

1,2- und 1,1-Diborylalkene

1,2- and 1,1-Diborylalkenes

Walter Siebert*, Manfred Hildenbrand, Pia Hornbach, Gerhard Karger und Hans Pritzkow

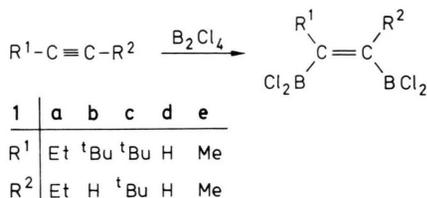
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **44b**, 1179–1186 (1989); eingegangen am 27. April 1989

cis-1,2-Bis(dichloroboryl)ethenes, 1,1-Bis(dichloroboryl)ethenes, Dialkylamino Derivatives, 1-Azonia-2-borata-5-borole Derivatives

Reactions of B_2Cl_4 with 3-hexyne, 2,2-dimethyl-3-butyne, and 2,2,5,5-tetramethyl-3-hexyne lead to the *cis*-bis(dichloroboryl)alkenes **1a–c**; with bis(trimethylsilyl)acetylene geminal diborylation and Me_3Si migration occurs to yield $(Me_3Si)_2C=C(BCl_2)_2$ (**2a**). On heating **2a** in benzene a Cl/Me exchange with formation of **2b** is observed. $Me_2C=C(BCl_2)_2$ (**4a**) is obtained from $Me_2C=C(SnMe_3)_2$ and BCl_3 . In **1a–c**, **e**, **2a**, and **4a** reaction of one Cl of each BCl_2 group with $Me_3Si-NMe_2$ or iPr_2NH leads to the corresponding bis(chloro-dialkylaminoboryl)ethenes **5c**, **f–i**, **5'a**, **b**, **e**, **2d**, **e**, and **4b**, **c**, of which **5'a**, **b**, **e** possess the 1-azonia-2-borata-5-borole structure via an intramolecular donor-acceptor $N \rightarrow B$ bond. 2,4-Bis(*t*-butyl)-1,3-bis(dimethylamino)-1,3-dihydro-1,3-diborete (**6c**) is cleaved with bromine to yield the *cis*-1,2-diborylethene derivative **5j**, as established by an X-ray structure analysis.

Diborylierte Alkene werden durch *cis*-Addition von Diboran(4)-Derivaten an Alkine erhalten [1–5]; sie wurden in jüngster Zeit als Vorstufen für ungesättigte Diboraheterocyclen verwendet [3–8]. Wir berichten hier über 1,2- und 1,1-Bis(dichloroboryl)alkene sowie über 1,2- und 1,1-Bis(dialkylamino-chloroboryl)alkene.



Ergebnisse

Darstellung und Eigenschaften

Durch Addition von B_2Cl_4 an 3-Hexin, 2,2-Dimethyl-3-butin und 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin entstehen die *cis*-Bis(dichloroboryl)alkene **1a–c**. Dazu wird das jeweilige Alkin auf B_2Cl_4 ($-196^\circ C$) kondensiert, die Edukte durchmischen sich beim Auftauen. Eine exotherme Umsetzung erfolgt in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 und R^2 bei unter-

schiedlichen Kühltemperaturen innerhalb von 1–2 h. $(Me_3C)_2C_2$ löst sich zwischen -60 und $-50^\circ C$ vollständig in B_2Cl_4 , ohne daß dabei eine merkliche Wärmetönung feststellbar ist. Kurzzeitiges Entfernen des Kühlbades startet die Diborylierung, wobei **1c** unter leichter Gelbbraunfärbung ausfällt. Durch Sublimation bei $80–85^\circ C/10^{-3}$ Torr wird **1c** in Form farbloser Kristalle erhalten, die unzersetzt bei $99–100^\circ C$ schmelzen und bei $20^\circ C$ mehrere Stunden aufbewahrt werden können. Im Gegensatz dazu zersetzen sich **1a** und **1b** teilweise unter BCl_3 -Entwicklung, sind jedoch bei $-78^\circ C$ längere Zeit haltbar.

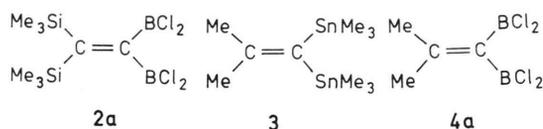
Zur Darstellung von **1e** [3] aus B_2Cl_4 und Me_2C_2 muß bei tieferen Temperaturen gearbeitet werden, um Polymerbildung zu unterdrücken; die Verbindung zersetzt sich selbst bei $-80^\circ C$ langsam unter Bildung von BCl_3 und Kondensationsprodukten. Bei Umsetzungen von B_2Cl_4 mit überschüssigem Me_2C_2 wurde Hexamethylbenzol erhalten [9]. **1e** wird destillativ isoliert, es enthält vermutlich 2,5-Bis(dichloroboryl)-3,4-dimethyl-2,4-hexadien, da nach Aminosubstitution von **1e** zu **5g** und dessen Enthaloxygenierung neben dem 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-dimethyl-1,3-dihydro-1,3-diboret $[(CMe)_2(B-NiPr)_2]$, **6g**] in geringer Menge 1-Diisopropylamino-2-diisopropylaminochlorboryl-2,3,4,5-tetramethyl-2,5-dihydroborol (**7g**) erhalten wird. Die unerwartete Bildung des 2,5-Dihydroborol-Systems legt eine C–C-Verknüpfung bei der Reaktion von B_2Cl_4 mit Butin-2 nahe. 2,5-Dihydroborole

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert.

