

Untersuchungen über Diborylmethane

Bernd Ederer, Nils Metzler und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Eingegangen am 3. Mai 1993

Key Words: Diborylmethanes / Alkynyl boranes / Boron carbon NMR coupling fine structure

Contributions to the Chemistry of Boron, 220^[1]. – Investigations on Diborylmethanes

A convenient synthesis and spectroscopic properties of various organyl-halogen-substituted diborylmethanes (RXB)₂CH₂ (**2a–e**, R = Me, Et, ⁱPr, Ph, Mes) are described. Reaction of bis(dichloroboryl)methane (**1b**) with ^tBuLi in a 1:2 ratio leads to isomerization of the *tert*-butyl group, whereas bis(dimethoxyboryl)methane (**1a**) reacts with 5 equivalents of ^tBuLi to yield tri-*tert*-butylborane and lithium di-*tert*-butylmethyl-eneborate (**9**). Borate **9** is characterized NMR-spectroscopically and by derivatization with Me₃SiCl. Bis[alkynyl(dialkylamino)-

boryl]methanes **10a–c** are obtained from the bis[chloro(dialkylamino)boryl]methanes **5a, b** and LiC≡CPh or LiC≡CMe, respectively. **10c** is characterized by an X-ray crystal structure analysis which allows, for the first time, a direct comparison of an sp- and an sp³-carbon atom bound to the same boron atom. Finally, an almost linear relationship between δ¹³C of the methylene group and δ¹¹B in diborylmethanes has been detected.

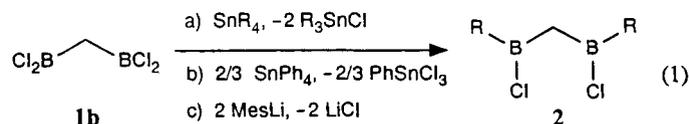
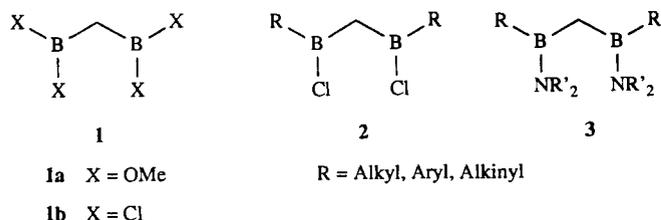
Diborylmethane des Typs R₂B–CR'R''–BR₂ (R = Organylgruppen) sind seit langem bekannt. Ihre Synthese gelang erstmals durch doppelte Hydroborierung von Acetylenen mit Diorganylboranen^[2]. Diborylmethane X₂B–CH₂–BX₂, in denen die Borylgruppen über eine Methylene-gruppe verbunden sind, wurden von Matteson^[3] beschrieben (**1a**, X = OMe) und sind nach einem von Siebert et al.^[4] gefundenen Syntheseweg relativ leicht zugänglich (**1b**, X = Cl). In Sieberts Gruppe fanden Diborylmethane Verwendung als Synthone für Heterocyclen^[5], von denen die Tetraborinane^[5a] und die Diborolene^[5b], die sich als interessante Komplexliganden erwiesen, hervorzuheben sind.

Wir benötigten Diborylmethane einerseits im Rahmen unserer Untersuchungen über Carbanionen, die durch Borylgruppen stabilisiert sind^[6], und setzten andererseits Alkynyl-substituierte Diborylmethane als Ausgangsverbindungen für Cyclisierungsreaktionen^[7] ein. So versuchten wir, Heterocyclen vom Typ **4a, b** darzustellen, in denen die Bor-

Atome exocyclische Organylsubstituenten tragen. Als Vorstufen hierfür eignen sich sowohl Bis[halogen(organyl)boryl]methane **2** als auch Bis[amino(organyl)boryl]methane **3**, von denen bislang nur wenige Vertreter bekannt waren. Wir berichten hier über einen leichten Zugang zu Alkyl-, Aryl- und Alkynyl-substituierten Diborylmethanen **2** und **3**, die auch unter konformativen Gesichtspunkten von Interesse sind.

Synthesen

Bis[halogen(organyl)boryl]methane **2** entstehen in guten Ausbeuten durch Alkylierung bzw. Arylierung von Bis(dichloroboryl)methan (**1b**). Hierfür eignen sich besonders Tetraorganylstannane, da sich die Reaktionen sowohl durch die Stöchiometrie als auch durch Variation der Reaktionsbedingungen gut steuern lassen. So reagiert **1b** gemäß Gl. (1) mit Tetramethylstannan bei etwa –30 °C glatt zu Bis[chlor(methyl)boryl]methan (**2a**).



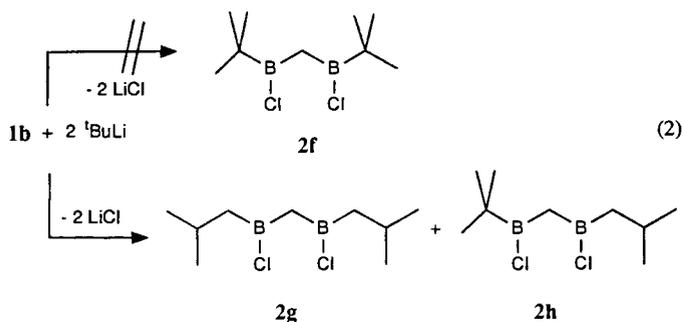
R	Me	Et	ⁱ Pr	Ph	Mes
	2a	2b	2c	2d	2e

Dabei ist es vorteilhaft, **1b** mit Tetramethylstannan im Molverhältnis 1:2 in *Substanz* umzusetzen. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion zu **2a** in einer Stunde beendet. In Pentan schreitet sie dagegen nur sehr langsam fort und

beansprucht auch bei Erhitzen unter Rückfluß mehrere Tage^[9].

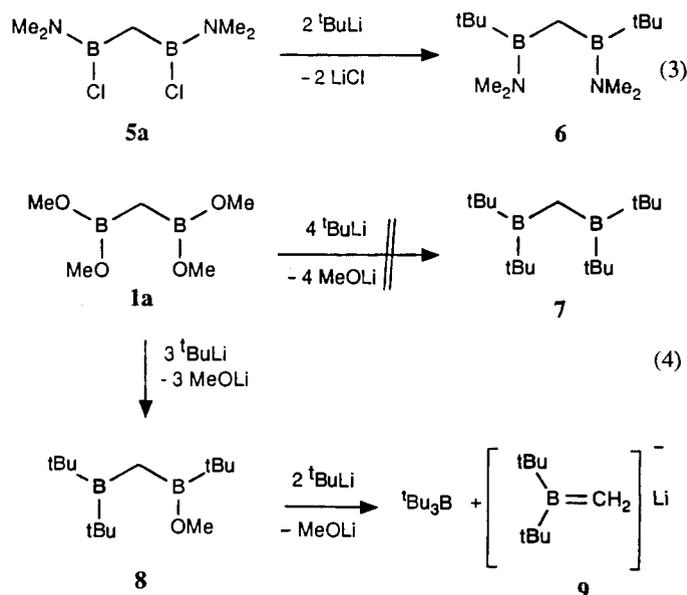
Auf gleichem Wege wie **2a** erhält man die Ethyl-, Isopropyl- und Phenyl-substituierten Homologen **2b–d**. Die Synthese von Bis[chlor(phenyl)boryl]methan (**2d**) verläuft wegen der Schwerlöslichkeit von Tetraphenylstannan in **1b** heterogen. Je nach Stöchiometrie lassen sich dabei eine, zwei oder auch drei Phenyl-Gruppen der Zinnverbindung auf das Diborylmethan **1b** übertragen. Im letzteren Fall (Gl. 1b) wird das Arylierungsmittel ökonomischer eingesetzt. Entscheidender ist jedoch, daß das entstehende Trichlorphenylstannan destillativ vollständig von **2d** abgetrennt werden kann. Dagegen gelingt es nicht, **2d** destillativ von Dichlordiphenylstannan, das in einer 1:1-Reaktion von **1b** mit SnPh₄ gebildet wird, zu entfernen. Ein sterisch anspruchsvoller Rest wie Mesityl läßt sich gemäß Gl. (1c) durch Umsetzung von **1b** mit zwei Äquivalenten Mesityllithium einführen. Das Rohprodukt von **2e**, ein schwarzvioletttes Öl, ist destillativ nicht zu reinigen; als einziges Destillationsprodukt wird Mesitylen gefunden. Aus Pentan kristallisiert **2e** in farblosen, bei 35–37°C schmelzenden Kristallen. Der Organyl-Rest beeinflußt die Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Bis[halogen(organyl)boryl]methane entscheidend. Die Methyl- und Ethyl-Verbindungen **2a, b** erwiesen sich als selbstentzündlich, während **2c, e** bei Kontakt mit Luftsauerstoff nicht mehr spontan entflammen. Jedoch reagieren sie wie **2a, b** außerordentlich heftig mit Feuchtigkeit.

