

2-Boraindane und 2-(Dialkylamino)-2-benzoborol-Dianionen^{☆ [1]}

Gerhard E. Herberich*, Uwe Eigendorf und Ulli Englert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Eingegangen am 5. Februar 1993

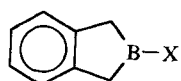
Key Words: 2-Boraindanes / 2-Benzoboroles, 1,3-dihydro- / 2-Benzoborole-1,3-diides, 1,3-dihydro-

2-Boraindanes and 2-(Dialkylamino)-2-benzoborole Dianions^{☆ [1]}

ortho-Xylene reacts with the Lochmann-Schlosser base to produce a mixture of the potassium derivatives $K_2[1,2-C_6H_4(CH_2)_2]$ (**2**) and $K[2-MeC_6H_4CH_2]$ (**3**). Condensation of **1** + **2** with $BCl_2(NR_2)$ (R = Me, Et, *i*Pr) affords 2-(dialkylamino)-2-boraindanes (**1a–c**) (50%). Treatment of **1a, b** with LiTMP/TMEDA in THF yields dilithio derivatives $[Li(tmeda)]_2[C_6H_4(CH_2)_2BNR_2]$ (**8a, b**) (40%) which show tripledecker structures consisting of an aromatic 10π -electron 2-benzoborole dianion and two $[Li(tmeda)]^+$ units facially bound to the borole ring. **1a** reacts with HCl/Et_2O /hexane to give $C_6H_4(CH_2)_2BCl \cdot OEt_2$ (**1d** · OEt_2)

(76%) which decomposes in vacuo to give the chloro derivative **1d**. The methyl derivative $C_6H_4(CH_2)_2BMe$ (**1e**) is obtained from **1a** by treatment with $LiMe/Et_2O$ at $-78^\circ C$ and subsequently with HCl/Et_2O at $-78^\circ C$ (41%). **1a, b** react with $MeOH$ at $-78^\circ C$ to give solid adducts $C_6H_4(CH_2)_2BOMe \cdot NHR_2$ (**12a, b**) while **1c** affords $C_6H_4(CH_2)_2BOMe$ (**1f**). Subsequent ring-opening produces 2- $MeC_6H_4CH_2B(OMe)_2$ (**13**). With the exception of **1b** the 2-boraindanes **1** are crystalline solids. The silylation of the 2-benzoborole dianions and various (2-methylbenzyl)borane derivatives is also described.

Kaufmann und Schacht haben 1987 im Rahmen ihrer Arbeiten über Blitzvakuumpyrolysen von bororganischen Verbindungen erstmals über 2-Boraindane **1** berichtet^[2]. Dichlor(2-methylbenzyl)boran wurde zum 2-Chlor-Derivat **1d** pyrolysiert, welches mit Methanol in das 2-Methoxy-Derivat **1f** umgewandelt wurde; die Produkte konnten in mmol-Mengen erhalten werden. Wir haben in mehreren Arbeiten gezeigt, daß ungesättigte B–C-Heterocyclen dargestellt werden können, indem Dicarbanionen mit geeigneten Dihalogenboran-Derivaten, insbesondere mit (Dialkylamino)dihalogenboranen, kondensiert werden^[3,4]. Beispielsweise haben wir jüngst, ausgehend vom Trimethylenmethan-Dianion, eine Reihe neuer fünf- bis achtgliedriger B–C-Heterocyclen erhalten^[4]. Die gleiche Methode eröffnet auch, wie wir im folgenden ausführen, eine praktische Synthese von 2-Boraindanen.



1	a	b	c	d	e	f
X	NMe ₂	NEt ₂	N <i>i</i> Pr ₂	Cl	Me	OMe

2-(Dialkylamino)-2-boraindane

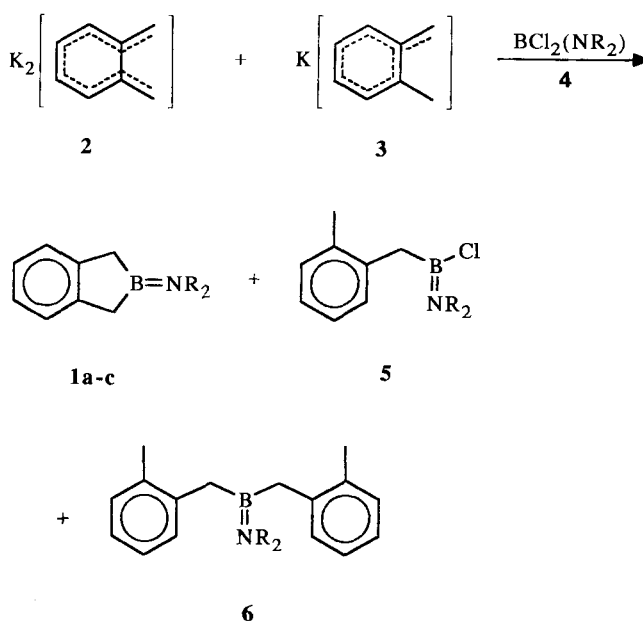
Aus retrosynthetischer Sicht kann das 2-Boraindan-Gerüst aus ω, ω' -dimetalliertem *ortho*-Xylol und einem Dihalogenboran aufgebaut werden. Es galt, diesen Gedanken zu realisieren!

Die Metallierung von *ortho*-Xylol mit Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) liefert das ω, ω' -Dilithio-Derivat des *ortho*-Xylols im Gemisch mit dem ω -Monolithio-Derivat^[5,6]. Wir haben die

Metallierung mit der Lochmann-Schlosser-Basis^[7] vorgezogen, weil das so erhaltene Gemisch von Kalierungsprodukten **2** und **3** durch Waschen gereinigt werden kann; dies ist für den Erfolg der Synthese wesentlich. Die Ringschlußreaktion mit Dichlor(dialkylamino)boranen $BCl_2(NR_2)$ (**4a–c**) ergibt dann die (Dialkylamino)-Derivate **1a–c** (Schema 1).

