 6.70  
Molmasse 408 (MS, <sup>11</sup>B)

1,2,3-Tris(dimethylamino)-1,3-triboran(5)diyl-ditosylat (**2a**): Darstellung wie **1** aus 2.82 g (8.70 mmol) B<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub><sup>7)</sup> und 4.85 g (17.4 mmol) Silbertosylat. Isoliert wurden 3.17 g Unlösliches (ber. 3.27 g AgBr) sowie 3.75 g (85%) **2a**, umgelöst aus 50 ml Toluol bei -18 °C, Schmp. 125–127 °C. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.42 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.52, 2.74 [s, s, 12H, terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N], 3.00 [s, 6H, mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.28 (d, 4H, *o*-H), 7.75 (d, 4H, *m*-H); <sup>11</sup>B: δ = 33.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 600 Hz, 2B), 48.8 (1B); <sup>13</sup>C: δ = 21.5 (*p*-CH<sub>3</sub>), 35.9, 39.9 [terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.6 [mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 126.6 (*o*-C), 129.3 (*m*-C), 136.8 (*p*-C), 143.3 (*i*-C).

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (507.1) Ber. C 47.38 H 6.36 N 8.29  
Gef. C 47.57 H 6.54 N 8.01

1,2,3-Tris(dimethylamino)-1,3-triboran(5)diyl-bis(benzolsulfonat) (**2b**): Zu einer Lösung von 0.85 g (3.4 mmol) B<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3,4a)</sup> in 30 ml Toluol wurde eine Suspension von 2.16 g (13.7 mmol) Benzolsulfonsäure in 25 ml Toluol unter Rühren bei -78 °C zugetropft. Nach dem Auftauen und 14stdg. Rühren wurde der farblose Niederschlag mit einer G3-Fritte abgetrennt. Das nach Entfernen des Toluols i. Vak. zurückbleibende Öl wurde mit Hexan überschichtet. Im Laufe mehrerer Tage bildeten sich farblose sechseckige Tafeln vom Schmp. 120–122 °C; Ausb. 0.7 g (50%) **2b**. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.38, 2.83 [s, s, 12H, terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.90 [s, 6H, mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.88 (m, 8H, *o*-, *m*-CH), 7.91 (m, 2H, *p*-CH); <sup>11</sup>B: δ = 33.6 (*h*<sub>1/2</sub> = 500 Hz, 2B), 49.1 (1B); <sup>13</sup>C: δ = 35.9, 40.2 [ter-

minale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.6 [mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 127.0 (*o*-C), 128.8 (*m*-C), 132.3 (*p*-C), 140.7 (*i*-C).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (479.0) Ber. C 45.14 H 5.89 N 8.77  
Gef. C 44.64 H 5.97 N 8.63

1,2,3-Tris(dimethylamino)-1,3-triboran(5)diyl-bis(triflat) (**4**): Darstellung wie **1** aus 1.07 g (3.30 mmol) B<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> in 20 ml Toluol und 1.70 g (6.60 mmol) Silbertriflat in 10 ml Toluol. Isoliert wurden 1.30 g hellgelber Niederschlag (ber. 1.24 g AgBr). Das nach Abdestillieren von Toluol im Ölpumpenvakuum zurückbleibende Öl wurde in Hexan aufgenommen. Beim Abkühlen der Lösung auf -78 °C fiel **4** als Pulver aus; Ausb. 1.24 g (81%) **4**. Die Verbindung zerfloß bei Raumtemperatur zu einem sehr hydrolyseempfindlichen Öl, was die Einwaage zur Elementaranalyse erschwerte. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.30, 2.54 [s, s, 12H, terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.58 [s, 6H, mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>11</sup>B: δ = 32.7 (*h*<sub>1/2</sub> = 350 Hz, 2B), 46.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 320 Hz; 1B); <sup>13</sup>C: δ = 35.6, 39.8 [terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.4 [mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 119.4 [q, <sup>1</sup>J(CF) = 318 Hz, CF<sub>3</sub>].