Die Einführung der raumfüllenden *tert*-Butyl-Gruppe durch Reaktion von **1b** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid oder *tert*-Butyllithium bei –78°C gelingt nicht. In beiden Fällen erhält man anstelle von Bis(*tert*-butylchlorboryl)methan (**2f**) ein Gemisch zweier Verbindungen. Dem 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum zufolge entsteht neben dem zweifach Isobutyl-substituierten Diborylmethan **2g** das gemischt substituierte **2h** im Molverhältnis von etwa 5:2 (Gl. 2).



Über Isomerisierungen von *sec*-Butyl- und *tert*-Butyl-Gruppen bei der Alkylierung von Halogen(organyl)boranen mit Grignard- und Alkyllithium-Verbindungen berichteten bereits McCusker^[9] sowie Brown und Mitarbeiter^[10]. Wird die Lewis-Acidität der Borzentren verringert, tritt keine Isomerisierung ein. In Bis[chlor(dimethylamino)boryl]methan (**5a**) wird die Acidität der Boratome durch die guten π -Donor-Qualitäten der Dimethylamino-Gruppe stark reduziert. Demgemäß erhält man nach Gl. (3) in guten Ausbeuten Bis[*tert*-butyl(dimethylamino)boryl]methan (**6**) durch Umset-

zung von **5a** mit ^tBuLi. **6** wiederum kann durch NMe₂/Cl-Austausch zur Darstellung von Bis(*tert*-butylchlorboryl)methan (**2f**) dienen^[11]. Auch Alkoxy- oder (Alkylthio)borane lassen sich mit α -verzweigten Metallorganen ohne deren Umlagerung alkylieren. So gelang es, durch Umsetzung von B(OMe)₃ bzw. B(SMe)₃ mit ^tBuLi das anderweitig nicht zugängliche B^tBu₃ zu synthetisieren^[12]. Die *tert*-Butylierung von (MeO)₂B–CH₂–B(OMe)₂ (**1a**) nach Gl. (4) sollte daher zu Bis[*tert*-butyl(methoxy)boryl]methan führen.



Jedoch ergab die Umsetzung von **1a** mit 2 Äquivalenten ^tBuLi ein Gemisch aus Trialkyl- und Alkyl(alkoxy)boranen. Damit verhält sich **1a** wie B(OMe)₃, dessen Umsetzung mit ^tBuLi nicht auf der Stufe ^tBuB(OMe)₂ bzw. ^tBu₂B(OMe) angehalten werden kann, da diese als Zwischenstufen schneller mit ^tBuLi reagieren als B(OMe)₃^[12]. Durch Zugabe von 4 Äquivalenten ^tBuLi zu **1a** sollte sich dagegen **7** darstellen lassen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte jedoch statt der erwarteten einen Resonanz für **7** drei Signale bei $\delta = 85, 82$ und 53 im Intensitätsverhältnis 1:1:1. Das Signal bei $\delta = 53$ ist einem Dialkyl(alkoxy)boran zuzuordnen (Me₂BOMe: $\delta^{11}\text{B} = 53$ ^[13]), d. h. die *tert*-Butylierung war noch nicht vollständig. Daher wurde schrittweise ein weiteres Äquivalent *tert*-Butyllithium zugegeben und der Reaktionsverlauf ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Dies führte zu einem Intensitätsgewinn des Signal bei $\delta = 82$, während das Verhältnis der Resonanzen bei $\delta = 85$ und 53 konstant 1:1 blieb, weshalb sie dem gemischten Alkyl(alkoxy)diborylmethan **8** zugeschrieben werden können. Erst nach Zugabe von fünf Äquivalenten *tert*-Butyllithium lag nur mehr das Signal bei $\delta = 82$ vor. Diese chemische Verschiebung entspricht einem Trialkylboran^[13]. Allerdings isoliert man nicht **7**, sondern ^tBu₃B mit 52% Ausbeute. Folglich muß eine Spaltung der B–C–B-Einheit von **1a** eingetreten sein. Als zweites Produkt ließ sich das in Gl. (4) beschriebene Lithium-di-*tert*-butylmethylenborat (**9**) im Unlöslichen nachweisen. Dazu wurde **9** mit Me₃SiCl derivatisiert, wobei ^tBu₃B–CH₂–SiMe₃ mit ca. 50% Ausbeute isoliert wurde.

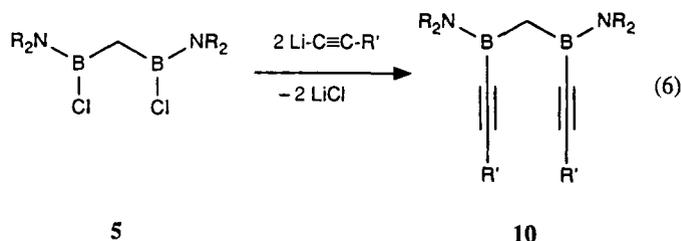
Nimmt man den Niederschlag von **9** in THF auf, erhält man augenblicklich eine tieforangefarbene Lösung, von der unlösliches Lithiummethanolat leicht abgetrennt werden kann. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigt eine breite Resonanz bei $\delta = 49$ für das Methylenborat **9**. Zusätzlich findet man drei Signale von Hydridoboraten [$\delta = -4.1$ (d), -7.4 (t) und -8.6 (q)], die zusammen etwa die Hälfte der Intensität des Signals bei $\delta = 49$ besitzen. Der Bor-Kern des Anions **9** erfährt im Vergleich zu Di-*tert*-butyl(methyl)boran ($\delta^{11}\text{B} = 84$) einen erheblichen Abschirmungsgewinn ($\Delta = 35$), der auf einen hohen C–B- π -Bindungsanteil zurückzuführen ist. Power^[14] sowie Pelter^[15] fanden bei der Deprotonierung der Methylengruppe in den Verbindungen $\text{Mes}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{SPh}, \text{Ph}$) ($\delta^{11}\text{B} \approx 83-84$) ebenfalls eine beträchtliche Hochfeld-Verschiebung des Borsignals auf $\delta = 41-43$. Die Komplexbildung des Lithium-Ions in $\text{Mes}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{Li}$ durch 12-Krone-4 verschiebt diese ^{11}B -Resonanz sogar zu noch höherem Feld auf einen Wert von $\delta^{11}\text{B} = 35.0$ ^[14]. Daher ist der Alkyl-Lithium-Bindung ein kovalenter C–Li-Bindungsanteil zuzusprechen. Der Transfer von Elektronendichte vom carbanionischen Zentrum in das leere p-Orbital am Bor-Atom zeigt sich auch im ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum von **9**. Die ^{13}C -NMR-Resonanz der Methylen-Gruppe liegt mit $\delta = 54.5$ bei sehr tiefem Feld, verglichen mit $\delta^{13}\text{C} = 8-15$, die für die Methyl-Gruppe in Dialkyl(methyl)boranen typisch sind^[16]. Dies spricht ebenfalls für einen erheblichen B–C- π -Bindungsanteil. Im Einklang damit steht $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 125$ Hz. Dieser Wert liegt deutlich über dem von Trimethylboran ($113-114$ Hz^[16]) und weist auf den sp^2 -Charakter des Methylen-C-Atoms hin. Die Protonen der Methylen-Gruppe in **9** sind mit $\delta^1\text{H} = 1.77$ merklich entschirmt im Vergleich zu jenen der BCH_3 -Gruppe in $^t\text{Bu}_2\text{BMe}$ ($\delta^1\text{H} = 0.73$). In der gleichen Größenordnung liegt die Tieffeldverschiebung, die die Methylenprotonen im Allyl-Anion ($\delta^1\text{H} = 2.46$) im Vergleich zu Propen [$\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 1.66$] erfahren^[17].