Die Anwesenheit des Begleiters **3** führt zu Nebenprodukten. Wenn man mit einem Überschuß an Dichlor(diakylamino)boran **4a** oder **b** arbeitet, bilden sich Produkte **5a, b**, die durch ihre Bor-Resonanz ($\delta \approx 40$) erkennbar sind und nicht gut durch Destillation abgetrennt werden können. Arbeitet

Schema 1

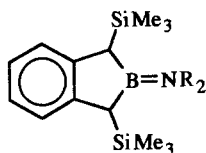
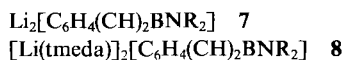


man dagegen mit einem Unterschub an **4a** oder **b**, bilden sich höher siedende Aminoborane **6a, b**, die eine destillative Aufarbeitung der Reaktionsmischung erlauben. Es empfiehlt sich, die Reaktionsführung ^{11}B -NMR-spektroskopisch zu kontrollieren^[8]. Weitere Nebenprodukte treten noch auf, wenn das Kalierungsgemisch des *ortho*-Xylols (**2, 3**) nicht sorgfältig vom Butylat-Überschub freigewaschen ist.

Das Dikalium-Derivat **2** kann alternativ auch aus 1,2-Dimethylencyclohexan^[9] mit der Lochmann-Schlosser-Basisse bereitet werden. Dabei tritt durch Kalierung und anschließende KH-Abspaltung eine Dehydrierung ein, die man von olefinischen Substraten gut kennt^[10]. Vorteil und Nachteil sind hier unvermeidlich verbunden: Man vermeidet zwar die störende Anwesenheit von **3**, muß aber die Darstellung des 1,2-Dimethylencyclohexans in Kauf nehmen. Uns scheint die Verwendung von *ortho*-Xylol als Ausgangsmaterial bequemer. Insgesamt ergibt unsere Methode typisch 0.1 mol Produkt pro Ansatz bei etwa 50% Ausbeute bezogen auf *ortho*-Xylol.

Metallierung von **1a, b**

Die Umsetzung von Organoboranen mit Metallierungsmitteln kann zu wenigstens vier verschiedenen Reaktionen führen: Quartärisierung am Bor, Hydrid-Übertragung, Elektronen-Transfer und Metallierung an hyperkonjugativ aktivierten C–H-Bindungen. Diese vier Möglichkeiten sind z. B. im Falle von Benzoldimesitylboran, $\text{Mes}_2\text{BCH}_2\text{Ph}$, mit verschiedenen Metallierungsagenzien am gleichen Substrat realisiert worden^[11]. Metallierungen von ungesättigten Organoboranen mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) in THF sind schon früh mit Erfolg durchgeführt worden^[12,13]. Die 2-(Dialkylamino)boraindane **1a** und **b** reagieren mit LiTMP in THF zu Dilithierungsprodukten **7a, b**, die in Gegenwart der Hilfsbase TMEDA als Solvate **8a, b** kristallisieren. Die gleiche Metallierung wurde für **1c** in einem Vortragsbericht bereits erwähnt^[2b]. Diese Substanzen enthalten 2-Benzoborol-Dianionen als neue aromatische 10π -Elektronensysteme. Dementsprechend stehen ihre ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren in enger Beziehung mit denen der bekannten 1-(Dialkylamino)borol-Dianionen^[14,15].



9

- a:** R = Me
b: R = Et
c: R = *i*Pr

Die Chemie der Dianionen ist noch wenig untersucht. Mit Chlortrimethylsilan werden Silylierungsprodukte **9a, b** erhalten, die 1,3-Bis(trimethylsilyl)-Derivate von **1a, b** sind und erwartungsgemäß als *cis/trans*-Gemische anfallen. Mit Übergangsmetallhalogeniden können Sandwich- und Tripeldeckerkomplexe mit η^5 -Benzoborol-Liganden gebildet werden, über die wir an anderer Stelle berichten werden^[16].

Struktur von **8b**

8b kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $Z = 4$. Das Molekül zeigt eine Tripeldeckerstruktur mit einem bifacial von Li(tmEDA)-Gruppen koordinierten Benzoborol-Liganden (Abb. 1). Der gleiche Strukturtyp liegt auch bei dem 1,2-Diboratabenzol-Derivat $[\text{Li}(\text{tmEDA})]_2[1,2\text{-C}_4\text{H}_4\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ^[17] und anderen Verbindungen mit planaren, aromatischen Dianionen vor^[18].

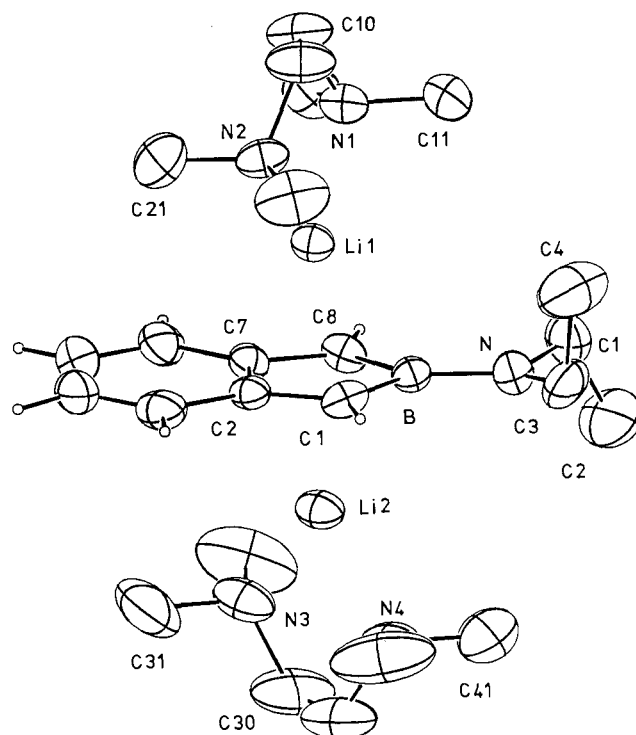


Abb. 1. Molekülstruktur von **8b** mit Atomnumerierung und ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]

C1–B	151.8(3)	C8–B	152.0(3)
C1–C2	141.3(3)	C7–C8	143.1(2)
C2–C3	141.3(3)	C6–C7	140.2(3)
C3–C4	138.5(4)	C5–C6	136.8(4)
C4–C5	138.7(4)	C2–C7	147.5(2)
N–B	145.0(3)		
Li1–N1	215.0(4)	Li2–N3	212.6(4)
Li1–N2	213.0(3)	Li2–N4	216.8(4)
Li1–C1	232.6(4)	Li2–C1	227.5(4)
Li1–C2	228.1(4)	Li2–C2	225.8(3)
Li1–C7	223.2(3)	Li2–C7	230.0(4)
Li1–C8	229.8(3)	Li2–C8	229.6(4)
Li1–B	236.3(4)	Li2–B	232.8(4)
B–C1–C2	109.9(1)	C1–B–N	128.2(2)
C1–C2–C7	108.8(2)	C8–B–N	128.3(2)
C2–C7–C8	108.4(2)	B–N–C01	122.5(2)
C7–C8–B	109.3(2)	B–N–C03	120.0(2)
C1–B–C8	103.5(1)	C01–N–C03	116.1(2)