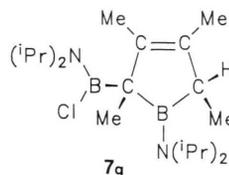
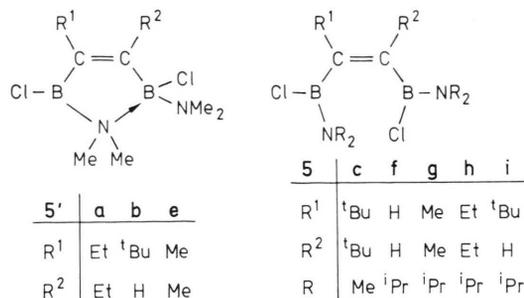
sind ausführlich untersucht worden [10]; die Konstitution von **7g** konnte spektroskopisch ermittelt und durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) [11] bestätigt werden. Der Ring liegt in envelope-Form vor, wobei die Aminoborylgruppe leicht aus der Ebene der vier Ringkohlenstoffatome heraussteht. Die schlechte Kristallqualität ergab nur eine relativ ungenaue Struktur, die eine Diskussion der Bindungsabstände nicht zuläßt.

Die Synthese des bekannten **1d** konnte wesentlich vereinfacht werden. Beim Überleiten von Ethin über B_2Cl_4 bei 0–10 °C erfolgt innerhalb 30 min die nahezu quantitative Umsetzung zu **1d**. Die beschriebenen langen Reaktionszeiten [1] sind nicht notwendig. Die Verbindungen **1** sind sehr hydrolyse- und luftempfindlich, sie lösen sich gut in C_6H_6 , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und CS_2 , weniger gut in Petrolether.

Analog zu der von Berndt *et al.* [5, 7] gefundenen geminalen Diborylierung von Trimethylsilylacetylenen mit $(Me_3CBCl_2)_2$ erhalten wir aus B_2Cl_4 und $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$ farbloses 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dichlorboryl)ethen **2a**, das bei 90 °C unter Gelbfärbung schmilzt und unzersetzt bei 75 °C/ 10^{-3} Torr sublimiert. Es ist thermisch labiler als **1c**, jedoch deutlich beständiger als **1a** und **1b**. **2a** ist ebenfalls luft- und hydrolyseempfindlich und zeigt ähnliche Löslichkeiten wie **1a–e**.

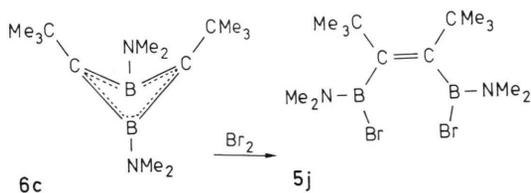


B_2Cl_4 reagiert mit dem nur zum Teil gelösten $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$ bereits bei –70 °C; die niedrige Reaktionstemperatur deutet darauf hin, daß bei der Addition von B_2Cl_4 keine sterische Hinderung durch die voluminösen Trimethylsilylgruppen besteht. Farbloses **2a** bildet mit C_6H_6 , $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 schwach gelbe Lösungen, aus denen nach Abziehen des Lösungsmittels wieder farbloses kristallines **2a** erhalten wird, das keine 1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare Veränderung erfahren hat. In Lösung tritt nach mehrtägigem Aufbewahren bei 20 °C eine deutliche Veränderung der 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren ein, die auf einen Methyl/Chloraustausch zwischen den Me_3Si - und Cl_2B -Gruppen hinweist. Das sehr luft- und hydrolyseempfindliche **4a** wird aus **3** [12] und BCl_3 erhalten.



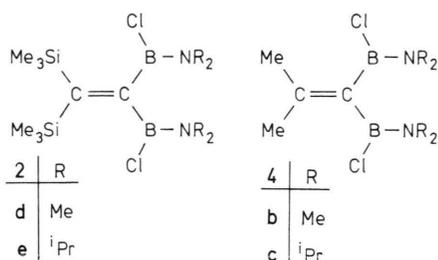
Substitutionsreaktionen

Durch Umsetzung der Bis(dichlorboryl)alkene **1** mit Dialkylaminen bzw. mit Dialkylaminosilanen erfolgt partielle Substitution der Chloratome zu Bis(dialkylaminochlorboryl)alkenen unterschiedlicher Struktur. Aus **1a**, **1b** und **1e** entstehen nach Zugabe von zwei Äquivalenten $Me_2N-SiMe_3$ die 1-Azonia-2-borata-5-borol-Derivate **5'a**, **b**, **e**, die intramolekular über eine $B-N \rightarrow B$ -Donor-Akzeptorbindung verbrückt sind.

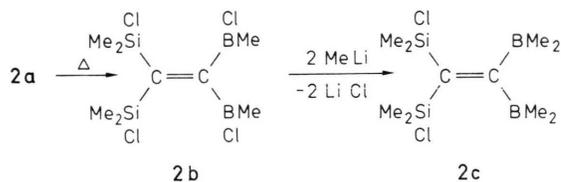


Dagegen liegen die Reaktionsprodukte **5c**, **f–i** sowie **5j** infolge sterisch wirksamer Substituenten als *cis*-Bis(dialkylaminochlorboryl)alkene vor. Das aus **5c** und Na,K-Legierung gebildete, gefaltete 1,3-Dihydro-1,3-diboret **6c** [6] wird durch die äquimolare Menge Brom unter Knüpfung der $C=C$ -Doppelbindung und Spaltung von $B-C$ -Bindungen in das *cis*-1,2-Diborylalken **5j** überführt. Die Konstitution **5j** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

In den aus **2a** bzw. **4a** und $Me_2N-SiMe_3$ bzw. $HN(CHMe_2)_2$ erhaltenen geminalen Bis(dialkylaminochlorboryl)alkenen **2d**, **e** bzw. **4b**, **c** treten keine intramolekularen $B-N \rightarrow B$ -Brücken auf.