Normalerweise wird die B–C-Bindung in Alkylboranen von Nucleophilen nicht oder nur langsam angegriffen, da der Alkylrest kein gutes Nucleofug ist. Die Bildung von **9** muß also besonders begünstigt sein. Sie kann mit der π -Akzeptorfähigkeit der $^t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe erklärt werden, welche einen Teil der negativen Ladung vom Methylen-Kohlenstoffatom übernimmt und so das Carbanion **9** stabilisiert. Deshalb ist **9** eine erheblich bessere Abgangsgruppe als ein Alkyl-Anion, das nicht akzeptorstabilisiert ist.

Methylenborate des Typs **9** wurden in Arbeiten von Zweifel^[18,19] und Brown^[2] als Zwischenstufen der Reaktion von 1,1-Bis(dialkylboryl)alkanen mit Alkylolithium oder Lithiummethanolat durch Derivatisierung nachgewiesen. Alkoxysubstituenten am Bor-Atom erhöhen die Beständigkeit der geminalen Diborylalkane gegen nucleophile Agenzien^[19]. Wie Wilson^[20] zeigte, läßt sich auch in Bis(dimesitylboryl)methan die Diborylmethan-Einheit spalten, wobei überraschend bereits so schwach Nucleophile wie Wasser, Alkohol, Thiol oder Amin ausreichen. Analog zu der BC-Spaltung von Bis(diorganylboryl)methanen sind auch Beispiele bekannt, in denen Bis(diorganylboryl)oxide^[21] und -amine^[22] mit Metallorganyle analog reagieren. Neben ei-

nem Trialkylboran entstehen dabei – dem Dialkylmethyleneborat entsprechend – ein Oxy(dialkyl)borat bzw. ein Amino(dialkyl)borat.

Mit der Einführung von Alkylresten in Diborylmethane wurden potentielle Vorstufen für Cyclisierungsreaktionen erhalten. Die Darstellung der Bis[alkinyl(amino)boryl]methane **10a–c** gelingt analog zu jener von **6** durch Umsetzung der Chlor-amino-substituierten Diborylmethane **5a, b** mit Lithium-phenylacetylid bzw. -propinid in Hexan (Gl. 5). **10a–c** fallen mit 61–95% Ausbeute an. Diese ist bemerkenswert, denn bei ungenügender elektronischer „Absättigung“ des Borzentrums reagieren die Alkynylborane im Zuge ihrer Darstellung an der C–C-Dreifachbindung zu oligomeren Folgeprodukten weiter. Dadurch sind die Ausbeuten an Alkynylboranen häufig gering, und ihre Isolierung wird erschwert oder sogar verhindert^[23]. Offenbar reicht eine Dialkylamino-Gruppe als π -Donor am Borzentrum aus, um die von Köster^[23] formulierten Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Lithium-alkiniden mit Halogenboranen weitgehend zu unterdrücken. Alkyl-alkinyl(alkylamino)borane wurden bislang nur von Paetzold und Mitarbeitern beschrieben^[24], die sie durch Umsetzung von 1,3,2,4-Diazadiboretidinen mit 1-*H*-Alkinen als protonenaktive Verbindungen erhielten. Für eine allgemeine Darstellung solcher Verbindungen ist dieser Weg jedoch wenig geeignet. Mit der Synthese von **10a–c** wird daher eine allgemeine Methode zur Darstellung dieser Verbindungsklasse aufgezeigt.



R	Me	Me	ⁱ Pr
R'	Me	Ph	Ph
	5a	5a	5b
	10a	10b	10c

Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektren

Obwohl die Konstitutionen der Diborylmethane **10** sowohl aus ihren Synthesen als auch aus ihren spektroskopischen Daten ableitbar sind, interessierten uns vor allem die Strukturparameter von **10c**, weshalb von dieser Verbindung eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt wurde. Die daraus folgende Molekülstruktur der im monoklinen System kristallisierenden Verbindung zeigt Abb. 1.

10c besitzt im festen Zustand die Symmetrie der Punktgruppe C_2 , da das Methylenkohlenstoffatom auf einer zweizähligen kristallographischen Achse liegt. Erwartungsgemäß ist die BC-Bindung zum Methylen-C-Atom länger als zum Alkin-C-Atom. Die Abstandsdifferenz von 0.04 \AA entspricht

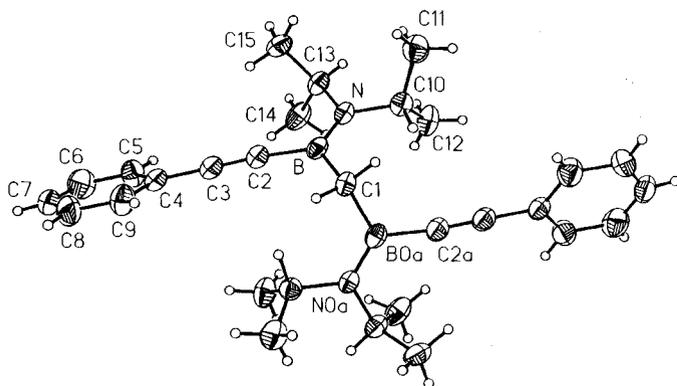


Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **10c** im Kristall. Thermische Ellipsoide repräsentieren eine 25proz. Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–N 1.396(8), B–C1 1.591(6), B–C2 1.553(10), N–C10 1.484(8), N–C13 1.480(5), C2–C3 1.212(9), C3–C4 1.435(9). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B–C1–B0a 114.7(5), B–N–C10 122.2(4), B–N–C13 123.6(5), C10–N–C13 114.2(4), N–B–C1 124.3(5), N–B–C2 121.3(4), C1–B–C2 114.4(4), B–C2–C3 173.4(4), C2–C3–C4 178.5(5)

der Abstandsdifferenz zwischen einer CH₂- bzw. RCC-Gruppe, die an einen sp²-Kohlenstoff gebunden ist. Dies legt bereits nahe, daß wie bei dem von uns beschriebenen 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(phenylethynyl)diboran(4)^[25a] bzw. dem Bis(diisopropylaminomethoxyboryl)acetylen^[25b] und dem Bis(mesitylboryl)mesitylacetylen^[25c] keine erkennbare π -Wechselwirkung zwischen dem B-Atom und der Alkin-Gruppe vorliegt. Die BN-Bindung liegt in dem für Amino-diorganylborane R₂BNR'₂ typischen Bereich von 1.38–1.42 Å, die N–C10–C13-Ebene steht nahezu coplanar zur B–C1–C2–N-Ebene, so daß eine optimale π -Überlappung möglich ist. Sterische Wechselwirkungen im festen Zustand dürften auch für die mit 173.4° deutliche Abweichung des B–C2–C3-Winkels von der Linearität verantwortlich sein. Die Abwinkelung am C2-Atom genügt offenbar, um diesen Wechselwirkungen zu entsprechen, denn der C2–C3–C4-Bindungswinkel ist fast linear (178.5°). Trotz der vergleichsweise raumerfüllenden Diisopropylamino-Gruppen in **10c** wird der B–C–B-Winkel im Vergleich zum Tetraederwinkel mit 5.2° nur wenig aufgeweitet. B- und N-Atome sind jeweils planar von den Bindungsnachbarn umgeben, wobei es typisch für π -Bindungssysteme ist, daß die Bindungswinkel zu den Atomen, die nicht an an der π -Bindung beteiligt sind, im Sinne des Gillespie-Nyholm-Modells zur Molekülstruktur kleinere Bindungswinkel als 120° aufweisen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Substituenten an den Boratomen in den untersuchten Diborylmethanen entsprechen der Erwartung^[16] und sind leicht zuzuordnen. Die borgebundenen C-Atome, insbesondere die der zweifach borylierten Methylen-Gruppe, ergeben in den ¹³C-NMR-Spektren stets stark verbreiterte, intensitätsschwache Signale, so daß sie zwar leicht zuzuordnen, aber schwer zu detektieren sind, da sie sich oft kaum vom Grundrauschen abheben. Die große Linienbreite der ¹³C-NMR-Signale wird durch die Nachbarschaft des Quadrupolkerns Bor bedingt, der skalar mit dem C-Kern koppelt, wobei jedoch die Kopplungsfeinstruktur aufgrund einer partiellen Relaxation der Borkerne meist nicht aufgelöst ist. In den ¹³C-NMR-Spektren von monoborylierten Alkanen findet man daher anstelle des zu erwartenden 1:1:1:1-Quartetts (¹¹B–¹³C-Kopplung) oft nur ein breites, unstrukturiertes Signal. Erst bei hinreichend