Das 2-Benzoborol-Gerüst ist eben (größte Auslenkung 5.7 pm für C8). Aus den Abständen im Anion-Gerüst erkennt man die starke Delokalisierung des π -Elektronensystems. Der Abstand B–N von 145.0(3) pm ist länger als der typischer Aminoborane (141 pm)^[19], aber andererseits kürzer

als der von $[\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BN}(\text{Et})_2) \cdot \text{tmeda}]_2$ [151.5(3) pm]^[15] oder gar von $[\text{Li}(\text{OEt}_2)[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}=\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Ph}]$ [156.0(5) und 156.2(5) pm]^[20]. Die π -Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital am Bor und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff ist also ausgeprägt und zugleich viel wichtiger als bei den Aminoborol-Dianionen.

Die beiden Li(tmeda)-Bausteine sind antifacial an den Borol-Teil des Dianions koordiniert. Insgesamt liegt ein Kontaktionentripel vor. Wegen der überwiegend ionischen Bindungsbeziehung^[18] verwundert die etwas unregelmäßige Geometrie der zentralen pentagonalen Bipyramide nicht.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Dimethylamino-Verbindung **8** den gleichen Strukturtyp besitzt. Hier fanden wir jedoch eine Orientierungsfehlordnung der Anionen im Ionentripel, die eine freie Verfeinerung der C–C-Abstände im Anion verhinderte.

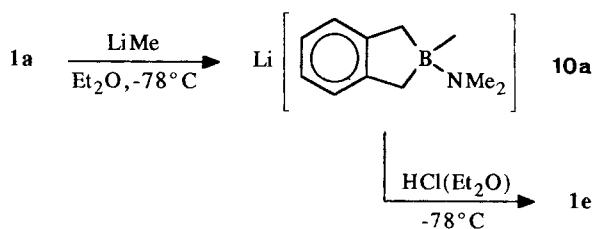
Weitere 2-Boraindane

Die Darstellung anderer 2-Boraindan-Derivate aus den Amino-Derivaten **1a–c** wurde für die drei Fälle **1d–f** ausgearbeitet, wobei wir auf Erfahrungen an 2-Borolenen zurückgreifen konnten^[21].

Die Dimethylamino-Verbindung **1a** reagiert mit Hydrogenchlorid in Et_2O /Hexan unter Bildung eines Ether-Addukts **1d** · OEt_2 , das in farblosen, relativ wenig empfindlichen Kristallen erhalten wurde. Im Hochvakuum (10^{-5} bar) verliert das Solvat den Ether bei $>0^\circ\text{C}$ und ergibt das Chlorid **1d** in sehr empfindlichen farblosen Kristallen. Beide Substanzen kristallisieren als Molekulkristalle und zeigen die intakte 2-Boraindan-Struktur; beide Strukturbestimmungen und die mit der Umwandlung **1d** · $\text{OEt}_2 \rightarrow \text{1d}$ zusammenhängenden kristallchemischen Fragen werden an anderer Stelle veröffentlicht^[22].

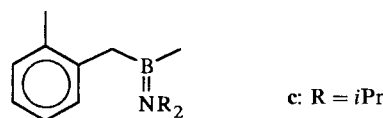
Zur Darstellung der Methyl-Verbindung **1e** haben wir **1a** bei -78°C mit LiMe in Et_2O zu **10a**, erkennbar an seiner Bor-Resonanz ($\delta = -3$), quartärisiert. Nachfolgende Abspaltung der *B*-Dimethylamino-Gruppen mit HCl in Et_2O ebenfalls bei -78°C gab **1e** als farblose, an der Luft rauchende Kristalle mit etwa 40% Ausb. (Schema 2). Wenn die Reaktionsbedingungen hier nicht sehr genau beachtet werden, nehmen in beiden Stufen Nebenreaktionen überhand (siehe Exp. Teil).

Schema 2



Wenn man **1c** mit LiMe bei Raumtemperatur umsetzt, tritt zunächst schnelle Quartärisierung zum unbeständigen Borat **10c** ein. Nach einigen Stunden findet man dann stattdessen im Reaktionsgemisch einerseits das Ringöffnungsprodukt **11c** (31% Ausb.) und andererseits das Metallierungs-

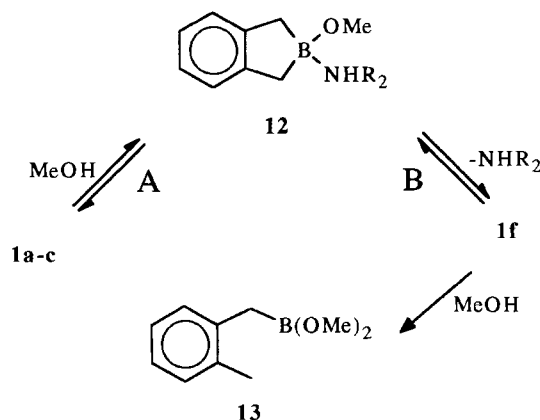
produkt **7c**, welches nach Umsetzung mit Chlortrimethylsilan als Derivat **9c** spektroskopisch identifiziert wurde. Man beachte, daß für die Bildung von **11c** Protonen notwendig sind, die aus der Metallierung **1c** → **7c** kommen.



11

Zur Darstellung der Methoxy-Verbindung **1f** haben wir die Dialkylamino-Derivate **1a–c** mit Methanol umgesetzt. In der Lösung stellen sich zwei Addukt-Bildungsgleichgewichte A und B ein, an die eine irreversible methanolytische Ringöffnung zu **13** angekoppelt ist (Schema 3). Im einzelnen hängt das Ergebnis der Reaktion von der Größe des Alkyl-Rests ab.