Die partiell aminierten Verbindungen sind im Vergleich zu den Bis(dichlorboryl)alken-Vorstufen thermisch deutlich stabiler und erwartungsgemäß weniger luft- und hydrolyseempfindlich. In Benzol isomerisiert **2a** nach zehn Stunden Erhitzen am Rückfluß quantitativ zu **2b**. Mit etherischer MeLi-Lösung entsteht daraus 2,2-Bis(chlordimethylsilyl)-1,1-bis(dimethylboryl)ethen **2c**.



Spektren

1,2-Diborylalkene: Die Konstitutionen der Verbindungen **1a–e** sowie **5c, f–j** und **5'a, b, e** ergeben sich aus den ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten. Die 1,2-Stellung der Borylgruppen folgt aus dem ausschließlichen Auftreten von verbreiterten ^{13}C -Signalen, was für an Bor gebundene C-Atome charakteristisch ist. Während bei **1b** die beiden olefinischen C-Atome aufgrund der unterschiedlichen Substituenten inäquivalent sind, wird in den übrigen diborylierten Alkenen nur jeweils ein verbreitertes ^{13}C -Signal für die sp^2 -C-Atome beobachtet. Die *cis*-Stellung der Borylgruppen in **1a, b, e** ermöglicht nach Dimethylamino-Substitution die Azonia-borata-diborol-Struktur von **5'a, b, e**, die aus den NMR-Spektren abgeleitet wird.

Beim Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der olefinischen C-Atome von **1a–c** mit entsprechenden Werten der partiell aminierten Verbindungen **5c, f–i** fällt auf, daß durch eine Veränderung der Lewis-Acidität am Bor nur eine geringfügige Änderung von $\delta^{13}\text{C}$ der olefinischen C-Atome erfolgt.

Die ^{11}B -chemische Verschiebung der *cis*-Diborylalkene **1a–c** liegt im erwarteten Bereich bekannter Verbindungen [13b].

1,1-Diborylalkene: Während bei 20 °C im Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome bei den Verbindungen **2** und **4** nur ein scharfes Signal beobachtbar ist, tritt bei –30 °C (bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxation) ein zusätzliches, verbreitertes Signal auf, wodurch die 1,1-diborylierte Struktur belegt wird. Die relative Lage der Signale der diborylierten und disilylierten C-Atome stimmt mit vergleichbaren Verbindungen von Berndt *et al.* [3] überein. Für $\delta^{11}\text{B}$ von **2a** wird im Vergleich zu den 1,2-Diborylalkenen **1a–e** eine um 3–7 ppm stärkere Abschirmung der Boratome beobachtet, während bei den partiell aminierten Verbindungen die Unterschiede der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte deutlich geringer sind.

1-Azonia-2-borata-5-borol-Derivate: Die Konstitution der Verbindungen **5'a, b, e** folgt aus den ^1H - und

Tab. I. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten^a von **5'a, b, e**.

	5'a	5'b	5'e
Me_2N	2,66 (s, 6)	2,76 (s, 6)	2,76 (s, 6)
$\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{B}$	2,81 (s, 3) 2,84 (s, 3)	2,93 (s, 3) 2,95 (s, 3)	2,93 (s, 3) 2,98 (s, 3)
R^1	0,89 (t, 3) 2,2 (m, 2)	1,23 (s, 9)	1,81 (s, 3)
R^2	0,96 (t, 3) 2,2 (m, 2)	5,9 (s, br., 1)	1,90 (s, 3)
^{11}B	10,3 36,2	10,7 36,1	10,6 36,1

^a Jeweils in CDCl_3 .

Tab. II. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten^a von **5f–i**.

	5f	5g	5h	5i
R^1, R^2	6,62 (s, 2)	1,70 (s, 6)	1,03 (t, 6) 1,27 (q, 4)	1,18 (s, 9) 6,23 (s, 1)
NCH	3,81 (m, 4)	3,34, 3,40 (2 sept., 2)	3,40, 4,03 (2 sept., 2)	3,7 (m, 4)
NCCH_3	1,18 (d, 12) 1,29 (d, 12)	1,12 (d, 12) 1,39 (d, 12)	1,16 (d, 12) 1,44 (d, 12)	1,06(3) 1,20(3) 1,19(6) 1,28(6) 1,42(3) 1,47(3)
^{11}B	35,2	34,2	35,8	36,6

^a Jeweils in CDCl_3 .

^{11}B -NMR-Spektren. Im ^{11}B -NMR werden zwei Signale gleicher Intensität im Bereich drei- und vierfach koordinierter Boratome beobachtet. Die Zuordnung der ^{11}B -NMR-Signale stimmt mit Ergebnissen von ^{11}B -NMR-Untersuchungen an Monomer-Dimer-Gleichgewichten bei Aminoboranen von Nöth *et al.* [13] überein.

In den ^1H -NMR-Spektren von **5'a**, **b**, **e** werden für die NMe_2 -Protonen drei Singulets im Verhältnis 1:1:2 gefunden. Die Protonen der NMe_2 -Substituenten an vierfach koordinierten Boratom sind wegen der freien Drehbarkeit der NMe_2 -Gruppe um die B–N-Bindung äquivalent. Dagegen sind die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom im Fünfring inäquivalent, weil die Moleküle kein Symmetrieelement besitzen. Aus dem gleichen Grund sind die C_2H_5 -Gruppen an den olefinischen C-Atomen von **5'a** inäquivalent. Da im ^1H -NMR-Spektrum von **5'b** nur ein Signal für die *tert*-Butylprotonen beobachtet wird, liegt dort offenbar nur eins der zwei möglichen Isomeren vor. Aus sterischen Gründen ist vermutlich das dreifach koordinierte B-Atom der *tert*-Butylgruppe benachbart.