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>B<sub>3</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (462.8) Ber. C 20.76 H 3.92 N 9.08  
Gef. C 19.34 H 3.82 N 8.25

1,2-Dibutyl-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (**5**): Zu einer Suspension von 2.06 g (4.56 mmol) **1** in 25 ml Toluol wurden 5.85 ml einer 1.56 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan bei -78 °C unter Rühren getropft. Dies führte zu einer augenblicklichen Gelbfärbung der Lösung. Nach Auftauen und ca. 12stdg. Rühren wurde Unlösliches (1.82 g, ber. 1.62 g LiBr) abzentrifugiert und aus der Lösung durch Destillation beim Sdp. 95 °C/1 Torr **5** (0.85 g, 83%) als orangefarbenes Öl isoliert. Die physikalischen Daten waren mit einer authentischen Probe<sup>8)</sup> identisch. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 0.96 (m, 10H an C-1, C-4 von *n*Bu), 1.43 (m, 8H an C-2, C-3 von *n*Bu), 2.57, 2.63 [s, s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>11</sup>B: δ = 52.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 260 Hz); <sup>13</sup>C: δ = 14.6 (C-4), 27.0 (C-1, C-3), 29.3 (C-2), 37.9, 44.8 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

1,3-Dibutyl-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) (**6**): Wie voranstehend wurden 1.57 g (3.10 mmol) **2b** in 30 ml Toluol mit 3.95 ml einer 1.56 M Lösung von *n*BuLi in Hexan umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung brachte 1.19 g Unlösliches (ber. 1.10 g LiBr) und 0.53 g (63%) **6** als orangefarbenes Öl, dessen Daten mit einer Vergleichsverbindung übereinstimmten<sup>7)</sup>. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 1.01 (m, 10H an C-1, C-4 von *n*Bu), 1.07 (m, 8H, an C-2, C-3 von *n*Bu), 2.64, 2.79 [s, s, 12H, terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.80 [s, 6H, mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; <sup>11</sup>B: δ = 52.0 (2B), 61.0 (1B); <sup>13</sup>C: δ = 14.6 (C-4), 21.9 (C-1), 27.2 (C-3), 29.4 (C-2), 38.2, 44.9 [terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.5 [mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(phenylethynyl)diboran(4) (**7**): a) Wie bei Verbindung **8** beschrieben aus 1.10 g (2.40 mmol) **1** in 20 ml Toluol und einer Suspension von 0.53 g (4.9 mmol) PhCClLi in 15 ml Toluol. Nach 6 d war die Umsetzung noch unvollständig. Durch Zugabe von etwas THF färbte sich die Lösung sofort grün und wurde dann rotbraun. Nach ca. 12stdg. Rühren ließen sich 0.90 g Feststoff [ber. 0.87 g Li(tos)] abtrennen. Das aus der Lösung isolierte, orangefarbene Öl lieferte aus Ether bei -18 °C Kristalle von **8**; Ausb. 0.53 g (71%).

b) In Analogie zur Umsetzung nach a) brachte man 1.5 ml (1.63 g, 9.0 mmol) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 30 ml Toluol mit 25 ml einer Suspension von 1.94 g (18.0 mmol) PhCClLi zu Reaktion. Nach 4 d lag eine tief orangefarbene Suspension vor, von der Unlösliches (0.90 g, ber. 0.76 g LiCl) abgetrennt wurde. Das aus dem Filtrat isolierte Öl wurde aus wenig Ether bei -18 °C umgelöst; Ausb. 2.00 g (73%) blaßorangefarbene Kristalle von **7**, Schmp. 77 °C. — NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.81, 2.97 [s, s, 6H, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.97 (m, 6H, *m*-CH, *p*-CH), 7.47 (m, 4H, *o*-CH); <sup>11</sup>B: δ = 37.1 (*h*<sub>1/2</sub> = 620 Hz); <sup>13</sup>C: δ =

42.5, 43.5 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 109.5 (β-C), 124.4 (i-C), 127.9 (p-C), 128.1 (m-C), 131.7 (o-C), α-C nicht beobachtet.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (312.0) Ber. C 76.99 H 7.11 N 8.98  
Gef. C 73.37 H 7.32 N 8.19