Schema 3



Mit **1a** reagiert Methanol zu einem festen Addukt **12a**. Bei der Verdampfung von **12a** im Massenspektrometer findet man u. a. die Ionen **1a**⁺ (nach Weg A) und **1f**⁺ (nach Weg B). Im Fall von **1b** kann das Addukt **12b** als Feststoff nur isoliert werden, wenn die Reaktanden in konzentrierter Lösung zusammengebracht werden; die Reaktionslösung zeigt ein breites, bei $\delta = 51–53$ zentriertes Signal für das Gleichgewichtsgemisch und ferner Signale für die Methanolyseprodukte **13** und $\text{B}(\text{OMe})_3$. Bei destillativer Aufarbeitung findet man im Destillat **1b**, **1f** und **13**. Im System **1c**/MeOH ist das Edukt und mehr noch das Addukt sterisch labilisiert; in Lösung findet man die Methoxy-Verbindung **1f** und Diisopropylamin neben wenig **13** und $\text{B}(\text{OMe})_3$. Dementsprechend eignet sich das System **1c**/MeOH am besten zur Darstellung von **1f**.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Volkswagen-Stiftung und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit Wasser- und Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. Kieselgur

wurde bei 300 °C ausgeheizt. — NMR, wenn nicht anders vermerkt: WP-80 PFT (¹H, 80 MHz) und WH-270 PFT [¹³C, 67.88 MHz, in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung], Bruker; JNM-PS-100 (¹¹B, 32.08 MHz), Jeol; ferner Varian VXR D 300 (¹H, 300 MHz, ¹³C, 75.43 MHz), VXR 500 (¹H, 500 MHz, ¹³C, 125.7 MHz). — MS Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV).

2-(Dimethylamino)-2-boraindan (1a) und (Dimethylamino)bis(2-methylbenzyl)boran (6a): Zu einer Suspension von 39.2 g (350 mmol) KOtBu in 300 ml Hexan gibt man bei 0 °C innerhalb von 20 min 385 mmol LiBu (2.5 M, in Hexan), erwärmt auf Raumtemp. und rührt noch 30 min. Dann tropft man bei –20 °C 18.9 g (21.5 ml, 175 mmol) *ortho*-Xylol zu und rührt 4 h bei 20 °C. Der orangefarbene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit warmem Hexan (ca. 60 °C, jeweils 300 ml) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Dann legt man BCl₂(NMe₂) (**4a**)^[23] (22.7 g, 180 mmol) in 400 ml Hexan und 5 ml THF vor und gibt das Produkt bei 0 °C innerhalb von 2 h mit Hilfe einer Feststoffschnecke zu; die Reaktion wird gegen Ende ¹¹B-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Man filtriert das entstandene KCl ab, wäscht dreimal mit 200 ml Hexan und entfernt das Solvens i. Vak. Destillation im Hochvak. liefert 14.2 g (51%) **1a** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle; nach Umkristallisieren aus Hexan bei –30 °C Schmp. 74 °C, Sdp. 62 °C/10^{–5} bar. Die weitere Destillation liefert bei 180–200 °C Ölbadtemp. 6.1 g (26%) **6a** als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose, oft gelblich verfärbte Flüssigkeit.

1a: MS, *m/z* (%): 159 (100) [M⁺], 144 (65) [M⁺ – Me]. — ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (m, 4-/7-H), 7.06 (m, 5-/6-H), 2.26 (s, 2 CH₂B), 2.82 (s, NMe₂). — ¹¹B-NMR (CDCl₃ und Hexan): δ = 51. — ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃, 223 K): δ = 146.3 (s, C-3a/7a), 127.4 (d, 160, C-4/7), 125.0 (d, 160, C-5/6), 23.9 (t, 120, C-1/3), 40.6 (q, 135, NMe₂).

6a: MS, *m/z* (%): 265 (70) [M⁺], 160 (100) [M⁺ – CH₂C₆H₄Me]. — ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.01–6.78 (m, 8 H_A), 2.81 (s, NMe₂), 2.18 (s, 2 CH₂B), 1.99 (s, 2 Me). — ¹¹B-NMR (CDCl₃ und Hexan): δ = 51. — ¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 140.9 und 136.3 (je 2 C, C-1/2), zwei Signale bei 129.6 (je 2 C, C-3/6), 125.6 und 124.5 (je 2 C, C-4/5), 25.1 (2 BCH₂), 20.1 (2 Me), 39.9 (NMe₂).

2-(Diethylamino)-2-boraindan (1b) und (Diethylamino)bis(2-methylbenzyl)boran (6b): Darstellung wie für **1a** mit 27.7 g (180 mmol) BCl₂(NEt₂) (**4b**)^[24]. Die destillative Aufarbeitung liefert 16.4 g (50%) **1b** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 68 °C/10^{–5} bar, und 6.5 g (25%) **6b** als farblose, ölige Flüssigkeit, oft gelb verfärbt, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

1b: MS, *m/z* (%): 187 (92) [M⁺], 172 (100) [M⁺ – Me], 115 (85) [M⁺ – NEt₂]. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.27–6.98 (m, C₆H₄), 2.27 (s, 2 CH₂B), NEt₂: 3.12 (q, 2 CH₂), 1.10 (t, 2 Me), ³J = 7.1 Hz. — ¹¹B-NMR (CDCl₃ und Hexan): δ = 51. — ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃, 183 K): δ = 146.0 (s, C-3a/7a), 127.1 (d, 156, C-4/7), 124.8 (d, 159, C-5/6), 23.2 (t, 119, C-1/3), NEt₂: 42.8 (t, 135, 2 CH₂), 14.8 (q, 126, 2 Me).

6b: MS, *m/z* (%): 293 (70) [M⁺], 188 (100) [M⁺ – CH₂C₆H₄Me]. — ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.02–6.77 (m, 8 H_A), 2.15 (s, 2 CH₂B), 1.98 (s, 2 Me), NEt₂: 3.17 (q, 2 CH₂), 1.09 (t, 2 Me), ³J = 7.1 Hz. — ¹¹B-NMR (CDCl₃ und Hexan): δ = 51. — ¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 141.2 und 136.4 (je 2 C, C-1/2), 129.6 und 129.5 (je 2 C, C-3/6), 125.5 und 124.4 (je 2 C, C-4/5), 24.7 (2 BCH₂), 20.2 (2 Me), NEt₂: 43.2 (2 CH₂), 15.8 (2 Me).