langsamer Relaxation kann die Kopplung $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ermittelt werden. Wie von mehreren Autoren gezeigt^[26], hängt dies beim AX-Spinsystem mit $I_A = 1/2$ (¹³C) und $I_X = 3/2$ (¹¹B) vom dimensionslosen Produkt $P = 2\pi \cdot ^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) \cdot T_Q(^{11}\text{B})$ ab, in das neben der ¹³C¹¹B-Kopplungskonstante die Relaxationszeit T_Q von ¹¹B eingeht. T_Q läßt sich aus der Halbhöhenbreite ($h_{1/2}$) des ¹¹B-NMR-Signals entnehmen [$T_Q(^{11}\text{B}) = (\pi \cdot h_{1/2})^{-1}$]. Bei großen Werten des Produkts P ($P > 7$), d.h. bei langsamer Relaxation des Bor-Kerns (scharfe ¹¹B-Resonanz), erscheint ein Quartett im ¹³C-NMR-Spektrum mit äquidistanten Linien. Wird $T_Q(^{11}\text{B})$ kürzer, kollabiert das Quartett, wobei die äußeren Linien nach innen wandern und man zunächst eine Art Dublett vom Dublett ($P \approx 3$) und schließlich ein Pseudodublett ($P < 2$) erhält. Noch kleinere Werte von P führen zu einem breiten Singulett und schließlich zu einem scharfen ¹³C-NMR-Signal bei entsprechend breiter ¹¹B-Resonanz ($h_{1/2} > 1000$ Hz). In manchen Fällen gelingt es, durch Erhöhung der Meßtemperatur die Relaxationszeit $T_Q(^{11}\text{B})$ soweit zu verlängern, daß die $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ -Kopplung aufgelöst wird und das Quartett oder zumindest das (Pseudo)dublett erscheint, aus dem $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ ebenfalls mit ausreichender Genauigkeit (± 5 Hz)^[27] bestimmt werden kann. Auf diese Weise konnte die $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante für die B–CH₃- (**2a**, Raumtemp.) bzw. B–CH₂–CH₃-Kopplung (**2b**, 135°C) zu ≤ 70 Hz abgeschätzt werden. Dieser Wert ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar mit $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ von ≤ 65 Hz, das für Me₂BCl bestimmt wurde^[26a]. Abb. 2 zeigt aus dem Hochtemperatur-¹³C-NMR-Spektrum von **2b** den Ausschnitt mit den Signalen der beiden borgebundenen C-Atome. Das bei tieferem Feld liegende Signal ist der doppelt borgebundenen Methylen-Gruppe von **2b** zuzuordnen. Es weist eine Strukturierung auf, die nicht allein mit dem Grundrauschen des Spektrums erklärt werden kann. Daß sich hier eine ¹³C–¹¹B-Kopplung abzeichnet, kann allerdings nur vermutet werden. Die Kopplung des C(B₂)-Kohlenstoffs zu beiden Bor-Atomen läßt ein Septett mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:3:4:3:2:1 erwarten. Wie

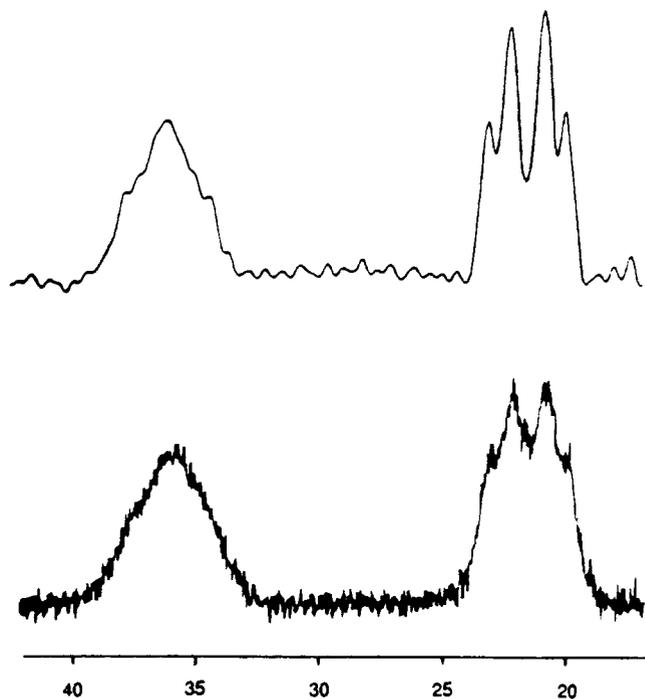


Abb. 2. Hochtemperatur-¹³C-NMR-Spektrum von **2b** (135°C, in Substanz) mit (oben) und ohne (unten) Aufschärfung im „Line-narrowing“-Verfahren (δ -Skala)

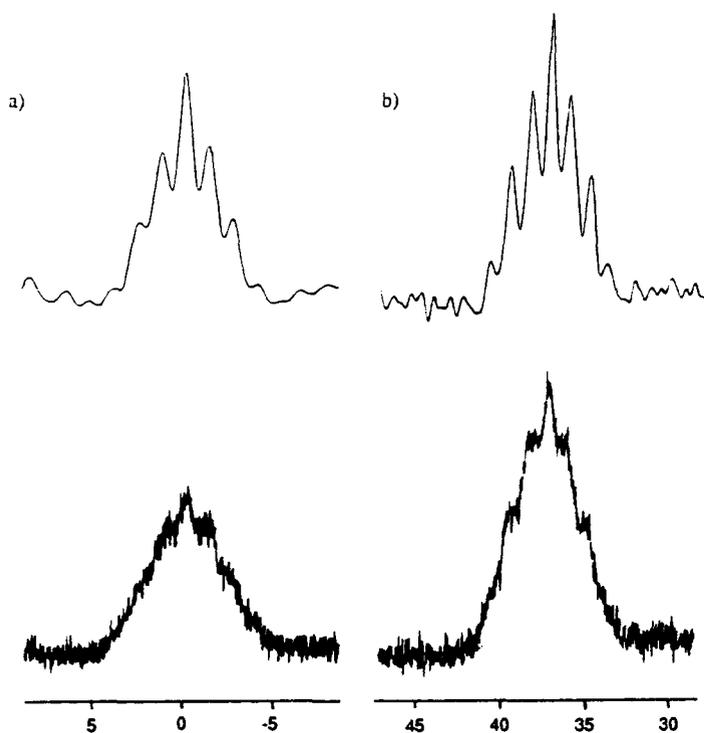


Abb. 3. Hochtemperatur-¹³C-NMR-Spektren ([D₈]Toluol) von a) **1a** (100 °C) und b) **1b** (90 °C) mit (oben) und ohne (unten) Aufschärfung im „Line-narrowing“-Verfahren (δ -Skala)

Abb. 2 zeigt, reicht eine Messung bei höherer Temperatur und somit eine Erhöhung der Relaxationszeit $T_{Q}(^{11}\text{B})$ allein aber nicht aus, um diese Aufspaltungsmuster sichtbar zu machen. Es ist leicht einzusehen, daß bei einer kleinen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten die Feinstruktur des Signals nicht mehr aufgelöst sein wird. Dies gilt

sowohl für **2b** als auch für **5a**, dessen ¹³C-NMR-Spektrum selbst bei 135 °C für die Methylen-Gruppe nur ein breites Signal zeigt. Um die Kopplungsfeinstruktur eines ¹³C-Kerns mit zwei ¹¹B-Kernen auflösen zu können, mußte ein Diborylmethan ausgewählt werden, in dem die ¹³C-¹¹B-Kopplungskonstante einen möglichst großen Wert besitzt. Dies ist der Fall, wenn die Boratome elektronegative Substituenten tragen. Die Wahl fiel daher auf Bis(dimethoxyboryl)methan (**1a**) und Bis(dichlorboryl)methan (**1b**). In den ¹³C-NMR-Spektren dieser Verbindungen bei 100 °C (**1a**) bzw. 90 °C (**1b**) (Abb. 3) erkennt man deutlich die erwarteten Septetts mit dem korrekten Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien. Um das Kopplungsmuster besser sichtbar zu machen, wurde der FID vor der Fourier-Transformation einer Lorentz-Gauß-Transformation unterworfen. $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ für die Methylen-Gruppe in **1a** ist mit 64 Hz deutlich kleiner als der Wert für die borgebundenen Methyl-Gruppe in Dimethoxy(methyl)boran (etwa 76 Hz). Für Bis(dichlorboryl)methan wurde $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ zu etwa 59 Hz bestimmt. Für das Pendant Dichlor(methyl)boran wird in der Literatur zwar kein Vergleichswert angegeben, es kann jedoch angenommen werden, daß $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ nicht unter 70 Hz liegt^[28]. Die Diborylmethane besitzen also in beiden Fällen eine deutlich kleinere ¹³C-¹¹B-Kopplungskonstante als die vergleichbar substituierten Methylborane. Dafür ist vermutlich der elektropositive Charakter des Bors verantwortlich^[29].