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(9-fluorenyl)diboran(4) (8): a) Zu 1.18 g (2.6 mmol) **1** in 15 ml Toluol tropfte man 0.90 g (5.2 mmol) 9-Fluorenyllithium, suspendiert in 15 ml Toluol, bei 0°C unter Rühren. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und ca. 12stdg. Rühren zeigte das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum einen etwa 50proz. Umsatz an. Durch Zugabe von 15 ml THF entstand unter Auflösen der lithiumorganischen Verbindung eine rote Lösung, die sich im Laufe von 6 h völlig entfärbte. Danach war gemäß <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum vollständiger Umsatz zu einem einzigen Produkt, **8**, erreicht. Unlösliches wurde abgetrennt [1.00 g, ber. 0.93 g Li(tos)]. Das nach dem Entfernen von Toluol zurückbleibende schmutzigweiße Pulver wurde mit 20 ml Hexan gewaschen. Nach NMR-Spektren lag danach reines **8** (0.98 g, 86%) vor.

b) Analog aus 1.00 ml (5.5 mmol) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 30 ml Toluol und 1.89 g (11 mmol) 9-Fluorenyllithium in 20 ml Toluol bei -40°C. Aufarbeitung nach 2 d. Das gelbliche Rohprodukt lieferte aus Hexan reines **8**, Schmp. 172–175°C; Ausb. 1.89 g (78%) **8**. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.18, 2.64 [s, s, 6H, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.65 (s, 2H, 9-H), 7.14, 7.59 (m, m, 16H); <sup>11</sup>B: δ = 47.5 (h<sub>1/2</sub> = 500 Hz); <sup>13</sup>C: δ = 39.6, 45.4 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 45.6 (C-9), 120.3 (C-14), 124.3, 124.9 (C-11), 125.4, 125.5 (C-12), 126.4, 126.6 (C-13), 141.6, 141.8 (C-15), 147.2, 149.8 (C-10); Bezifferung siehe Gl. (5), z. T. doppelter Signalatz!

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (440.2) Ber. C 81.86 H 6.87 N 6.36  
Gef. C 80.64 H 6.95 N 6.15

1,3-Bis(phenylethynyl)-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) (9): Zu 0.98 g (4.16 mmol) B<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>49</sup> in 20 ml Toluol wurde bei -78°C unter Rühren eine Suspension von 0.90 g (8.30 mmol) PhCClLi in 25 ml Toluol getropft. Nach 2tägigem Rühren bei Raumtemperatur lag eine rotbraune Suspension vor. Anschließendes Abtrennen von 0.50 g Unlöslichem (ber. 0.35 g LiCl), Einengen auf ca. 5 ml und Zugabe von 20 ml Hexan erbrachten 1.30 g (85%) **9** vom Schmp. 103–104°C. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 2.88, 2.96 [s, s, 6H, 6H, terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.98 [s, 6H, mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.0 (m, 6H, m-H, p-H), 7.4 (m, 4H, o-H); <sup>11</sup>B: δ = 39.2 (h<sub>1/2</sub> = 640 Hz, 2B), ca. 55 (sehr br., 1B); <sup>13</sup>C: δ = 42.4, 43.8 [terminale N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.1 [mittlere N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 98.7 (br. α-C), 111.1 (β-C), 125.6 (i-C), 127.8 (m-C), 128.4 (p-C), 131.8 (o-C).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (366.9) Ber. C 72.02 H 7.69 N 11.40  
Gef. C 71.70 H 7.74 N 11.08