Röntgenstrukturanalyse von **5j**

5j liegt im Kristall in der *cis*-Form vor. Sowohl die Ethenkohlenstoffatome C1 und C8 als auch die Bor- und Stickstoffatome sind planar koordiniert, bilden aber kein durchgehendes π -System.

Tab. III. Atomparameter für **5j**.

Atom	x	y	z	\bar{u}
Br1	0,68687(9)	0,42692(6)	0,16942(3)	0,076
Br2	0,24280(12)	0,48252(6)	0,08764(3)	0,084
N1	0,0454(7)	0,4502(4)	0,18961(18)	0,047
N2	-0,1112(9)	0,4462(4)	0,06792(18)	0,058
B1	-0,0631(10)	0,3959(6)	0,1684(3)	0,044
B2	0,0352(11)	0,4123(5)	0,0868(3)	0,044
C1	-0,0077(8)	0,3167(4)	0,1459(2)	0,039
C2	0,0021(11)	0,5282(5)	0,2092(3)	0,081
C3	0,2282(9)	0,4305(5)	0,1947(2)	0,068
C4	-0,0340(11)	0,2407(5)	0,1751(2)	0,063
C5	-0,2017(12)	0,1976(6)	0,1630(3)	0,109
C6	0,1162(13)	0,1812(5)	0,1761(3)	0,094
C7	-0,0529(12)	0,2692(5)	0,2228(2)	0,095
C8	0,0471(8)	0,3253(4)	0,10481(19)	0,034
C9	-0,2655(11)	0,3979(6)	0,0596(3)	0,091
C10	-0,1316(13)	0,5297(5)	0,0528(3)	0,108
C11	0,1245(9)	0,2637(5)	0,0723(2)	0,050
C12	0,0189(11)	0,1849(5)	0,0674(3)	0,084
C13	0,3125(9)	0,2465(5)	0,0851(3)	0,084
C14	0,1289(12)	0,3013(5)	0,0269(2)	0,085

Das Ethengerüst ($\text{C}_4\text{B}_1\text{C}_1=\text{C}_8\text{B}_2\text{C}_{11}$) ist nahezu planar und nur geringfügig ($5,1^\circ$) um die C=C-Bindung verdreht. Die Ebenen durch die Boratome und ihre Substituenten (B1, C1, N1, Br1 und B2, C8, N2, Br2) stehen nahezu senkrecht (83°) zur Ebene durch das Ethengerüst und verhindern eine π -Wechselwirkung. Der B–C-Abstand ist länger als im 1,3-Dihydro-1,3-diboret **6c** [6]. Der kurze B–N-Abstand und die geringe Verdrillung ($5,1$ bzw. $6,8^\circ$) zwischen den Ebenen C_2NB und NBBrC zeigt eine starke B=N-Wechselwirkung an.

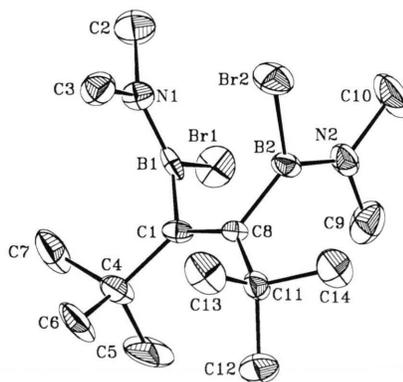


Abb. 1. Molekülstruktur von **5j**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (gemittelt). B–Br 1,992(8), C1–C8 1,354(9), B–C 1,544(11), B–N 1,395(11), B–C=C 115,0(6), B–C–C 112,9(5), C=C–C 132,0(6), Br–B–C 119,5(5), Br–B–N 114,8(5), N–B–C 125,7(6).

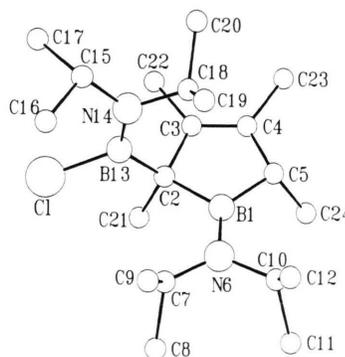


Abb. 2. Molekülstruktur von **7g**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (gemittelt). B1–C2 1,62(2), B1–C5 1,59(2), B1–N6 1,39(2), C2–C3 1,52(2), C3–C4 1,29(2), C4–C5 1,49(2), C2–B13 1,61(2), C2–B1–C5 107(1), B1–C2–C3 100(1), C2–C3–C4 116(1), C3–C4–C5 115(1), C4–C5–B1 102(1).

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in entsprechend getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Addition von B_2Cl_4 an Alkine erfolgte in einer Stock- bzw. HV-Apparatur, als Reaktionsgefäße wurden Schlenckrohre mit Teflonventilen verwendet. NMR: Bruker FX-90Q, Varian EM 360, Bruker AC 200; MS: MAT-CH7.

Darstellung der *cis*-Bis(dichlorboryl)alkene **1a–e**

3,4-*cis*-Bis(dichlorboryl)-3-hexen (**1a**)

Auf vorgelegtes B_2Cl_4 (4,0 g, 25 mmol) wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ entgastes 3-Hexin (2,1 g, 26 mmol) kondensiert. Ab $-70\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt das Reaktionsgemisch sich zu färben. Nach 1 h bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ wird noch 20 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, danach bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ alles Flüchtige im Hochvakuum in eine Falle abgezogen und der Rückstand bei $56\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ destilliert. Ausbeute: 4,6 g (19 mmol, 78%) **1a**. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,83$ (t, 6), 2,08 (q, 4). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 52,3$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 160$ (br., C=C), 24,20 (CH_2), 13,91 (CH_3).

