

Neue Borkohlenstoffheterocyclen: Benzo-1,4-diboracyclohepten-2, 1,4-Diboracyclohepten-2 und das isomere 6,6-Dimethyl-2-methyliden-1,3-diboracyclohexan

New Organoborane Heterocycles: Benzo-1,4-diboracycloheptene-2, 1,4-Diboracycloheptene-2 and the Isomeric 6,6-Dimethyl-2-methylidene-1,3-diboracyclohexane

H. Schulz, H. Seyffer, B. Deobald, H. Pritzkow, W. Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Z. Naturforsch. **49b**, 465–470 (1994); eingegangen am 19. November 1993

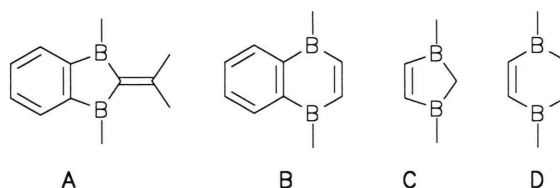
2,3-Benzo-1,4-diboracycloheptene-2, 1,4-Diboracycloheptene-2, 6,6-Dimethyl-2-methylidene-1,3-diboracyclohexane

The reaction of 1,1-bis(trimethylstannyl)-2-methylpropene-1 and 1,3-bis(dichloroboryl)-propane leads to the chloro derivate of 6,6-dimethyl-2-methylidene-1,3-diboracyclohexane (**1a**), in which the Cl atoms are substituted by the dimethylamino and the methyl group to yield **1b** and **1c**. Similarly the benzo-1,4-diboracycloheptene-2 derivative **2a** is obtained from 1,2-C₆H₄(SnMe₃)₂ and (Cl₂B)₂C₃H₆. Replacement of the substituent leads to the dimethylamino (**2b**) and methyl derivatives (**2c**). Redox reaction between hexyne-3 and (I₂B)₂C₃H₆ results in the formation of 1,4-diiodo-2,3-diethyl-1,4-diboracycloheptene-2 (**3a**), which is methylated to give **3c**. The constitutions of **1a–c**, **2a–c** and **3a,c** are derived from NMR and MS data and are confirmed by X-ray structure analyses for **1b** and **2b**.

Ungesättigte Organoborheterocyclen werden leicht durch geeignete Metallkomplexfragmente komplexiert. Typische Beispiele sind die isomeren Verbindungen Benzo-1,3-dihydro-1,3-diborapentafulven (**A**) [1–3] und 1,4-Dihydro-1,4-diborapentalin (**B**) [2, 4, 5]. Unsere Untersuchungen an 2,3-Dihydro-1,3-diborol (**C**) [6, 7] und 1,4-Diboracyclohexen-2 (**D**) [8, 9] haben gezeigt, daß auch partiell gesättigte Organoborane in der Komplexchemie eingesetzt werden können. Die wasserstofftragenden sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome der Heterocyclen **C** und **D** werden während der Komplexbildung dehydriert, wobei sie dann als 3- bzw. 4-Elektronendonoren wirken und η⁵ bzw. η⁶ an das Metallkomplexfragment gebunden sind. Die dehydrierende Komplexbildung ist abhängig vom eingesetzten Metallkomplexfragment, wie die unterschiedliche Reaktivität von 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivaten gegenüber (C₅H₅)Ni- und (C₅H₅)Co-Fragmenten zeigt. Während im ersten Fall eine dehydrierende Komplexbildung stattfindet [10], bleibt der Komplexbildung mit (C₅H₅)Co-Fragmenten die C–H-Bindung unter Ausbildung

einer C–H–B 3-Zentrenwechselwirkung [11] erhalten.

Während beim 2,3-Dihydro-1,3-diborol **C** und beim 1,4-Diboracyclohexen-2 **D** ein bzw. zwei sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome im Ring die Boratome trennen, befinden sich in den hier vorgestellten Heterocyclen drei CH₂-Gruppen zwischen den Boratomen. Komplexbildungsversuche dieser Organoborane sollen Informationen über die Aktivierung von C–H-Bindungen in diesen Heterocyclen liefern. Wir berichten hier zunächst über Synthese und Eigenschaften von **1**, **2** und **3**.



Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften von **1**, **2** und **3**

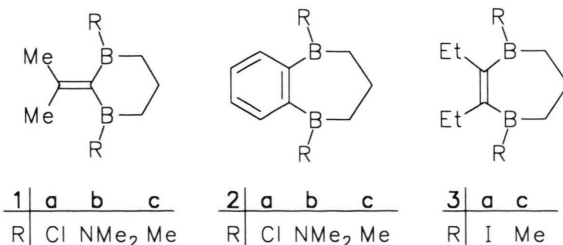
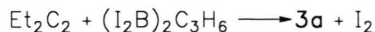
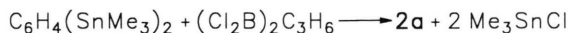
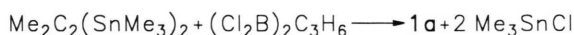
Die zweifache Hydroborierung von Allen führt zu 1,3-Bis(dichloroboryl)propan, dessen Lewis-acide BCl₂-Funktionen mit Verbindungen des Typs RSnMe₃ unter Knüpfung einer R–B-Bindung und Abspaltung von Me₃SnCl reagieren. Diese Reak-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert.

tion wurde schon mehrfach zur Synthese von Borkohlenstoffheterocyclen angewendet [1, 2, 12]. Mit 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methylpropen-1 und 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol reagiert 1,3-Bis(dichlorboryl)propan in guten Ausbeuten zu den Heterocyclen **1a** und **2a**.