1,2-Bis(9-fluorenyl)-1,2-bis(pyrrolidino)diboran(4) (10): Wie voranstehend brachte man 1.30 g (5.63 mmol) B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> in 25 ml Toluol bei -78°C mit einer Suspension von 1.94 g (11.3 mmol) 9-Fluorenyllithium in 15 ml Toluol zusammen. Nach dem Auftauen und ca. 12stdg. Rühren wurde Unlösliches abzentrifugiert, der Feststoff mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> digeriert, die Lösungen wurden vereinigt und diese von allem Flüchtigen befreit. Der zurückbleibende Brei wurde mit 50 ml Hexan versetzt und der mikrokristalline Niederschlag von der gelben Lösung abgetrennt. Versetzen des Unlöslichen mit 90 ml Toluol und ca. 12stdg. Rühren brachten **10** vollständig in Lösung. Von etwas LiCl wurde abfiltriert und **10** bei -18°C zur Kristallisation gebracht; Ausb. 1.43 g (52%) **10**, Schmp. 216–217°C. Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten der Lösung über Paraffinschnitzel erhalten. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <sup>1</sup>H: δ = 1.30 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.62, 3.15 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 2H, 9-H), 6.95, 7.20 (m), 7.42 (m), 7.70 (m) (insgesamt 16H, 9-Fluorenyl-H); <sup>11</sup>B: δ = 46.9 (h<sub>1/2</sub> = 820 Hz); <sup>13</sup>C: δ = 25.56, 25.93 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 46.57 (C-9), 47.20, 53.38 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 120.20, 120.29, 124.47, 125.01,

125.35, 125.54, 126.36, 126.54, 141.78, 147.52, 149.84, Zuordnung wie bei **8**.

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (492.3) Ber. C 82.96 H 6.96 N 5.69  
Gef. C 83.23 H 7.20 N 5.74

Röntgenstrukturanalyse von **1**: Einkristalle aus Dichlormethan. – Kristalldaten: C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>; M<sub>r</sub> = 452.1; monoklin; Raumgruppe: C2/c; a = 19.907(7), b = 7.476(2), c = 15.171(3) Å; β = 94.15(2)°; V = 2251.9(12) Å<sup>3</sup>; Z = 4; d<sub>r</sub> = 1.334 g/cm<sup>3</sup>; μ = 2.60 cm<sup>-1</sup>; F(000) = 952, Meßtemperatur: 293 K; Größe des Einkristalls: 0.25 × 0.35 × 0.5 mm. – Datensammlung: 2Θ-Bereich: 3–50° in h ± k ± l; ω-Abtastung; Meßgeschwindigkeit: 1.7–29.3°/min; Abtastbreite: 0.6°; 2 Kontrollreflexmessungen nach je 48 Intensitätsmessungen; 2329 gemessene Intensitäten, davon 1980 symmetrieunabhängige und 1553 beobachtete [I > 3σ(I)]. – Strukturlösung und Verfeinerung: Intensitäten korrigiert nach Intensitätsschwankungen der Kontrollmessungen, Lp-Korrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden des SHELXTL-Plus-Pakets; alle H-Atomlagen nach Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren erkannt. Endgültige

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) sowie äquivalente thermische Parameter [Å<sup>2</sup>] (× 10<sup>3</sup>) der Nichtwasserstoff-Atome von Verbindung **1**; Standardabweichungen in Klammern; U(eq)-Werte definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
S	849(1)	967(1)	8359(1)	47(1)
O(1)	925(1)	-593(3)	7686(1)	48(1)
O(2)	163(1)	1094(3)	8579(2)	56(1)
O(3)	1166(1)	2478(3)	8008(2)	64(1)
B	398(2)	-1747(5)	7324(2)	43(1)
N	604(1)	-2991(3)	6728(2)	47(1)
C(1)	1288(2)	-3183(5)	6453(2)	57(1)
C(2)	149(2)	-4309(5)	6309(3)	75(1)
C(3)	1340(2)	206(4)	9291(2)	44(1)
C(4)	2024(2)	594(5)	9375(2)	54(1)
C(5)	2400(2)	40(5)	10114(2)	59(1)
C(6)	2116(2)	-880(5)	10790(2)	56(1)
C(7)	1435(2)	-1263(5)	10691(2)	58(1)
C(8)	1044(2)	-726(4)	9949(2)	52(1)
C(9)	2537(2)	-1352(6)	11617(3)	81(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) sowie äquivalente thermische Parameter [Å<sup>2</sup>] (× 10<sup>3</sup>) der Nichtwasserstoff-Atome von Verbindung **7**; Standardabweichungen in Klammern; U(eq)-Werte definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
B(1)	419(2)	5213(3)	2751(3)	66(2)
N(1)	803(2)	4507(3)	2483(2)	79(2)
C(1)	521(2)	3654(4)	1781(3)	115(3)
C(2)	1521(2)	4523(4)	2849(3)	105(2)
C(3)	774(2)	6054(3)	3530(2)	64(2)
C(4)	1009(2)	6678(3)	4167(3)	66(2)
C(5)	1306(2)	7372(3)	4952(2)	64(2)
C(6)	1952(2)	7204(4)	5547(3)	88(2)
C(7)	2240(3)	7844(5)	6317(3)	111(3)
C(8)	1889(3)	8645(5)	6503(3)	111(3)
C(9)	1248(3)	8828(4)	5921(4)	107(3)
C(10)	948(2)	8199(3)	5139(3)	85(2)
B(2)	418(2)	313(3)	7711(3)	59(2)
N(2)	819(1)	-311(3)	8456(2)	73(1)
C(11)	1540(2)	-284(4)	8877(3)	105(2)
C(12)	559(2)	-1056(4)	8942(3)	105(2)
C(13)	741(2)	1083(3)	7241(2)	62(2)
C(14)	936(2)	1690(3)	6812(2)	63(2)
C(15)	1178(2)	2420(3)	6312(2)	62(2)
C(16)	828(2)	3377(3)	5882(3)	84(2)
C(17)	1070(3)	4060(4)	5412(3)	104(3)
C(18)	1638(3)	3815(5)	5339(3)	104(3)
C(19)	1981(2)	2879(5)	5740(3)	96(2)
C(20)	1757(2)	2178(3)	6226(2)	74(2)