1,2-*cis*-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (**1b**)

Durchführung analog zu **1a**. Kühlbadtemperatur 1 h bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Aus B_2Cl_4 (3,2 g, 20 mmol) und *tert*-Butylacetylen (1,7 g, 21 mmol) werden 3,1 g (12,8 mmol, 68%) **1b** bei $37\text{ }^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-2}\text{ Torr}$ destilliert. $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1,26$ (s, 9), 6,31 (s, 1). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 53,1$, 59,2 (s).

2,2,5,5-Tetramethyl-*cis*-bis(dichlorboryl)-3-hexen (**1c**)

Di-*tert*-butylacetylen (2,76 g, 20 mmol) wird im Hochvakuum bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ auf B_2Cl_4 (3,24 g, 20 mmol) sublimiert. Das Reaktionsgefäß wird 15 min bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$, danach 1,5 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ belassen. Die feste Reaktionsmischung verflüssigt sich, durch kurzes Entfernen des $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -Kühlbades wird die exotherme Reaktion gestartet, in deren Verlauf sich ein kristalliner Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch wird noch 20 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und 15 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ belassen. Danach werden BCl_3 und nicht umgesetztes Di-*tert*-butylacetylen im Hochvakuum in eine Falle abgezogen und **1c** bei $80\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ sublimiert. Ausbeute: 5,2 g (16,6 mmol, 83%) **1c**, Schmp. $99\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1,20$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 32,30$ (CH_3), 36,32 (CMe_3), 155 (br., C=C). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 56,8$.

cis-Bis(dichlorboryl)ethen (**1d**)

B_2Cl_4 (4,86 g, 30 mmol) wird in ein Reaktionsgefäß einkondensiert und anschließend in einem Kühlbad ($0\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$) temperiert. Unter Rühren wird gereinigtes C_2H_2 (zur Abtrennung von mitgerissem Aceton über Aktivkohle und P_2O_5 gereinigt) chargenweise in Mengen von *ca.* 0,25 l so lange auf das B_2Cl_4 geleitet, bis im Reaktionsgefäß kein Unterdruck mehr entsteht. Danach leitet man C_2H_2 bis zum vollständigen Abklingen der exothermen Reaktion über das Reaktionsgemisch und destilliert bei $34\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$ das schwach grün gefärbte Rohprodukt. Ausbeute: 5,13 g (91%, bezogen auf B_2Cl_4) **1d**. $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 6,73$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 149$ (br.).

cis-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**1e**) [3]

Butin-2 (0,11 g, 20 mmol) wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ auf B_2Cl_4 (3,2 g, 20 mmol) kondensiert. Bereits beim allmählichen Auftauen im Kühlbad ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) erfolgte häufig eine heftige Reaktion, die teilweise zur Zersetzung führte. Umsetzungen in 20 ml Pentan verlaufen kontrolliert. Nach Abziehen von Pentan wird **1e** im Vak. umkondensiert; es verbleibt ein viskoses, nicht identifiziertes Produktgemisch, das bis $75\text{ }^\circ\text{C}/0,05\text{ Torr}$ größtenteils destilliert. Rohausbeute an **1e**: max. 55% (68% [3]). $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1,94$. – $^{11}\text{B-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 51,8$.

1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dichlorboryl)ethen (**2a**)

3,4 g (20 mmol) $(Me_3Si)_2C_2$ und 3,2 g (20 mmol) B_2Cl_4 werden wie für **1c** bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (1,5 h), dann bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 h) umgesetzt. 5,1 g (15 mmol, 75%) **2a** werden durch Sublimation bei $70\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ isoliert (Schmp. $97\text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 0,2$ (s). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 58,2$. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 2,14$ ($SiCH_3$), 177,36 ($C(SiMe_3)_2$), CB_2 nicht beobachtet.

1,1-Bis(chlordimethylsilyl)-2,2-bis(chlormethylboryl)ethen (**2b**)

3,32 g (10 mmol) **2a** werden in 30 ml C_6H_6 10 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von C_6H_6 wird **2b** (quantitativ) bei $80\text{ }^\circ\text{C}/0,01\text{ Torr}$ sublimiert (Schmp. $112\text{ }^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 0,62$ (s, 12, $SiMe_2$), 1,19 (s, 6, BMe). – $^{11}\text{B-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 69,7$.

1,1-Bis(chlordimethylsilyl)-2,2-bis(dimethylboryl)ethen (**2c**)

Zu 2,0 g (6 mmol) **2b** in 30 ml PE ($40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$) werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0,27 g (12 mmol) MeLi in Et_2O

addiert. Nach 1 h Rühren bei 20 °C wird PE/Et₂O abgezogen und **2c** (1,17 g, 4 mmol, 67%) bei 80–100 °C/0,01 Torr sublimiert (Schmp. 103 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,55 (s, 12, SiMe₂), 0,89 (s, 12, BMe₂). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 82,1. – MS (EI): *m/z* (%) = 292 (M⁺, 0,4), 277 ([M–Me]⁺, 1,8), 216 ([M–Me₂BCl]⁺, 100), 140 ([M⁺–2Me₂BCl]⁺, 60), 108 (Me₃SiCl⁺, 13), 73 (Me₃Si⁺, 64).