Korrelation der chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{11}\text{B}$

Für die Alkylborane $\text{R}_3 - \mu\text{BX}_n$ (X = Ligand unterschiedlicher Donorstärke; R = Me^[27], Et^[30]) besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den ¹³C-Kernresonanzen borgebundener C-Atome und der Abschirmung der Borkerne, wobei die ¹³C-Resonanzen bei um so tieferem Feld liegen, je schwächer die Abschirmung der Borkerne ist. Da von mehreren Diborylmethanen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bekannt sind, war es möglich zu überprüfen, ob auch sie mit der chemi-

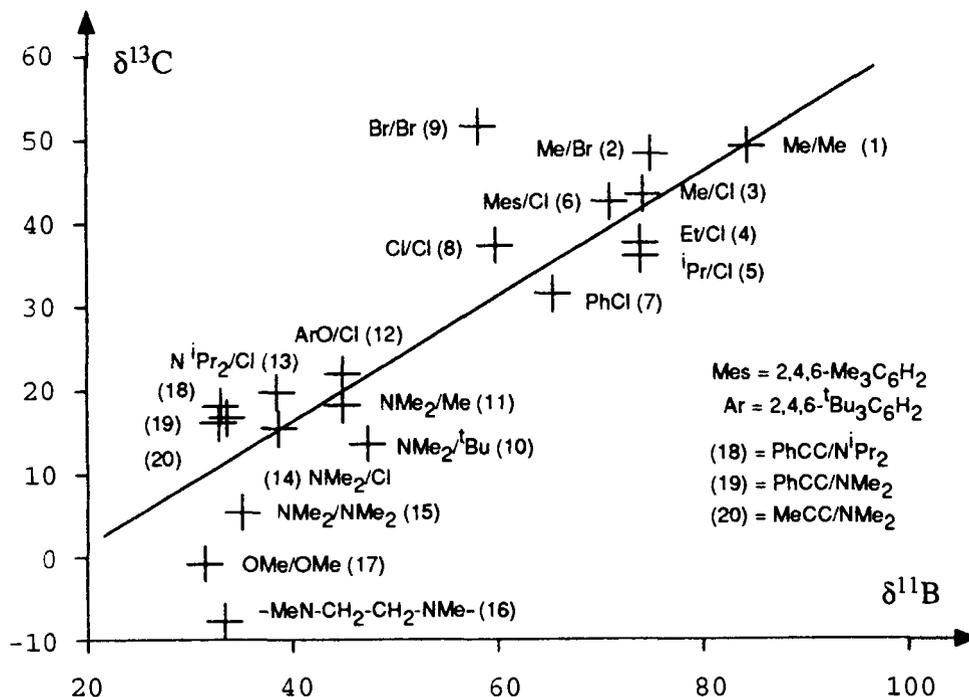


Abb. 4. Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die B-CH₂-B-Gruppe einiger Diborylmethane (s. Tab. 1). Die Kreuze beziehen sich auf die Wertepaare aus Tab. 1; sie entsprechen keinen Fehlerbalken. Es sind jeweils die Substituenten an den Bor-Zentren der Diborylmethane mit angegeben

schen Verschiebung der Borkerne in Zusammenhang stehen. Trägt man die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Methylen-Gruppe der Diborylmethane gegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte auf (Abb. 4), erhält man eine annähernd lineare Korrelation, die den erwarteten Gang, nämlich zunehmende Werte von $\delta^{13}\text{C}$ bei zunehmenden Werten von $\delta^{11}\text{B}$, zeigt. Bei den Alkyl-substituierten Diborylmethanen bewirkt eine Vergrößerung des Alkylrestes am Boratom eine zunehmend bessere Abschirmung. Dies kann zwanglos mit dem γ -Effekt von Alkyl-Gruppen, bekannt in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, erklärt werden. Nicht berücksichtigt wurden in der Ausgleichsgerade die Wertepaare (9), (13), (18), (19) und (20): Die chemischen Verschiebungen von Bor-Halogen-Verbindungen wie bei (9) werden determiniert durch eine komplexe Beziehung aus σ - und π -Bindungseffekten^[31]; bei (16) kommen auch Ringspannungseffekte zum Tragen^[16]. Bei den Wertepaaren (18) bis (20), die zu den Alkinyldiborylmethanen gehören, bewirkt der Anisotropiekegel der C–C-Dreifachbindung eine Verschiebung der Bor-Resonanz des benachbarten Bor-Atoms zu höherem Feld. Aufgrund des Abstandes dieser drei Wertepaare zur Ausgleichsgeraden kann der Einfluß dieses Anisotropieeffekts zu ungefähr 8 ppm abgeschätzt werden.

Tab. 1. $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (B–CH₂–B-Gruppe) einiger Diborylmethane; die Nummern der Wertepaare beziehen sich auf Abb. 4 (d.A. = diese Arbeit)

Wertepaar	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	Lit	Wertepaar	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	Lit
1	84.5	49.2	[32]	11 (3a)	44.9	18.3	d. A.
2	75.0	48.3	[6]	12	44.9	22	[33]
3 (2a)	74.3	43.4	d. A.	13 (5b)	38.5	19.8	[33]
4 (2b)	74.0	37.6	d. A.	14 (5a)	38.7	15.5	[33]
5 (2c)	74.0	36	d. A.	15	35.1	5.4	[6]
6 (2e)	71.0	42.5	d. A.	16	33.3	-7.8	[33]
7 (2d)	65.4	31.5	d. A.	17 (1a)	31.4	-0.8	d. A.
8 (1b)	59.9	37.3	[33]	18 (10c)	33.0	18.2	d. A.
9	58.2	51.6	[6]	19 (10b)	33.6	16.8	d. A.
10 (6)	47.3	13.7	d. A.	20 (10a)	32.8	16.2	d. A.

Wir danken den Herren Aloys Schepers und Rudi Janner für experimentelle Mithilfe sowie Frau Dr. M. Thomann für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff mit Standard-Schlenktechnik ausgeführt. Die Lösemittel kamen wasserfrei zum Einsatz und wurden unter Stickstoff aufbewahrt. – Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{CH}_2$ (**1b**)^[4], $(\text{Br}_2\text{B})_2\text{CH}_2$ ^[4] und $[(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}]_2\text{CH}_2$ ^[5a], $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}]_2\text{CH}_2$ durch Umsetzung von **1b** mit 4 Äquivalenten $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$, $[(\text{H}_3\text{C}-\text{O})_2\text{B}]_2\text{CH}_2$ (**1a**) durch Methanolyse von **1b** und $[\text{Me}(\text{Br})\text{B}]_2\text{CH}_2$ analog zu **2a**. Alle übrigen Chemikalien und Lösemittel waren Handelsprodukte, die vor Gebrauch gereinigt und getrocknet wurden. – NMR: Bruker AC-P 200 (^{11}B , ^{13}C , ^{14}N), Jeol GSX 270 (^1H , ^{13}C), Jeol FX 90Q (^1H), Jeol EX-400 (^1H , ^{13}C), Standards: $i\text{CDCl}_3$ bzw. $i\text{C}_6\text{D}_6$ (^1H , ^{13}C), $\text{eBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), eNaNO_3 (^{14}N), chemische Verschiebungen δ mit positivem Vorzeichen bei Tieffeldlage relativ zum Standard. Sofern nicht anders angegeben, wurden NMR-Spektren

in CDCl_3 aufgenommen. – IR: Varian FT-IR-Spektrometer. – MS: Varian Atlas-CH 7. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts. – Röntgenstrukturanalyse: Syntex-R3m-Vierkreis-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Strukturaufklärung und -Verfeinerung mit SHELXTL-Plus-Software. – Wegen der beachtlichen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit einiger der untersuchten Verbindungen (**2a–d**) konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Bis[chlor(methyl)boryl]methan (**2a**)