Zur Stabilisierung der sehr luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen werden die Chloratome durch NMe₂-Funktionen ausgetauscht. Die in guten Ausbeuten erhaltenen Aminoborane **1b** und **2b** kristallisieren aus Pentan. Auf Grund der Donoreigenschaften der Dimethylaminogruppe ist der Akzeptorcharakter des Bors gegenüber Metallkomplexfragmenten herabgesetzt, so daß die Aminoborane in der Regel geringe Reaktivität zeigen. Günstigere Ligandeneigenschaften sollten die Methylderivate **1c** und **2c** aufweisen. Sie sind aus den entsprechenden Chlorderivaten und stöchiometrischen Mengen Trimethylaluminium zugänglich.

Der 1,4-Diboracyclohepten-2-Heterocyclus **3** wird auf folgendem Weg hergestellt: 1,3-Bis(dichlorboryl)propan [13] wird durch BI₃ in das entsprechende 1,3-Bis(diiodboryl)propan übergeführt. Dieses Tetraiodderivat reagiert mit 3-Hexin unter Addition und anschließender Iodeliminierung zum Heterocyclus **3a**, der mit AlMe₃ zu **3c** methyliert wird. Das Iodderivat **3a** ist sehr unbeständig und zersetzt sich auch bei tiefen Temperaturen unter Bildung von elementarem Iod, so daß die Derivatisierung zu **3c** bald nach der Darstellung von **3a** erfolgen muß.



NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ¹¹B-NMR-Verschiebung der substituierten Organoborane zeigen den erwarteten typischen Gang, die zunehmende Tieffeldverschiebung in der Reihe **1b** (δ = 45), **1a** (δ = 70), **1c** (δ = 82) ist auf eine Abnahme der Elektronendichte am Bor zurückzuführen. Analoges wird auch bei **2** (**2b**: δ = 47, **2a**: δ = 74, **2c**: δ = 82) beobachtet, während **3a** und **3c** die gleiche ¹¹B-NMR-Verschiebung (δ = 84) zeigen. Die ¹H-NMR-Signale der C₃H₆-Brücken in den Derivaten von **1** und **2** weisen einige Besonderheiten auf. In **1a** und **1c** erscheinen sie als verbreitertes Pentett und Triplet im Intensitätsverhältnis 1:2. Das Aminoderivat **1b** zeigt hingegen ein kompliziertes Muster aus breiten virtuellen Triplets und Dubletts. Offensichtlich ist in **1b** der Übergang von der Boot- in die Sesselform bereits bei Raumtemperatur so langsam, daß axiale und äquatoriale Protonen unterschieden werden. Der größere Siebenring in **2** ist bei Raumtemperatur noch so flexibel, daß im zeitlichen Mittel des NMR-Experiments die Protonen einer jeden CH₂-Gruppe identisch werden. Die übrigen ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen zeigen keine Auffälligkeiten. Die Methylgruppen der Aminofunktionen in **1b** und **2b** erscheinen als zwei Signale, da auf Grund des Doppelbindungscharakters der B–N-Bindung keine freie Drehbarkeit herrscht. Bei Raumtemperatur sind die ¹³C-NMR-Signale der an Bor gebundenen Kohlenstoffatome stark verbreitert.

Röntgenstrukturanalysen von **1b** und **2b**

Der Sechsring in **1b** nimmt die Wannenform ein. Die Abknickung entlang B1–B3 beträgt 43,7°, entlang C4–C6 48,8°. Die Gruppierung B–N mit den daran gebundenen C-Atomen ist eben. Dies und der kurze B–N-Abstand sind eine Folge des Doppelbindungscharakters der B–N-Bindung. Auch der Siebenring in **2b** liegt in Wannenform vor mit Abknickwinkeln von 49,1° entlang B1–B5 und 56,2° entlang C2–C4. Die sterischen Wechselwirkungen der Dimethylaminogruppen in **1b** mit der Isopropylidengruppe und in **2b** mit dem Benzolring sind der Grund dafür, daß die Moleküle entlang der Linie durch die beiden Boratome gewinkelt sind. In beiden Verbindungen sind die Abstände von den Boratomen zu den sp²-C-Atomen (C2 in **1b**, C6 und C7 in **2b**) nur ge-

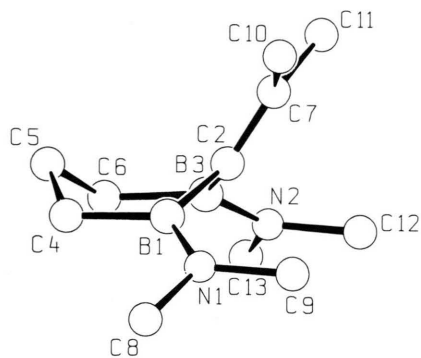


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** [20]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B–N 1,396, 1,394(3), C2–B 1,575, 1,570(3), B1–C4 1,584(3), B3–C6 1,591(3), C2–C7 1,342(2), C6–C5 1,521(3), C5–C4 1,531(3); C2–B1–C4 114,9(2), C2–B3–C6 114,3(2), B1–C2–B3 108,3(1), B1–C2–C7 124,6(1), B3–C2–C7 125,5(1), N–B–C 121,1–124,3(1).