Verfeinerung mit voller Matrix und berechneten H-Atomlagen (Reitermodell),  $R = 0.05$ ,  $R_w = 0.073$ ; GOOF = 1.45; 136 Variable; Reflex-Parameter-Verhältnis: 11.4:1; größte Restelektronendichte:  $0.22 \text{ e}/\text{Å}^3$ <sup>27</sup>. Die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 2.

**Röntgenstrukturanalyse von 7:** Analog zur Strukturbestimmung von 1. – Kristalldaten:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2$ ;  $M_r = 312.0$ ; monoklin; Raumgruppe:  $C2/c$ ;  $a = 22.243(6)$ ,  $b = 11.960(3)$ ,  $c = 16.143(4) \text{ Å}$ ;  $\beta = 114.45(2)^\circ$ ;  $V = 3909(1) \text{ Å}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $d_r = 1.060 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F(000) = 1328$ ; Meßtemperatur: 293 K; Größe des Einkristalls:  $0.25 \times 0.31 \times 0.5 \text{ mm}$ . – Datensammlung: 2  $\Theta$ -Bereich:  $5-50^\circ$  in  $h k \pm l$ ;  $\Theta$ -2 $\Theta$ -Abtastung; Meßgeschwindigkeit:  $1.5-14.25^\circ/\text{min}$ ; Abtastbreite:  $1.30^\circ + K_\alpha$ -Separierung; 2 Kontrollreflexe nach je 50 Messungen; 3714 Reflexe gemessen, davon 3429 symmetrieunabhängige und 2082 beobachtete [ $I > 3\sigma(I)$ ]. – Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden;  $R = 0.078$ ;  $R_w = 0.089$ ; GOOF = 1.73; 357 Variable; Reflex-Parameter-Verhältnis: 9.6:1; größte Restelektronendichte:  $0.17 \text{ e}/\text{Å}^3$ <sup>27</sup>. Die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 3.

**Röntgenstrukturanalyse von 10:** Kristalldaten:  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2$ ;  $M_r = 492.3$ ; monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/c$ ;  $a = 9.547(3)$ ,  $b = 14.845(5)$ ,  $c = 19.878(5) \text{ Å}$ ;  $\beta = 102.35(2)^\circ$ ;  $V = 2752.1(14) \text{ Å}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_r = 1.188 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu = 0.63 \text{ cm}^{-1}$ ; Meßtemperatur:  $-80^\circ\text{C}$ ; Größe des Einkristalls:  $0.1 \times 0.35 \times 0.7 \text{ mm}$ . – Datensammlung: 2  $\Theta$ -Bereich:  $3-45^\circ$  in  $h k \pm l$ ;  $\omega$ -Abtastung; Meßgeschwindigkeit:  $2-29.3^\circ/\text{min}$ ; Abtastbreite:  $1.0^\circ$ ; 2 Kontrollreflexe nach je 50 Messungen; 4063 Reflexe gemessen, davon 3613 symmetrieunabhängige und 2827 beobachtete [ $I > 3\sigma(I)$ ]. – Strukturlösung und Verfeinerung: Struk-