1,1-Dimethyl-2,2-bis(dichlorboryl)ethen (**4a**)

Zu 8,56 g (22,4 mmol) **3** [12] in 30 ml PE (40–60 °C) werden bei –78 °C 5,3 g (45 mmol) BCl₃ kondensiert, wobei Me₃SnCl ausfällt. Man läßt auftauen, rührt 1 h bei 20 °C, lagert die orangefarbene Lösung 15 h bei –78 °C und hebt vom ausgefallenen Me₃SnCl ab. Der Rückstand wird erneut mit PE versetzt, Me₃SnCl ausgefroren und die Lösung abgehebert. Die vereinigten PE-Lösungen werden im Vakuum (ca. 50 Torr) eingengt und **4a** (3,7 g, 17,2 mmol, 76%) bei 28 °C/0,01 Torr destilliert. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,66 (s). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 55,2. – ¹³C-NMR (d⁸-Toluol, –48 °C): δ = 174,4 (CB₂), 169,1 (CMe₂), 28,0 (CH₃).

1,1-Dimethyl-2,5-dichlor-2-dimethylamino-3,4-diethyl-1-azonia-2-borata-2,5-dihydro-5-borol (**5'a**)

Zu 3,7 g (15 mmol) **1a** in 15 ml C₆H₆ werden 3,35 g (30 mmol) Me₃SiNMe₂ in 10 ml C₆H₆ unter Rühren getropft. Nach Erhitzen der Reaktionslösung (1 h, 80 °C) werden C₆H₆ und Me₃SiCl i. Vak. abgezogen und **5'a** bei 55–60 °C/0,01 Torr destilliert: 1,88 g (48%), Schmp. 34–36 °C (aus CH₂Cl₂, –78 °C).

1,1-Dimethyl-2,5-dichlor-2-dimethylamino-4-*t*-butyl-1-azonia-2-borata-2,5-dihydro-5-diborol (**5'b**)

Analog **5'a** werden aus 2,7 g (11 mmol) **1b** und 2,6 g (22,5 mmol) Me₃SiNMe₂ bei 60–65 °C/0,005 Torr 1,51 g (53%) **5'b** erhalten. Schmp. 63 °C (aus CH₂Cl₂). MS-EI: *m/z* (%) = 262 (M⁺, 11,4), 227 ([M–Cl]⁺, 11,4), 218 ([M–NMe₂]⁺, 13,2), 137 (Me₃CC₂HBNMe₂⁺, 100), 122 (Me₃CC₂HBNMe⁺, 70,2), 90 (CIBNMe₂⁺, 58), 57 (C₄H₉⁺, 49,6), 36 (HCl⁺, 31,1).

1,1,3,4-Tetramethyl-2,5-dichlor-1-azonia-2-borata-2,5-dihydro-5-diborol (**5'e**)

Analog **5'a** werden aus 2,8 g (13 mmol) **1e** und 3,1 g (26,5 mmol) Me₃SiNMe₂ bei 60–70 °C/0,01 Torr 1,4 g (41%) **5'e** erhalten. Schmp. 55–57 °C (aus CH₂Cl₂).

2,2,5,5-Tetramethyl-*cis*-3,4-bis(dimethylaminochlorboryl)-3-hexen (**5c**)

Analog **5'a** werden aus 5,2 g (16,6 mmol) **1c** und 3,9 g (33,2 mmol) Me₃SiNMe₂ 3,7 g (70%) **5c** bei 80 °C/10^{–3} Torr erhalten. Schmp. 124–126 °C (aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,28 (s, 18), 2,73 (s, 6), 2,78 (s, 6). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 34,8. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 32,41 (CCH₃), 35,92 (CMe₃), 38,26 (NCH₃), 42,01 (NCH₃), 153 (br., CB). – MS-EI: *m/z* (%) = 318 (M⁺, 6,5), 263 ([M–BNMe₂]⁺, 15,7), 261 ([M–C₄H₉]⁺, 15,8), 216 ([M–C₄H₉–HNMe₂]⁺, 12,0), 136 (C₄H₉C₂BNMe₂⁺, 25,0), 90 (CIBNMe₂⁺, 65,2), 57 (C₄H₇⁺, 100).

cis-1,2-Bis(diisopropylaminochlorboryl)ethen (**5f**)

Zu 2,82 g (15 mmol) **1a** in 30 ml Hexan werden 6,06 g (60 mmol) *i*-Pr₂NH in 20 ml Hexan unter Rühren getropft. Anschließend wird 2 h am Rückfluß erhitzt, das ausgefallene *i*-Pr₂NH₂Cl abgefrittet und gewaschen. Hexan wird abgezogen und bei 80 bis 85 °C/10^{–3} Torr 3,48 g (73%) **1f** destilliert. Schmp. 49–59 °C (aus CH₂Cl₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22,17, 22,27 (CCH₃), 46,95, 48,96 (NCH), 142,9 (CB). – MS-EI: *m/z* (%) = 318 (M⁺, 4,4), 303 ([M–CH₃]⁺, 43,9), 218 ([M–N(C₃H₇)₂]⁺, 34,4), 160 ([M–N(C₃H₇)₂–C₃H₇–CH₃]⁺, 9,4), 100 (N(C₃H₇)₂⁺, 8,0), 86 (NC₃H₇C₂H₅⁺, 44,7), 58 (C₃H₇NH⁺, 11,5), 44 (C₃H₈⁺, 98,5), 43 (C₃H₇⁺, 100), 36 (HCl⁺, 38,1).

cis-2,3-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-2-buten (**5g**)

Analog **5f** werden aus 3,5 g (10,1 mmol) **1e** in Benzol und 4,1 g (40,4 mmol) *i*-Pr₂NH 2,2 g (63%) **5g** bei 75–80 °C/10^{–3} Torr sublimiert. Schmp. 94 °C (aus CH₂Cl₂).