2-(Diisopropylamino)-2-boraindan (1c): Darstellung wie für **1a** mit 32.8 g (180 mmol) BCl₂(NiPr₂) (**4c**)^[25]. Die Destillation liefert 19.9 g (53%) **1c** als farblose Kristalle, luft- und feuchtigkeitsempfindlich; Umkristallisation aus Hexan bei –30 °C; Schmp. 43 °C,

Sdp. 85 °C/10^{–5} bar. — MS, *m/z* (%): 215 (72) [M⁺], 200 (100) [M⁺ – Me], 158 (82) [200 – C₃H₆]. — ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.23 (m, 4-/7-H), 7.06 (m, 5-/6-H), 2.40 (s, 2 CH₂B), NiPr₂: 3.58 (sept, 2 CH), 1.19 (d, 4 Me), ³J = 6.7 Hz. — ¹¹B-NMR (CDCl₃ und Hexan): δ = 50. — ¹³C-NMR (67.88 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.8 (s, C-3a/7a), 127.0 (d, 158, C-4/7), 125.2 (d, 158, C-5/6), 23.9 (br, C-1/3), NiPr₂: 48.5 (d, 134, 2 CH), 23.0 (q, 134, 4 Me); ¹³C-NMR (67.88 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = 146.6 und 144.9 (s, C-3a/a), 126.6 und 126.5 (d, 158, C-4/7), 124.6 und 124.5 (d, 158, C-5/6), 25.3 und 25.0 (t, 112, C-1/3), NiPr₂: 52.1 und 43.4 (d, 132, CH), 23.2 und 20.8 (q, 126, je 2 Me). Tieftemperaturreihe: T_c = 203 K, Δν(C-1/3) = 15 Hz, ΔG⁺ = 43 ± 2 kJ/mol; T_c = 231 K, Δν(C-3a/7a) = 114 Hz, ΔG⁺ = 45 ± 2 kJ/mol; T_c = 231 K, Δν(NCHMe) = 163 Hz, ΔG⁺ = 45 ± 2 kJ/mol; T_c = 231 K Δν(NCH) = 592 Hz, ΔG⁺ = 42 ± 2 kJ/mol.

Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-2-(dimethylamino)-2-benzoborolendiid (8a): Zu 1.59 g (10.0 mmol) **1a** in 20 ml THF gibt man bei –78 °C innerhalb von 15 min 3.5 g (22.5 mmol) LiTMP^[26] in 20 ml THF. Man läßt die Temp. auf 20 °C ansteigen und rührt noch 2 h. Dann entfernt man alles Flüchtige (auch das gebildete TMPH) im Hochvak., nimmt den öligen Rückstand in 20 ml Hexan mit 4 ml TMEDA auf und filtriert durch eine G4-Fritte. Kristallisation bei –60 °C liefert nach einigen Tagen 1.56 g (41%) **8a** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. — ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF): δ = 6.85 (m, 4-/7-H), 6.06 (m, 5-/6-H), 3.97 (s, 1-/3-H), BNMe₂: 2.73 (s, 2 Me), TMEDA: 2.09 (s br, 4 NCH₂), 1.95 (s, 4 NMe₂). — ¹¹B-NMR (THF): δ = 31. — ¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, [D₈]THF): δ = 133.3 (C-3a/7a), 117.2 (C-4/7), 110.4 (C-5/6), CB nicht gefunden, 42.2 (BNMe₂), TMEDA: 57.4 (4 NCH₂), 45.0 (4 NMe₂).

Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-2-(diethylamino)-2-benzoborolendiid (8b): Darstellung wie für **8a** aus 3.5 g (22.5 mmol) LiTMP und 1.87 g (10.0 mmol) **1b** liefert 1.60 g (37%) **8b** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. — ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF): δ = 6.85 (m, 4-/7-H), 6.05 (m, 5-/6-H), 3.96 (s, 1-/3-H), NEt₂: 3.14 (q, 2 CH₂), 1.06 (t, 2 Me), ³J = 7.0 Hz, TMEDA: 2.16 (s br, 4 NCH₂), 2.04 (s, 4 NMe₂). — ¹¹B-NMR (THF): δ = 31. — ¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, [D₈]THF): δ = 132.8 (C-3a/7a), 117.1 (C-4/7), 110.4 (C-5/6), CB nicht gefunden, BNET₂: 45.4 (2 CH₂), 16.1 (2 Me), TMEDA: 58.0 (4 NCH₂), 45.6 (4 NMe₂).

2-(Dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-boraindan (9a): Darstellung wie für **8a** aus 3.5 g (22.5 mmol) LiTMP und 1.59 g (10.0 mmol) **1a**. Das rohe, ölige Lithierungsprodukt wird in 50 ml Pentan und 5 ml THF suspendiert und die Suspension bei 0 °C mit 4.3 g (40 mmol) Me₃SiCl versetzt. Man filtriert das entstandene LiCl ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand im Hochvak. in eine Falle. Man erhält so 2.42 g (80%) **9a** als farbloses Öl, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, Sdp. 106 °C/10^{–5} bar; Isomerenverhältnis (¹³C-NMR) 2:1. Das Überschußisomere, *trans-9a*, wird durch Kristallisation aus Hexan bei –30 °C rein erhalten. — MS, *m/z* (%): 303 (91) [M⁺], 215 (55) [M⁺ – SiMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺].

trans-9a: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (m, 1/2 C₆H₄), 6.94 (m, 1/2 C₆H₄), 2.30 (s, 1-/3-H), 2.82 (s, NMe₂), –0.14 (s, 2 SiMe₃). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 48. — ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃): δ = 146.2 (s, C-3a/7a), 126.0 (d, 152, C-4/7), 123.3 (d, 158, C-5/6), 31.5 (d, 125, C-1/3), 43.1 (q, 135, NMe₂), –0.2 (q, 119, 2 SiMe₃).

cis-9a: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (m, C₆H₄), 2.32 (s, 1-/3-H), 2.82 (s, NMe₂), 0.09 (s, 2 SiMe₃). — ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃, 303 K): δ = 147.8 (s, C-3a/7a), 126.2 (s, 152, C-4/7), 123.8 (d, 158, C-5/6), 32 (br, C-1/3), 41.5 (q, 135, NMe₂), 1.1 (q, 119, 2 SiMe₃).