turlösung mit Direkten Methoden; H-Atome verfeinert mit fixiertem  $U_i$ , in der abschließenden Verfeinerung mit voller Matrix aber in  $x, y, z$  und  $U_i$  fixiert;  $R = 0.0453$ ;  $R_w = 0.0549$ ; GOOF = 1.19; 343 Variable, Reflex-Parameter-Verhältnis: 8.2:1; größte Restelektronendichte:  $0.18 \text{ e}/\text{Å}^3$ <sup>27</sup>. Die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 4.

## CAS-Registry-Nummern

1: 133911-49-6 / 2a: 133911-50-9 / 2b: 133911-58-7 / 3: 133911-51-0 / 4: 133911-52-1 / 5: 4887-12-1 / 6: 133911-53-2 / 7: 133911-54-3 / 8: 133911-55-4 / 9: 133911-56-5 / 10: 133911-57-6 /  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$ : 80476-71-7 /  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ : 64541-76-0 /  $\text{B}_4(\text{NMe}_2)_4$ : 1630-79-1 /  $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3$ : 26459-62-1 /  $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Br}_2$ : 133911-59-8 /  $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}_2$ : 133911-60-1 /  $\text{B}_2(\text{NC}_4\text{H}_8)_2\text{Cl}_2$ : 133911-61-2 /  $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ : 4440-01-1 / 9-Fluorenyllithium: 881-04-9

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) sowie äquivalente thermische Parameter [ $\text{Å}^2$ ] ( $\times 10^3$ ) der Nichtwasserstoff-Atome von Verbindung 9; Standardabweichungen in Klammern;  $U(\text{eq})$ -Werte definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
B(1)	1419(3)	1092(2)	1058(1)	30(1)
B(2)	420(3)	924(2)	1658(1)	29(1)
N(1)	2599(2)	550(1)	1026(1)	34(1)
N(2)	-394(2)	151(1)	1672(1)	33(1)
C(1)	3142(3)	-194(2)	1500(1)	41(1)
C(2)	4762(3)	-96(2)	1649(1)	60(1)
C(3)	5069(3)	476(2)	1070(2)	63(1)
C(4)	3657(3)	644(2)	592(1)	39(1)
C(5)	-530(3)	-583(2)	1157(1)	43(1)
C(6)	-1693(3)	-1190(2)	1309(1)	43(1)
C(8)	-1193(3)	-108(2)	2203(1)	37(1)
C(7)	-1491(3)	-1106(2)	2082(1)	43(1)
C(9)	476(2)	1704(2)	2236(1)	33(1)
C(10)	-870(3)	1919(1)	2488(1)	32(1)
C(11)	-2174(3)	2229(2)	2124(1)	41(1)
C(12)	-3271(3)	2389(2)	2474(1)	47(1)
C(13)	-3055(3)	2237(2)	3177(1)	47(1)
C(14)	-1755(3)	1931(2)	3548(1)	40(1)
C(15)	-651(2)	1772(1)	3203(1)	31(1)
C(16)	819(3)	1470(2)	3454(1)	33(1)
C(17)	1563(3)	1252(2)	4113(1)	42(1)
C(18)	2993(3)	1037(2)	4222(1)	53(1)
C(19)	3693(3)	1045(2)	3677(2)	55(1)
C(20)	2966(3)	1256(2)	3016(1)	46(1)
C(21)	1522(3)	1463(2)	2901(1)	35(1)
C(22)	1059(2)	1943(2)	541(1)	31(1)
C(23)	1816(3)	2802(2)	830(1)	32(1)
C(24)	3260(3)	2979(2)	1056(1)	40(1)
C(25)	3702(3)	3845(2)	1281(1)	49(1)
C(26)	2699(3)	4516(2)	1283(1)	50(1)
C(27)	1264(3)	4353(2)	1063(1)	45(1)
C(28)	810(3)	3491(2)	840(1)	34(1)
C(29)	-629(3)	3130(2)	575(1)	35(1)
C(30)	-1975(3)	3528(2)	484(1)	47(1)
C(31)	-3173(3)	3022(2)	214(1)	52(1)
C(32)	-3049(3)	2125(2)	36(1)	50(1)
C(33)	-1712(3)	1719(2)	129(1)	42(1)
C(34)	-497(3)	2223(2)	394(1)	33(1)