cis-3,4-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-3-hexen (**5h**)

Analog **5f** werden aus 1,2 g (5 mmol) **1a** in Benzol und 2,5 g (25 mmol) *i*-Pr₂NH 1,2 g (64%) **5h** bei 75–80 °C/10^{–3} Torr erhalten.

cis-1,2-Bis(diisopropylaminochlorboryl)-2,2-dimethyl-1-buten (**5i**)

Analog **5f** werden aus 1,5 g (6,1 mmol) **1b** in Benzol und 2,5 g (25 mmol) *i*-Pr₂NH 1,6 g (69%) **5i** bei 75–80 °C/5·10^{–3} Torr destilliert. Schmp. 65 °C (aus Pentan). MS-EI: *m/z* (%) = 374 (M⁺, 12,1), 359 ([M–CH₃]⁺, 16,6), 317 ([M–C₄H₉]⁺, 36,1), 274 ([M–N(C₃H₇)₂]⁺, 12,2), 146 (CIBN(C₃H₇)₂⁺, 11,4), 132 (C₄H₃BCl₂⁺, 14,5), 100 (N(C₃H₇)₂⁺, 12,3), 86

([C₂H₅NC₃H₇]⁺, 15,1), 57 (C₄H₉⁺, 25,8), 43 (C₃H₇⁺, 100).

2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(dimethylaminobromoboryl)-3-hexen (**5j**)

Zu 1,5 g (6,05 mmol) **6c** [6] in 10 ml CHCl₃ werden bei -20 °C 0,96 g (6 mmol) Br₂ in 10 ml CHCl₃ getropft, wobei sofort Entfärbung auftritt. Nach 30 min wird bei 20 °C CHCl₃ abgezogen, der Rückstand bei 75–80 °C/10⁻³ Torr sublimiert und zweimal aus CH₂Cl₂ bei -78 °C kristallisiert: 0,8 g (32%) **5j**, Schmp. 146 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,31 (s, 18), 2,76 (s, 6), 2,85 (s, 6). - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 33,7. - MS-EI: *m/z* (%) = 408 (M⁺, 2), 354 ([M-BNCH₃CH₃]⁺, 13), 297 ([354 -C₄H₉]⁺, 20), 273 ([354 -Br]⁺, 25), 138 (Me₃C₄Me₃⁺, 77), 80 (HBr⁺, 7), 70 (26), 57 (C₄H₉⁺, 71), 44 (NMe₂⁺, 100).

1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dimethylaminochlorboryl)ethen (**2d**)

Analog **5c** werden aus 2,3 g (7,0 mmol) **2a** in Benzol und 1,7 g (14,5 mmol) Me₃SiNMe₂ 1,8 g (73%) **2d** bei 80 °C/10⁻³ Torr erhalten, Schmp. 50–52 °C (gelbl. Kristalle, aus Pentan). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,13 (s, 18), 2,81 (s, 6), 2,83 (s, 6). - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 35,1.

1,1-Dimethyl-2,2-bis(dimethylaminochlorboryl)ethen (**4b**)

Analog **5'a** werden aus 1,26 g (6,3 mmol) **4a** in 20 ml PE (40–60 °C) und 1,47 g (12,6 mmol) Me₃SiNMe₂ 0,96 g (65%) **4b** bei 40 °C/10⁻³ Torr erhalten, Schmp. 28–30 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,68 (s, 6, Me₂C), 2,80 (s, 6, NMe), 2,87 (s, 6, NMe). - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 36,3. - MS-EI: *m/z* (%) = 234 (M⁺, 18,6), 219 ([M-CH₃]⁺, 8,9), 189 ([M-HNMe₂]⁺, 12,8), 91 (ClBNMe₂⁺, 37,4).

C₈H₁₈B₂Cl₂N₂ (234,8)

Ber. C 40,95 H 7,72 N 11,93,

Gef. C 41,24 H 7,70 N 12,02.

1,1-Dimethyl-2,2-bis(diisopropylaminochlorboryl)ethen (**4c**)

Zu 2,5 g (11,5 mmol) **4a** in 100 ml Toluol werden 4,6 g (46,0 mmol) *i*-Pr₂NH zugetropft. Danach wird 3 h bei 100 °C gerührt, *i*-Pr₂NH₂Cl filtriert und **4c** bei 120 °C/0,01 Torr destilliert: 3,26 g (82%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,08 [d, 12, HCMe₂, ³J(HH) = 6,9 Hz], 1,39 [d, 12, HCMe₂, ³J(HH) = 6,6 Hz], 1,73 (s, 6, Me₂C), 3,35 [sept, 2, ³J(HH) = 6,9 Hz], 4,25 [sept, 2, ³J(HH) = 6,6 Hz]. - MS-EI: *m/z* (%) = 346 (M⁺, 10,9), 331 ([M-CH₃]⁺, 31,1), 277

([M-C₃H₈-Cl]⁺, 30,1), 246 ([M-NiPr₂]⁺, 14,5), 146 ([M-2NiPr₂]⁺, 10,3), 100 (NiPr₂⁺, 17,7), 43 (C₃H₇⁺, 100).

C₁₆H₃₄B₂Cl₂N₂ (346,9)

Ber. C 55,54 N 9,88 N 8,07,

Gef. C 55,71 H 10,08 N 8,04.