2-(Diethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-boraindan (**9b**): Darstellung wie für **9a** aus 3.5 g (22.5 mmol) LiTMP, 1.87 g (10.0 mmol) **1b** und 4.3 g (40 mmol) Me_3SiCl liefert 2.50 g (75%) **9b** als farbloses, empfindliches Öl, Sdp. $110^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar; Isomerenverhältnis (^{13}C -NMR) 2: 1. – MS, m/z (%): 331 (55) $[\text{M}^+]$, 243 (33) $[\text{M}^+ - \text{SiMe}_3]$, – Me], 73 (100) $[\text{SiMe}_3^+]$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 49$.

trans-**9b**: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.02$ (m, C_6H_4), 2.38 (s br, 1-/3-H), NEt_2 : 3.16 (q, 2 CH_2), 1.14 (t, 2 Me), $^3J = 7.1$ Hz, –0.09 (s, 2 SiMe_3). – ^{13}C -NMR (67.88 MHz, CDCl_3 , 213 K): $\delta = 146.1$ (s, C-3a/7a), 125.5 (d, 157, C-4/7), 122.7 (d, 158, C-5/6), 32.0 (d, 123, C-1/3), NEt_2 : 43.1 (t, 135, 2 CH_2), 15.5 (q, 125, 2 Me), –1.1 (q, 120, 2 SiMe_3).

cis-**9b**: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.02$ (m, C_6H_4), 2.24 (s br, 1-/3-H), NEt_2 : 3.16 (m, 2 CH_2), 1.14 (t, 2 Me), $^3J = 7.1$ Hz, 0.12 (s, 2 SiMe_3). – ^{13}C -NMR (67.88 MHz, CDCl_3 , 213 K): $\delta = 148.0$ (s, C-3a/7a), 125.9 (d, 158, C-4/7), 123.4 (d, 159, C-5/6), 29.5 (d, 123, C-1/3), NEt_2 : 41.6 (t, 135, 2 CH_2), 13.8 (q, 125, 2 Me), 0.9 (q, 120, 2 SiMe_3).

2-Chlor-2-boraindan-Diethylether (**1d** · OEt_2): Zu 6.20 g (28.8 mmol) **1c** in 100 ml Pentan gibt man bei -78°C 55 mmol HCl in Et_2O (0.55 M, 100 ml). Man filtriert das ausgefallene $[\text{NH}_2\text{iPr}_2]\text{Cl}$ ab, wäscht den Niederschlag gründlich mit 300 ml Pentan und engt die vereinigten Filtrate auf ca. 100 ml ein. Kristallisation bei -60°C liefert 4.9 g (76%) **1d** · OEt_2 als farblose, plättchenförmige, wenig empfindliche Kristalle, Schmp. 46°C . – MS: nur Et_2O^+ und Fragmente davon. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19$ (m, 4-/7-H), 7.08 (m, 5-/6-H), 2.39 (s, 2 CH_2B), Et_2O : 3.94 (q, 2 CH_2), 1.34 (t, 2 Me), $^3J = 7.1$ Hz. – ^{11}B -NMR (Hexan/ Et_2O): $\delta = 20$; bei Abwesenheit von überschüssigem Ether tritt Resonanz bei höheren δ -Werten ein. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.5$ (C-3a/7a), 126.9 (C-4/7), 125.6 (C-5/6), 32.0 (C-1/3), Et_2O : 70.0 (2 CH_2), 14.7 (2 Me).

2-Chlor-2-boraindan (**1d**): Man hält 3.00 g (14.1 mmol) **1d** · OEt_2 1 h bei 20°C im Hochvak. (10^{-5} bar) und erhält 1.96 g (100%) **1d** als farblose, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. – MS, m/z (%): 150 (100) $[\text{M}^+]$. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.26$ (m, 4-/7-H), 7.15 (m, 5-/6-H), 2.69 (s, 2 CH_2B). – ^{11}B -NMR (Hexan): $\delta = 85$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.4$ (C-3a/7a), 127.1 (C-4/7), 126.3 (C-5/6), 34.1 (C-1/3).

2-Methyl-2-boraindan (**1e**): Zu 12.5 g (78.6 mmol) **1a** in 100 ml Et_2O tropft man bei -78°C in 1 h 77 mmol LiMe in Et_2O (1.6 M, 48 ml). Dann tropft man ebenfalls bei -78°C eine Lösung von 150 mmol HCl in Et_2O (1.60 M, 94 ml) in 1 h zu. Die Synthese gelingt nur, wenn die Temperatur strikt bei -78°C gehalten wird und das Methyllithium langsam und tropfenweise zugeführt wird. Ferner muß LiMe im Unterschub bezogen auf **1a** und HCl im Unterschub bezogen auf LiMe dosiert sein. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit 200 ml Pentan gewaschen. Entfernen des Flüchtigen von den Filtraten i. Vak. und Kristallisation des Rückstandes bei -30°C aus Hexan ergibt 4.2 g (41%) **1e** als farblose, an der Luft stark rauchende Kristalle, Schmp. 49°C . – MS, m/z (%): 130 (100) $[\text{M}^+]$. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28$ (m, 4-/7-H), 7.12 (s, 5-/6-H), 2.65 (s, 2 CH_2B), 1.09 (s, BMe). – ^{11}B -NMR (CDCl_3 und Et_2O): $\delta = 93$. – ^{13}C -NMR (75.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.9$ (C-3a/7a), 127.1 (C-4/7), 125.7 (C-5/6), 35.4 (C-1/3), 8.6 (BMe).

(Diisopropylamino)methyl(2-methylbenzyl)boran (**11c**): Zu 5.2 g (24 mmol) **1c** in 100 ml Pentan tropft man bei -78°C 22.4 mmol LiMe in Ether (1.6 M, 14.0 ml), läßt die Temp. auf 20°C ansteigen und rührt noch 12 h. Man entfernt die Lösungsmittel i. Vak. und kondensiert eine weniger flüchtige Fraktion im Hochvak. (10^{-5} bar) bei 100°C in eine Falle; so erhält man 3.5 g Kondensat aus **1c** und

11c [1:1 (^1H -NMR), Ausb. je 32%]. Zum nichtflüchtigen Rückstand gibt man Me_3SiCl und findet nach Destillation im Hochvak. **9c** als farbloses Öl; Isomerenverhältnis (^{13}C -NMR) 2: 1.