a) Zu 13.2 g (10.0 ml, 74.0 mmol) Bis(dichlorboryl)methan (**1b**) in einem 100-ml-Schlenkkolben werden unter Kühlung auf -50°C und unter Rühren langsam 20.6 ml (26.6 g, 149 mmol) Tetramethylzinn getropft. Danach wird das Kühlbad entfernt und bei Raumtemp. weitergerührt. Gemäß ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist die Umsetzung nach 3 h beendet. Der Reaktionskolben wird nun durch Glasschliffverbindungen über eine U-förmige Kühlfalle mit einem weiteren Schlenkkolben verbunden und auf -196°C gekühlt. Nach Evakuieren der gesamten Apparatur läßt man auftauen und kondensiert das Produkt in den zweiten, auf -196°C gekühlten Kolben, während Trimethylzinnchlorid in der U-förmigen Kühlfalle bei -30°C zurückgehalten wird. Man erhält 9.0 g (89%) **2a** als farblose Flüssigkeit, die äußerst feuchtigkeitsempfindlich ist und sich an Luft spontan entzündet. **2a** kann im Kühlschranks mehrere Wochen unzersetzt aufbewahrt werden (kontrolliert durch ^1H -NMR-Spektrum), wobei es mit der Zeit eine violette Farbe annimmt. Einige Tropfen **2a** wurden in einem NMR-Rohr in CDCl_3 2 h auf 70°C erwärmt. ^1H -NMR-spektroskopisch ließ sich dabei keine Zersetzung feststellen.

b) Wie unter a) beschrieben werden 5.5 g (31 mmol) **1b** und 4.3 ml (5.5 g, 31 mmol) Tetramethylzinn umgesetzt. Nach 1 d ist laut ^{11}B -NMR-Spektrum ein etwa 70proz. Umsatz festzustellen. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben verbreiterten Signalen von **2a** bei $\delta = 2.32$ und 1.06 ein weiteres bei $\delta = 1.09$, das der monomethylierten Verbindung $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{Cl})\text{Me}$ zugeordnet wird. Nach etwa 10tägigem Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Es wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. – ^{11}B -NMR: $\delta = 74.3$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.06$ (s, 6H, CH_3), 2.32 (s, 2H, CH_2). – ^{13}C NMR: $\delta = 15.9$ (CH_3), 43.4 (CH_2). – $\text{C}_3\text{H}_8\text{B}_2\text{Cl}_2$ (136.6): ber. Cl 51.90; gef. Cl 50.7 (titrimetrisch als HCl).

Bis[chlor(ethyl)boryl]methan (**2b**): Wie vorstehend werden 5.02 g (28.3 mmol) Bis(dichlorboryl)methan (**1b**) und 12.1 g (51.4 mmol) Tetraethylzinn bei -50°C umgesetzt und aufgearbeitet. Das Produkt **2b** wird im Ölpumpenvak. umkondensiert und bei -196°C ausgefroren, während Triethylzinnchlorid in einer vorgeschalteten Kühlfalle (0°C) zurückgehalten wird. Ausb. 3.7 g **2b** (79%). – ^{11}B -NMR: $\delta = 74.0$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.04$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3), 1.43 (q, $J = 7$ Hz, 4H, CH_2), 2.24 (s, 2H, BCH_2B). – ^{13}C -NMR: $\delta = 8.5$ (CH_3), 22.9 (CH_2), 37.6 (s, br., BCH_2B). – $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_2$ (164.7): ber. Cl 43.06; gef. Cl 40.7 (titrimetrisch als HCl).

Bis[chlor(isopropyl)boryl]methan (**2c**): Bei 0°C werden 3.50 g (19.7 mmol) Bis(dichlorboryl)methan (**1b**) mit 11.3 g (38.7 mmol) Tetraisopropylzinn versetzt. Anschließend wird in einem Ölbad auf 130°C erwärmt. Die Reaktion wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt; nach 5 d liegt nur noch ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 74$ (in CDCl_3) vor. Die Destillation über eine 15-cm-Vigreuxkolonne bringt keine nennenswerte Trennung von **2c** und Triisopropylzinnchlorid. Die Fraktionen wurden wieder vereint und zusammen mit der Reaktionslösung eines weiteren Ansatzes einer fraktionierenden Destillation über eine 40-cm-Vigreuxkolonne mit Kolonnenkopf bei einem Rücklaufverhältnis von 5:1 (Ölbad: 130°C) unterworfen.

Frakt.	Druck	Temp.	Menge	
1	10 Torr	50–60 °C	0.7 g	2c
2	8–9	57 °C	3.2 g	2c neben ¹ Pr ₃ SnCl
3	3–4	85 °C	22.9 g	¹ Pr ₃ SnCl

Durch die wiederholte Destillation ergaben sich erhebliche Verluste, so daß eine Angabe der Ausbeute nicht sinnvoll ist. – ¹¹B-NMR: $\delta = 74.0$. – ¹H-NMR: $\delta = 1.03$ (d, $J = 7$ Hz, 12H, CH₃), 1.61 (sept, $J = 7$ Hz, 2H, CH), 2.21 (s, 2H, BCH₂B). – ¹³C-NMR: $\delta = 18.3$ (CH₃), 27 (CH), 36 (BCH₂B). – C₇H₁₆B₂Cl₂ (192.7): ber. C 36.79; gef. Cl 35.5 (titrimetrisch als HCl).

NMR-spektroskopische Daten von ¹Pr₃SnCl (CDCl₃): ¹H-NMR: $\delta = 1.22$ [d, ³ J (¹H¹H) = 7 Hz, 18H, CH₃, ³ J (¹H¹⁹Sn) = 83, ³ J (¹H¹¹⁷Sn) = 80 Hz], 1.68 [sept, ³ J (¹H¹H) = 7 Hz, 3H, CH, ³ J (¹H¹⁹Sn) = 36, ³ J (¹H¹¹⁷Sn) = 35 Hz]. – ¹³C-NMR: $\delta = 20.6$ [CH₃, ¹ J (¹³C¹¹⁷Sn) = 314, ¹ J (¹³C¹¹⁹Sn) = 328 Hz], 21.1 [CH, ² J (¹³C^{Sn}) = 16 Hz]. – ¹¹⁹Sn-NMR: $\delta = 109$.

Bis[chlor(phenyl)boryl]methan (2d): Bei Raumtemp. werden unter Rühren 26.5 g (149 mmol) **1b** zu 42.7 g (100 mmol) Tetraphenylzinn getropft. Nach etwa 3 h wird die nunmehr flüssige Reaktionsmischung 18 h auf 70–80 °C erwärmt, wobei sie sich schwarz färbt. Anschließend wird fraktionierend destilliert:

1. Fraktion: Sdp. 62–82 °C/0.1 Torr, 30.7 g PhSnCl₃ (100%) ($\delta^1\text{H} = 7.70$, s).

2. Fraktion: Sdp. 115–120 °C/0.1 Torr, 32.8 g **2d** (84%). – ¹¹B-NMR: $\delta = 65.4$. – ¹H-NMR: $\delta = 3.20$ (s, 2H, CH₂), 7.76–8.47 (m, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR: $\delta = 31.5$ (CH₂), 128.0 (C_o), 134.0 (C_m), 136.4 (C_p). – C₁₃H₁₂B₂Cl₂ (260.8): ber. Cl 27.19; gef. Cl 27.2 (titrimetrisch als HCl).

Bis[chlor(mesityl)boryl]methan (2e): Eine Lösung von 6.81 g (38.4 mmol) **1b** in 30 ml Hexan tropft man unter Kühlung (–78 °C) und unter Rühren zu einer Suspension von 19.8 g (77.2 mmol) eines Mesityllithium-LiBr-Gemischs in 100 ml Hexan. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch weitere 3 h, trennt das Unlösliche ab und wäscht den Niederschlag zweimal mit 10 ml Hexan. Nach Abdestillieren des Lösemittels im Ölpumpenvak. bleibt ein braunes viskoses Öl zurück. Dieses löst man in etwa 10 ml Pentan und erhält bei –78 °C farblose Kristalle, Schmp. 37–38 °C; Ausb. 5.8 g **2e** (43%). – ¹¹B-NMR: $\delta = 71.0$. – ¹H-NMR: $\delta = 2.26$ (s, 12H), 2.31 (s, 6H), 2.88 (s, 2H), 6.83 (s, 4H). – ¹³C-NMR: $\delta = 21.1$ (*p*-CH₃), 22.0 (*o*-CH₃), 42.5 (CH₂), 127.8 (C_m), 136.7 (C_o), 138.9 (C_p), 139.6 (C_i). – C₁₉H₂₄B₂Cl₂ (344.9): ber. C 66.16, H 7.01; gef. C 65.95, H 7.30.