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-dimethyl-1,3-dihydro-1,3-diboret (**6g**) und 1-Diisopropylamino-2-diisopropylaminochlorboryl-2,3,4,5-tetramethyl-2,5-dihydroborol (**7g**)

3,1 g (8,9 mmol) **5g** und 0,81 g (21,6 mval) NaK₈ werden in 25 ml C₆H₆ 4 h am Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene NaCl/KCl wird abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem viskosen Rückstand wird bis 40 °C/10⁻³ Torr **6g** (1,2 g, 48%) langsam destilliert, Schmp. 47 °C (aus Et₂O, -20 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,13 (d, 12), 1,17 (d, 12), 1,45 (s, 6), 3,32 [sept, 4, ³J(HH) = 6,6 Hz]. - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 31,1. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23,38 (C_{CH₃}), 23,95 (NC_{CH₃}), 50,61 (NCH), 59 (br., CB₂). - MS-EI: *m/z* (%) = 276 (M⁺, 100), 261 ([M-CH₃]⁺, 16), 233 ([M-C₃H₇]⁺, 71,9), 191 ([M-C₃H₇-C₃H₆]⁺, 16,5), 176 ([M-N(C₃H₇)₂]⁺, 9,2), 149 ([M-C₃H₇-C₃H₇-C₃H₈]⁺, 21), 126 (MeBN(C₃H₇)₂⁺, 91,7), 92 (C₃H₆B₂N₂⁺, 23,5), 43 (C₃H₇⁺, 87,7).

Erhitzen des zähen Rückstandes auf 80 °C/10⁻³ Torr liefert ein Produktgemisch, das durch Umkristallisieren (CH₂Cl₂, -20 °C) farbloses **7g** (0,2 g, Schmp. 77–79 °C) ergibt. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1,61, 1,56 (s, je 3, Me an C3/C4), 3,25 (sept, 2), 1,07 (d, 3, C5), 1,38, 1,37, 1,07, 1,06 (d, je 3, CH₃ von (Me₂CH)₂N-B1), 3,71 (sept, 1, HCN), 3,60 (sept, 1, HCN), 1,19 (d, 3), 1,21 (d, 3), 1,29 (d, 6); HC5 nicht gefunden. - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 42,8 (BCIN), 50,9 (B1). - MS-EI: *m/z* (%) = 366 (M⁺, 17,5), 351 ([M-CH₃]⁺, 27,2), 323 ([M-C₃H₇]⁺, 10,5), 265 ([M-HN(C₃H₇)₂]⁺, 79,7), 250 ([M-HN(C₃H₇)₂-CH₃]⁺, 37,1), 220 ([M-BCIN(C₃H₇)₂]⁺, 30,5), 204 ([M-HBCIN(C₃H₇)₂-CH₃]⁺, 13,2), 192 ([220 -C₂H₄]⁺, 22,4), 146 (BCIN(C₃H₇)₂⁺, 48,6), 126 (BMeN(C₃H₇)₂⁺, 40,4), 82 (BN(CHC₃H₇)⁺, 67,4), 68 (BNC₃H₇⁺, 41,4), 43 (C₃H₇⁺, 100).

Röntgenstrukturanalyse von **5j** [15]

Kristalldaten: C₁₄H₃₀B₂Br₂N₂, M = 407,85, Raumgruppe *Pbca*, *a* = 7,739(1), *b* = 16,514(2), *c* = 31,095(4) Å, V = 3974 Å³, Z = 8, d_{calc} = 1,37 g cm⁻³.

Intensitätsmessung: Stoe-Zweikreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator,

ω -scan, $\theta_{\max} = 25^\circ$, hkl : 7, 19, 36, 3358 gemessene Reflexe, 1572 beobachtet ($I \geq 2\sigma_I$). Absorptionskorrektur ($\mu = 40,3 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße: $0,9 \cdot 0,4 \cdot 0,6 \text{ mm}$); Strukturbestimmung [16]: Lösung mit Pattersonmethoden. Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen jeweils mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die Methylwasserstoffatome der Amino- bzw.

t-Butylgruppen, 221 Variable, $R = 0,057$, $R_w = 0,041$ ($w = 1/\sigma_F^2$), Restelektronendichte $0,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In Tab. III sind die Atomparameter zusammengefaßt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- [1] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry und H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6368 (1959).
- [2] R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4216 (1967).
- [3] W. Haubold und A. Gemmler, *Chem. Ber.* **113**, 3352 (1980).
- [4] H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.* **95**, 895 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 877 (1983).
- [5] H. Klusik, Ch. Pues und A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1042 (1984).
- [6] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, *Angew. Chem.* **96**, 371 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 371 (1984).
- [7] R. Wehrmann, Ch. Pues, H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.* **96**, 372 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 372 (1984).
- [8] W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **59**, 947 (1987).
- [9] H. K. Saha, L. J. Glicenstein und G. Urry, *J. Organomet. Chem.* **8**, 37 (1967).
- [10] a) H. O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **112**, 2884 (1979);
b) G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst und D. Sönnen, *Chem. Ber.* **119**, 420 (1986) und zit. Literatur.
- [11] Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{ClN}_2$, **7g** $M = 366,6$, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 15,404(10)$, $b = 8,750(10)$, $c = 17,364(12) \text{ \AA}$, $\beta = 96,52(5)^\circ$, $V = 2324 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; 1226 Reflexe ($I > 2\sigma_I$), Zweikreisdiffraktometer (MoK α -Strahlung, ω -scan), Cl anisotrop, B, C, N isotrop, CH_3 als starre Gruppen, restliche H-Atome in berechneten Lagen, 145 Parameter. $R = 0,126$, $R_w = 0,124$, Restelektronendichte $0,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.
- [12] T. N. Mitchell und W. Reimann, *Organometallics* **5**, 1991 (1986).
- [13] a) H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **100**, 3353 (1967);
b) H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [14] G. Karger, P. Hornbach, A. Krämer, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53944, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).