9c: MS, m/z (%): 360 (73) $[\text{HM}^+]$, 287 (67) $[\text{HM}^+ - \text{SiMe}_3]$, 272 (91) $[\text{287} - \text{Me}]$, 73, (100) $[\text{SiMe}_3^+]$.

trans-**9c**: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.04$ (m, 4-/7-H), 6.96 (m, 5-/6-H), 2.29 (s, 1-/3-H), NiPr_2 : 3.73 (sept, 2 CH), 1.30 (d, 2 Me), 1.25 (d, 2 Me), $^3J = 7.0$ Hz, 0.09 (s, 2 SiMe_3). – ^{13}C -NMR (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.8$ (s, C-3a/7a), 125.8 (d, 155, C-4/7), 123.5 (d, 158, C-5/6), 31 (d br, C-1/3), NiPr_2 : 49.9 (d, 134, 2 CH), 24.5 (q, 125, 2 Me), 24.1 (q, 125, 2 Me), 1.6 (q, 119, 2 SiMe_3).

cis-**9c**: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.13$ –6.98 (m, C_6H_4), 2.34 (s, 1-/3-H), NiPr_2 : 4.00 (sept, 2 CH), 1.44 (d, 2 Me), 1.33 (d, 2 Me), $^3J = 7.3/7.0$ Hz, –0.10 (s, 2 SiMe_3). – ^{13}C -NMR (67.88 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.9$ (s, C-3a/7a), 126.1 (d, 154, C-4/7), 123.5 (d, 158, C-5/6), 33 (d br, C-1/3), NiPr_2 : 51.9 (d, 132, 2 CH), 27.4 (q, 125, 2 Me), 23.0 (q, 125, 2 Me), 0.2 (q, 119, 2 SiMe_3).

11c: MS, m/z : 231 $[\text{M}^+]$, bei kleineren Massen Folgepeaks und Peaks von **1c**. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.09$ –6.97 (m, C_6H_4), 2.30 (s, 2 CH_2B), 2.18 (s, 2-Me), 0.18 (s, BMe), NiPr_2 : 3.83 (s br, 2 CH), 1.22 (d, 4 Me), $^3J = 7.0$ Hz. – ^{11}B -NMR (Hexan): $\delta = 46$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.7$ und 135.9 (C-1/2), 129.7 und 129.6 (C-3/6), 125.6 und 124.3 (C-4/5), 29.0 (br, 2 BCH_2), 20.4 (2-Me), 5.8 (br, BMe), NiPr_2 : 48.0 und 46.6 (je 1 CH), 23.8 und 22.7 (je 2 Me).

2-Methoxy-2-boraindan-Dimethylamin (**12a**): Zu 4.60 g (28.9 mmol) **1a** in 50 ml Hexan gibt man bei -78°C 0.92 g (28.8 mmol) Methanol und rührt 12 h. Man filtriert dann den entstandenen Feststoff ab, wäscht ihn dreimal mit 30 ml Pentan und entfernt anhaftendes Lösungsmittel i. Vak. Man erhält so 4.1 g (74%) **12a** als farblosen, mäßig empfindlichen Feststoff, Schmp. 105°C . – MS, m/z (%): 146 (95) $[\text{M}^+ - \text{MeOH}]$, 131 (92) $[\text{M}^+ - \text{NHMe}_2]$, 45 (90) $[\text{NHMe}_2^+]$, 44 (100) $[\text{NMe}_2^+]$. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ (m, 4-/7-H), 7.00 (m, 5-/6-H), 3.33 (s, OMe), 1.81 (s, 2 CH_2B), NHMe_2 : 7.49 (s br, NH), 2.47 (s, Me₂). – ^{11}B -NMR (Hexan): $\delta = 11$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.7$ (C-3a/7a), 127.1 (C-4/7), 124.6 (C-5/6), 52.2 (br, OMe), 36.4 (NMe₂), 23.4 (br, C-1/3).

2-Methoxy-2-boraindan-Diethylamin (**12b**): Darstellung wie bei **12a** aus 4.00 g (21.4 mmol) **1b** in 20 ml Hexan und 0.68 g (21.4 mmol) Methanol. Man erhält 1.03 g (21%) **12b** als farblosen Feststoff, der in Lösung dissoziiert und sich langsam zersetzt. – ^{11}B -NMR (Hexan): Frisch bereitete Lösungen zeigen nur ein Signal bei $\delta = 35$ –45, dessen Lage konzentrationsabhängig ist.

Dimethoxy(2-methylbenzyl)boran (**13**): Zu 6.80 g (36.4 mmol) **1b** in 50 ml Hexan gibt man bei -78°C 1.10 g (34.4 mmol) Methanol und rührt 24 h bei 20°C . Entfernen des Solvens i. Vak. und Destillation des Rückstands (30-cm-Vigreux-Kolonnen, 10^{-5} bar) liefern eine erste Fraktion bei 50 – $51^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar von 2.2 g [Verhältnis **1f**: **13** = 2:3 (^1H -NMR), Ausbeuten: 15% Methoxy-Derivat **1f** und 22% **13**]; ferner eine zweite Fraktion bei $68^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar mit 3.6 g (53%) **1b**.

13: MS, m/z (%): 178 (22) $[\text{M}^+]$, bei kleineren Massen Folgepeaks und Peaks von **1f**. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ –6.97 (m, C_6H_4), 3.50 (s, 2 OMe), 2.31 (s, 2 CH_2B), 2.19 (s, 2-Me). – ^{11}B -NMR (Hexan): $\delta = 31$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.3$ und 136.0 (C-1/2), 129.8 und 129.5 (C-3/6), 125.8 und 125.1 (C-4/5), 23.9 (BCH₂), 20.1 (2-Me), 51.6 (OMe).

2-Methoxy-2-boraindan (**1f**): Zu 6.60 g (30.7 mmol) **1c** in 50 ml Hexan gibt man bei -78°C 0.80 g (28.1 mmol) Methanol und rührt 24 h bei 20°C . Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kondensiert das zurückbleibende Öl bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ bar in eine Falle.

Kristallisation aus Hexan bei -30°C ergibt 3.31 g (74%) **1f**, farblos, empfindlich; Schmp. 28°C . – MS, m/z (%): 146 (100) [M^+], 131, (85) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 104 (80) [$\text{M}^+ - \text{BOMe}$]. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ (m, 4-/7-H), 7.09 (m, 5-/6-H), 3.80 (s, OMe), 2.23 (s, 2 CH_2B). – $^{11}\text{B-NMR}$ (Hexan): $\delta = 61$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.9$ (C-3a/7a), 127.5 (C-4/7), 125.7 (C-5/6), 56.4 (OMe), 23.8 (C-1/3).