Eine destillative Reinigung von **2e** war nicht möglich. Erhitzt man in einer Kurzwegdestillationsapparatur die ölige Rohsubstanz bei 0.1 Torr auf ca. 100 °C Ölbadtemperatur, kondensiert hauptsächlich Mesitylen ($\delta^1\text{H} = 6.99$ und 2.45) in der Vorlage.

Bis[(dimethylamino)-tert-butylboryl]methan (6): 8.36 g (43.0 mmol) Bis[chlor(dimethylamino)boryl]methan (**5a**)¹³⁴⁾ werden in 50 ml Pentan gelöst und bei –78 °C mit 56.0 ml *tert*-Butyllithium (86.0 mmol, 1.53 M) in Pentan unter Rühren versetzt. Die Reaktionslösung trübt sich. Man läßt Erwärmen und rührt noch 1 h bei 0 °C sowie 2 h bei Raumtemp., wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt danach ein einziges Signal bei $\delta = 48.0$. Unlösliches (4.51 g) wird abgefrittet und mit 5 ml Pentan gewaschen. Das Filtrat enthält borhaltige Komponenten mit $\delta^{11}\text{B} = 47.3$, 45 (sh) sowie –7.4 (t, ¹ $J_{\text{BH}} = 77$ Hz). Nach Abkondensieren des Lösemittels bei 0.1 Torr wird destillativ aufgearbeitet. Man isoliert 7.54 g **6** (73.7%) als farblose Flüssigkeit, Sdp. 65–69 °C/0.1 Torr. – ¹¹B-NMR: $\delta = 47.3$. – ¹⁴N-NMR: $\delta = -292$. – ¹H-NMR: $\delta = 0.43$ (s, 2H), 0.96 (s, 18H), 2.67 (s, 6H),

2.83 (s, 6H). – ¹³C-NMR: $\delta = 13.7$ (t, ¹ $J_{\text{CH}} = 104$ Hz, CH₂), 21.8 [C(CH₃)₃], 30.3 [C(CH₃)₃], 41.2, 42.5 [N(CH₃)₂]. – C₁₃H₃₂B₂N₂ (238.0): ber. C 65.60, H 13.55, N 11.77; gef. C 65.23, H 13.25, N 11.98.

Bis[(dimethylamino)methylboryl]methan (3a): Man versetzt 4.53 g Bis[chlor(methyl)boryl]methan (**2a**) (33.2 mmol) in 20 ml Hexan bei 0 °C mit 7.78 g (66.4 mmol) Dimethyl(trimethylsilyl)amin in 20 ml Hexan. Nach Auftauen rührt man noch 2 h bei Raumtemp., erhitzt 30 min unter Rückfluß und kondensiert dann alles Flüchtige bei Raumtemp. und max. 150 Torr ab. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert. **3a** siedet bei 84–85 °C/32 Torr bzw. 50–51 °C/5 Torr. Ausb. 4.03 g (85%). – ¹¹B-NMR: $\delta = 44.9$. – ¹⁴N-NMR: $\delta = -292$. – ¹H NMR: $\delta = 0.24$ (s, 6H), 0.61 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.79 (s, 6H). – ¹³C-NMR: $\delta = 5.2$ (q, ¹ $J_{\text{CH}} = 113$ Hz), 18.3 (t, ¹ $J_{\text{CH}} = 105.2$ Hz), 39.4, 39.8 [N(CH₃)₂]. – C₇H₂₀B₂N₂ (153.9): ber. C 54.64, H 13.10, N 18.21; gef. C 52.60, H 13.16, N 16.93.

Umsetzung von Bis(dimethoxyboryl)methan (1a) mit tert-Butyllithium: 2.03 g (12.7 mmol) **1a** werden bei –78 °C in 30 ml Pentan vorgelegt und unter Rühren rasch mit 33.3 ml (50.8 mmol) einer 1.53 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan versetzt. Danach entfernt man das Kühlbad und rührt über Nacht bei Raumtemp. weiter. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der gebildeten Suspension zeigt danach Signale bei $\delta = 84$, 82 und 53 im Flächenverhältnis von etwa 1:1:1. Nach Zugabe von weiteren 10.0 ml (15.3 mmol) *tert*-Butyllithium bei Raumtemp. wird 5 h gerührt. Danach zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum nur noch das Signal bei $\delta = 82$. Das Unlösliche wird abgefrittet, dreimal mit 10 ml Hexan gewaschen und getrocknet (3.62 g; 96% bezogen auf [Bu₂BCH₂]₂Li, **9**, und MeOLi im Molverhältnis 1:4). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abkondensiert (10 Torr) und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält 1.21 g (52.3%) **B**¹Bu₃, Sdp. 78–79 °C/9 Torr¹²⁾.

Di-tert-butyl[(trimethylsilyl)methyl]boran: 3.26 g des im vorstehenden Versuch erhaltenen Niederschlages werden in 20 ml Pentan suspendiert und unter Rühren bei –65 °C mit 5.92 g (54.5 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Anschließend rührt man noch 2 h bei Raumtemp. Unlösliches wird mit einer G4-Schlenkfritte abfiltriert, mit 10 ml Pentan gespült und getrocknet (2.32 g). Bei 70 Torr wird vom Filtrat alles Flüchtige entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält 1.38 g Bu₂BCH₂SiMe₃ (59.6%), Sdp. 35 °C/1–2 Torr. – ¹¹B-NMR: $\delta = 82.9$. – ¹H NMR: $\delta = 0.14$ (s, 9H), 1.04 (s, 18H), 1.15 (s, 2H). – ¹³C-NMR: $\delta = 2.8$ [Si(CH₃)₃], 19.1 (CH₂), 28.1 [C(CH₃)₃], 29.2 [C(CH₃)₃]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 155 (14) [M – ¹Bu], 73 (100) [SiMe₃]. – C₁₂H₂₉B₂Si (212.3): ber. C 67.90, H 13.77; gef. C 67.95, H 13.87.

Bis[(diisopropylamino)(phenylethynyl)boryl]methan (10c): Bei –78 °C werden 2.04 g Phenylacetylen (20 mmol) in 25 ml Hexan vorgelegt und langsam 12.5 ml BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) zugegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und 15 min unter Rückfluß erhitzt, dann auf –30 °C gekühlt und langsam eine Lösung von Bis[chlor(diisopropylamino)methan (**5b**) in 15 ml Hexan zugegossen. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Unlösliche abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Hexan nachgewaschen (1.29 g nach Trocknen am Ölpumpenvakuum, 30.4 mmol ber. als LiCl) und das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Es werden 4.08 g kristallines **10c** (9.3 mmol, 93%), Schmp. 94–96 °C, isoliert. Nach Umkristallisieren aus 10 ml Hexan bei –78 °C wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. – IR (Nujol/Hofstaflon): $\tilde{\nu} = 2174$ cm⁻¹. – MS (70 eV, 65 °C), *m/z* (%): 438 (100) [M⁺], 437 (92) [M⁺ – 1], 423 (4) [M⁺ – CH₃], 395 (38) [M⁺ – CH(CH₃)₂], 380 (4) [395 – CH₃], 361 (6) [M⁺ – C₆H₅], 338 (30) [M⁺ – N(¹Pr)₂]. – ¹¹B-NMR: $\delta = 33.0$. – ¹H-NMR (CDCl₃, –50 °C): $\delta = 0.98$ (s, 2H), 1.07 (d, $J = 6.4$ Hz, 12H), 1.43 (d, $J = 6.7$

Hz, 12H), 3.28 (sept, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.38 (sept, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.24–7.31 (m, 3H, $H_{o,p}$), 7.42–7.45 (m, 2H, H_m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -50°C): $\delta = 18.2$ (CH_2), 22.16, 24.43 (CH_3), 46.4, 49.4 (NCH), 99.7 (C_α), 107.2 (C_β), 124.8 (C_i), 127.7 (C_p), 128.11 (C_m), 131.24 (C_o). — $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$ (438.3): ber. C 79.48, H 9.20, N 6.39; gef. C 78.72, H 9.43, N 6.66.