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Frau Professor Marianne Baudler zum 70. Geburtstag gewidmet. – <sup>1b)</sup> 208. Mitteilung: H. Nöth, J. Schübel, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1687.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> R. J. Brotherton, L. L. Petterson, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 423. – <sup>2b)</sup> R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, S. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6242.
- <sup>3)</sup> H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **94** (1961) 509; K. H. Hermannsdorfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *ibid.* **103** (1970) 516.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> D. Loderer, *Dissertation*, Univ. München, 1990. – <sup>4b)</sup> H. Nöth, G. Geisberger, G. Linti, D. Loderer, W. Rattay, E. Salzbrenner, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 351.
- <sup>5)</sup> A. G. Massay, *Adv. Inorg. Radiochem.* **10** (1967) 1; Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 19, 22, 1. Suppl. Bd. 2.
- <sup>6)</sup> H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch., Teil B*, **17** (1962) 714.
- <sup>7)</sup> W. Rattay, *Dissertation*, Univ. München, 1988.
- <sup>8)</sup> H. Nöth, P. Fritz, *Angew. Chem.* **73** (1961) 408.
- <sup>9)</sup> Bei der Umsetzung von  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  mit  $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Br}_2$  erhält man 6 mit nur 36% Ausbeute, siehe Lit.<sup>4)</sup>
- <sup>10)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2993; H. Nöth, B. Wrackmeyer, *ibid.* **107** (1974) 3070.
- <sup>11)</sup> Kopplungskonstanten der  $\text{CF}_3\text{X}$ -Gruppe in  $\text{CF}_3\text{X}$ -Verbindungen sprechen nur wenig auf X an, vergleiche H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- <sup>12)</sup> B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1086.
- <sup>13)</sup> M. Wagner, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1990.
- <sup>14)</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Radiochem.* **31** (1987) 123.
- <sup>15)</sup> B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3253.
- <sup>16)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- <sup>17)</sup> H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 17. Auflage, S. 56, Hirzel Verlag, Stuttgart 1979.
- <sup>18)</sup> G. A. Olah, O. Farooq, S. Morkza, F. Farnia, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2560.
- <sup>19)</sup> H. Nöth, B. Rasthofer, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1058.
- <sup>20)</sup> M. Atoji, W. N. Lipscomb, R. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1176; E. R. Skull, D. E. Mann, T. Wartik, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 3257; L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 54; J. W. Gales, J. Self, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 3530; A. Finch, I. J. Hyams, D. Steele, *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 1423; K. Hedberg, R. Ryan, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2214.
- <sup>21)</sup> M. F. Guest, H. Hilier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70** (1974) 398; N. J. Fitzpatrick, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9** (1973) 965.
- <sup>22)</sup> E. B. Moore, *Theor. Chim. Acta* **7** (1967) 144; D. E. Mann, L. Fano, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 1665.
- <sup>23)</sup> A. H. Cowley, W. D. White, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1922.
- <sup>24)</sup> G. Mairesse, M. Dracke, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 1771.
- <sup>25)</sup> H. C. Brown, J. A. Sinclair, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 163; R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 1; siehe auch *Methoden in der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 13 (Organobor-Verbindungen), Thieme Verlag, Stuttgart 1982.

- <sup>26)</sup> G. Gundersen, T. Jonvik, R. Seip, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **35** (1981) 325; S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2334; P. R. R. Langridge-Smith, R. Stevens, A. P. Cox, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75** (1979) 1620; H. W. Roesky, S. K. Mehrotra, S. Pohl, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2063; H. Fußstetter, H. Nöth, K. Peters, H. G. von Schnering, J. C. Huffmann, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3889.
- <sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55291, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[145/91]