Strukturbestimmung von $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH})_2\text{BNEt}_2]$ (**8b**): $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{BLi}_2\text{N}_5$, Molmasse 431.4 g/mol, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)^[27], $a = 1597(2)$, $b = 1002.6(7)$, $c = 1869(2)$ pm, $\beta = 102.4(1)^{\circ}$, $V = 2.924(10)$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 0.980$ g/cm³, $\mu = 0.53$ cm⁻¹. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Mo- K_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator), Kristallgröße $0.7 \times 0.8 \times 1.0$ mm, Meßtemperatur -30°C . Im ω -Scan wurden 5641 Reflexe ($3^{\circ} < \Theta < 25^{\circ}$) vermessen, von denen 2496 symmetriunabhängige mit $I > 3.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung (314 Parameter) benutzt wurden. Die Strukturlösung^[28] erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN)^[29] und Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome am Dianion isotrop verfeinert. Die übrigen H-Atome wurden isotrop mitgeführt. Gewichtungsfaktor $1/\sigma^2(F_o)$, $R = 0.065$, $R_w = 0.065$, keine Absorptionskorrektur, Korrektur auf Sekundärestinktion; die größte Restelektronendichte betrug $0.18 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³[30]. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **8b**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10^4 pm²]

Atom	x	y	z	B_{eq}
N	0.7602(2)	0.2569(3)	0.3732(1)	6.27(8)
N1	0.6673(2)	0.4352(3)	0.1521(1)	5.48(7)
N2	0.5332(2)	0.2438(3)	0.1351(1)	5.64(7)
N3	0.9188(2)	-0.1477(3)	0.2794(2)	7.57(9)
N4	0.8396(2)	-0.1356(3)	0.4023(2)	6.98(8)
C1	0.6847(2)	0.0680(3)	0.2809(2)	4.43(7)
C2	0.6972(2)	0.0152(3)	0.2139(2)	4.08(7)
C3	0.6580(2)	-0.0877(3)	0.1667(2)	6.4(1)
C4	0.6812(3)	-0.1138(4)	0.1008(2)	8.8(1)
C5	0.7462(3)	-0.0408(4)	0.0807(2)	8.9(1)
C6	0.7882(2)	0.0583(3)	0.1244(2)	6.33(9)
C7	0.7682(2)	0.0874(3)	0.1922(2)	4.15(7)
C8	0.8021(2)	0.1820(3)	0.2482(2)	4.30(7)
C01	0.8203(3)	0.3666(4)	0.3886(2)	8.6(1)
C02	0.9005(3)	0.3336(5)	0.4442(2)	11.8(2)
C03	0.6964(3)	0.2490(4)	0.4191(2)	8.5(1)
C04	0.6173(3)	0.3355(5)	0.3899(2)	13.2(2)
C10	0.5861(2)	0.4573(4)	0.0991(2)	8.3(1)
C11	0.6748(3)	0.5191(4)	0.2174(2)	8.0(1)
C12	0.7404(2)	0.4631(4)	0.1180(2)	8.1(1)
C20	0.5144(2)	0.3852(4)	0.1204(2)	8.3(1)
C21	0.5295(3)	0.1675(5)	0.0686(2)	9.8(1)
C22	0.4747(2)	0.1873(4)	0.1781(2)	9.5(1)
C30	0.9554(3)	-0.2132(5)	0.3489(3)	12.7(2)
C31	0.8830(4)	-0.2428(5)	0.2232(3)	15.6(2)
C32	0.9828(3)	-0.0655(5)	0.2573(3)	15.4(2)
C40	0.9007(3)	-0.2397(5)	0.3970(3)	11.5(2)
C41	0.8729(3)	-0.0424(5)	0.4616(2)	12.2(2)
C42	0.7616(3)	-0.1978(5)	0.4130(3)	15.2(2)
B	0.7498(2)	0.1771(4)	0.3072(2)	4.10(9)
Li1	0.6635(3)	0.2347(5)	0.1923(3)	4.5(1)
Li2	0.8170(3)	-0.0269(6)	0.2997(3)	5.2(1)

* Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.
 (1) [1a] U. Eigendorf, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1993. – [1b] Röntgenstrukturanalysen: U. Englert.

- [2] [2a] D. Kaufmann, W. Schacht, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1331–1338. – [2b] D. Kaufmann, W. Schacht, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 383–386.
 [3] G. E. Herberich, U. Eigendorf, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C17–C19.
 [4] G. E. Herberich, U. Englert, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 23–29, und dort zitierte Literatur.
 [5] J. Klein, A. Medlik, A. Y. Meyer, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 51–56.
 [6] J. Klein, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2733–2759.
 [7] L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257–262; M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544–545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508–509.
 [8] Vergleichsdaten: H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *NMR, Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Koesfeld), Bd. 14, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, **1978**; B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **1988**, *20*, 61–203.
 [9] T. Arenz, M. Vostell, H. Frauenrath, *Synlett* **1991**, *1*, 23–24.
 [10] D. Wilhelm, T. Clark, T. Friedl, P. v. Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 751–760.
 [11] A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 623–626.
 [12] R. Kow, M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2715–2716.
 [13] S. Amirkhallil, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid, P. Rademacher, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 732–737.
 [14] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 1388–1391.
 [15] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 330–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 317–318.
 [16] G. E. Herberich, U. Englert, U. Eigendorf, S. Wang, unveröffentlicht.
 [17] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643.
 [18] W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 354–451.
 [19] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
 [20] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083.
 [21] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433.
 [22] U. Englert, T. Wagner, G. E. Herberich, U. Eigendorf, unveröffentlicht.
 [23] A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995–997; H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelsberger, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1089–1096.
 [24] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3561–3564.
 [25] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168–5172; K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2653–2656.
 [26] M. Fieser und L. F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley Interscience, New York, **1974** Bd. 4, S. 310–311.
 [27] *International Tables for Crystallography* (Hrsg.: T. Hahn), Bd. A, Reidel, Dordrecht, **1983**.
 [28] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP - a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, Delft, **1978**; SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
 [29] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England) and Louvain (Belgium), **1980**.
 [30] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57164, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.