Analog werden *Bis*[(dimethylamino)-1-propinylboryl]-methan (**10a**) (Reinigung durch Destillation im Hochvakuum, Sdp. $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 0.48 g (2.4 mmol, 61%) und *Bis*[(dimethylamino)-phenylethynylboryl]methan (**10b**) (Reinigung durch Umlösen aus Pentan/Diethylether 1:1), Ausb. 3.09 g (9.5 mmol, 95%), Schmp. 59°C , aus *Bis*[chlor(dimethylamino)boryl]methan (**5a**) und Propin bzw. Phenylacetylen dargestellt.

10a: IR (Nujol/Hostafon): $\tilde{\nu} = 2187\text{ cm}^{-1}$. — MS (70 eV), m/z (%): 202 (2) [M^+], 187 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 133 (21) [$187 - (\text{CC}-\text{CH}_3) - \text{CH}_3$], 109 (50) [$133 - \text{CH}_3$], 94 (68) [$133 - (\text{CC}-\text{CH}_3)$], 44 (100). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 32.8$. — $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = -283$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.77$ (s, 2H), 1.88 (s, 6H, CCH_3), 2.82 (s, 6H, NCH_3), 2.91 (s, 6H, NCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -60°C): $\delta = 5.1$ ($\text{C}-\text{CH}_3$), 16.2 (CH_2), 40.8, 42.4 (NCH_3), 86.5 (C_α), 103.0 (C_β). — $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_2$ (201.9): ber. C 65.43, H 9.98, N 13.87; gef. C 59.45, H 9.79, N 13.26.

10b: IR (Nujol/Hostafon): $\tilde{\nu} = 2177\text{ cm}^{-1}$. — MS (70 eV), m/z (%): 326 (79) [M^+], 311 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 282 (15) [$\text{M}^+ - (\text{CC}-\text{Ph})$], 156 (57) [$(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{B}-\text{CC}-\text{Ph}$], 115 (100) [$\text{Ph}-\text{CC}-\text{CH}_2$]. — $^{11}\text{B-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 33.6$. — $^{14}\text{N-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -295$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.34$ (s, 2H), 2.87 (s, 6H), 2.95 (s, 6H), 6.96–7.01 (m, 6H, $H_{o,p}$), 7.47–7.50 (m, 4H, H_m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 16.8$ (CH_2), 39.6, 42.44 (NCH_3), 99.3 ($h_{1/2} = 200$ Hz, C_α), 106.3 (C_β), 124.9 (C_i), 128.2 (C_p), 128.5 (C_m), 131.9 (C_o). — $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2$ (326.1): ber. C 77.36, H 7.42, N 8.59; gef. C 76.78, H 7.61, N 8.41.

Röntgenstrukturanalyse von 10c: Kristalldaten: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$, $M_r = 438.3$ g/mol, $a = 26.147(9)$, $b = 5.950(3)$, $c = 20.980(5)$ Å, $\beta = 118.54(2)^\circ$, $V = 2867(2)$ Å³, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $d_r = 1.015$ Mg/m³, $\mu = 0.54$ cm⁻¹, $F(000) = 952$. — *Datensammlung*: Kristall $0.3 \times 0.1 \times 0.6$ mm, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator, 298 K, $2\Theta = 2-46^\circ$, Reflexbreite = 1° , Reflex: Untergrund = 0.5, Meßgeschwindigkeit = $2.1-29.3^\circ/\text{min}$, 2 Kontrollreflexe nach je 48 Messungen, 2300 gemessene Reflexe, davon 2001 unabhängig ($R_{\text{int}} = 1.85\%$) und 1136 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. — *Strukturlösung und Verfeinerung*: Direkte Methoden (Siemens SHELXTL Plus), volle Matrix, Kleinste-Fehlerquadrat-Methode, minimiert wird $\sigma(F_o - F_c)^2$. Nichtwasserstoff-Atome werden anisotrop beschrieben, alle H-Atome in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden, aber in berechneten Positionen (Reitermodell) in die Verfeinerung einbezogen. — 210 verfeinerte Parameter, Reflexe: Parameter = 5.4, $R = 0.073$, $R_w = 0.0897$ mit $w = \sigma^2(F) + 0.0018 F^2$, GOF 1.51, größte Restelektronendichte: 0.18 e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für technisch-wissenschaftliche Information GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57614, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[1] 219. Mitteilung: H. Nöth, K. Polborn, H. Stolpmann, M. Thomann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1995–2002, voranstehend.

^[2] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3834–3840.

^[3] D. S. Matteson, *Synthesis* **1975**, 147–158.

^[4] W. Siebert, U. Ender, R. Schütze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *43*, 996–997.

^[5] ^[5a] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 608. — ^[5b] G. Knörzer,

W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 15–18; W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 301–340.

^[6] B. Ederer, Dissertation, Universität München, **1991**.

^[7] N. Metzler, Diplomarbeit, Universität München, **1991**; N. Metzler, H. Nöth, M. Thomann, *Organometallics* **1993**, *12*, 2423–2425.

^[8] Eine drei- oder vierfache Methylierung von **1b** kann man auch bei einem Überschuss an Tetramethylstannan bei Raumtemperatur im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum erst nach etwa einem Tag feststellen ($\delta^{11}\text{B} = 84$). Die Umsetzung von **1b** mit SnMe_4 im Molverhältnis 1:1 in Substanz ergibt ebenfalls **2a**, allerdings dauert dann die Reaktion bei Raumtemperatur etwa 10 Tage.

^[9] P. A. McCusker, J. V. Marra, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1924–1928.

^[10] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 1–15.

^[11] H. Fisch, Dissertation, Universität Heidelberg, **1987**.

^[12] H. Nöth, T. Taeger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 281–288.

^[13] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR-Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, **1978**.

^[14] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542.

^[15] M. W. Rethke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6854–6857.

^[16] B. Wrackmeyer, *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* **1979**, *12*, 227–259.

^[17] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 139–140.

^[18] G. Zweifel, H. Arzoumanian, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2535–2538.

^[19] G. Zweifel, H. Azourmanian, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 291–295.

^[20] M. V. Garad, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 132–133.

^[21] R. Köster, J. Serwatowski, unveröffentlichte Ergebnisse 1982, zitiert nach R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**, Band 13/3a, S. 603.

^[22] H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3596–3607.

^[23] ^[23a] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1–20. — ^[23b] H. C. Brown, J. A. Sinclair, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 163–169.

^[24] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195–205.

^[25] ^[25a] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972. — ^[25b] A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1437–1439. — ^[25c] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853.

^[26] ^[26a] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, Band 13/3c, 405–408. — ^[26b] J. Bacon, R. J. Gillespie, J. W. Quaie, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3063–3069. — ^[26c] M. Suzuki, R. Kubo, *Mol. Phys.* **1963**, *7*, 201–209.

^[27] W. McFarlane, B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3831–3841.

^[28] Diese Abschätzung beruht auf einem Vergleich der $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten von Boranen H_3CBX_2 bzw. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{BX}$, wobei $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ der monomethyl-substituierten Borane stets deutlich größer ist als bei den dimethyl-substituierten:

$\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ ($J \leq 76$ Hz) bzw. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{B}-\text{OCH}_3$ ($J \leq 64$ Hz); $\text{H}_3\text{C}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($J \leq 59$ Hz) bzw. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($J \leq 54$ Hz); $\text{H}_3\text{C}-\text{BF}_2$ ($J \leq 95$ Hz) bzw. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{B}-\text{F}$ ($J \leq 70$ Hz). Da $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{B}-\text{Cl}$ zu ≤ 65 Hz bestimmt wurde, kann angenommen werden, daß die entsprechende Kopplungskonstante in $\text{H}_3\text{C}-\text{BCl}_2$ nicht unter 70 Hz liegt. (Daten s. Lit. ^[26a], das Zeichen \geq wurde in \leq korrigiert, da es sich offensichtlich um einen Irrtum (s. Text) handeln muß.)

^[29] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, Band 13/3c, S. 408.

^[30] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1150–1156.

^[31] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, Band 13/3c, S. 399–401.

^[32] U. Enders, Dissertation, Universität Heidelberg, **1984**.

^[33] B. Ederer, Diplomarbeit, Universität München, **1988**.