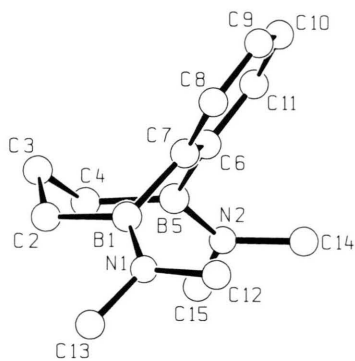


Abb. 2. Molekülstruktur von **2b** [20]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B–N 1,397(3), 1,387(4), B1–C2 1,580(3), B1–C7 1,576(3), B5–C4 1,588(4), B5–C6 1,577(3), C6–C7 1,417(3), C2–C3 1,522(3), C3–C4 1,522(3); C2–B1–C7 118,6(2), C4–B5–C6 118,4(2), N–B–C 120,2–121,2(2).

ringförmig kleiner als zu den sp^3 -C-Atomen (C4 und C6 in **1b**, C2 und C4 in **2b**).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. NMR: Jeol-FX-90, Bruker AC 200; MS: Varian MAT CH7; C,H,N-Analyse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvor-

schrift dargestellt: $C_3H_6(BCl_2)_2$ [13], BI_3 [14], $Me_2C_2(SnMe_3)_2$ [15], Me_3SiNMe_2 [16], $C_6H_4(SnMe_3)_2$ [17].

1,3-Bis(diiodboryl)propan

80 g (0,195 mol) BI_3 werden in 30 g (0,146 mol) $C_3H_6(BCl_2)_2$ gelöst und entstehendes BCl_3 bei leicht erhöhter Temperatur kontinuierlich im Vakuum entfernt. Nach 4 h wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 65 g (78%), Sdp.: $80^\circ C/10^{-2}$ Torr, Schmp.: $45-48^\circ C$.

^{11}B -NMR($CDCl_3$): $\delta = 54$; 1H -NMR($CDCl_3$): $\delta = 1,72$ (t, 4H, $\underline{CH_2-CH_2-CH_2}$), 2,05 (p, 2H, $CH_2-\underline{CH_2-CH_2}$).

2-Isopropyliden-1,3-dichlor-1,3-diboracyclohexan (**1a**)

5,0 g (13,1 mmol) $Me_2C_2(SnMe_3)_2$ in 20 ml Toluol und 2,7 g (13,1 mmol) $C_3H_6(BCl_2)_2$ in 20 ml Toluol werden gleichzeitig bei $-20^\circ C$ zu 50 ml Toluol getropft. Nach zweistündigem Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel bei 5 Torr entfernt und anschließend der gelbe, flüssige Rückstand im Vakuum bei $30-50^\circ C$ destilliert. Um Me_3SnCl -freies Produkt zu erhalten wird die Vorlage nicht gekühlt, was zu deutlichen Ausbeuteverlusten führt. Ausbeute: 0,6 g (24%); Schmp.: $23-25^\circ C$. ^{11}B -NMR(C_6D_6): $\delta = 70$; 1H -NMR(C_6D_6): $\delta = 1,99$ (s, 6H, $(H_3C)_2C=$), 1,50–1,30 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1,28 (t, 4H, $\underline{CH_2-CH_2-CH_2}$); ^{13}C -NMR(C_6D_6): $\delta = 176,15$ ($(H_3C)_2C=$), 144 (br, $=CB_2$), 31 (br, BCH_2), 28,42 ($CH_2-\underline{CH_2-CH_2}$), 19,26 ($(H_3C)_2C=$). – MS(EI): m/z (%) = 188 (M^+ , 76,8), 173 (M^+-CH_3 , 10,5), 153 (M^+-Cl , 38,2).

2-Isopropyliden-1,3-bis(dimethylamino)-1,3-diboracyclohexan (**1b**)

0,8 g (6,8 mmol) Me_3SiNMe_2 in 20 ml Pentan werden bei $0^\circ C$ zu einer Lösung von 0,5 g (2,7 mmol) **1a** in 20 ml Pentan getropft. Anschließend wird die weiße Suspension drei Stunden am Rückfluß erhitzt. Die leicht trübe Lösung wird im Vakuum eingengt, der gelbe ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum bei $40^\circ C$ destilliert und das Rohprodukt aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 0,3 g (55%); Schmp.: $48^\circ C$. ^{11}B -NMR(C_6D_6): $\delta = 45$; 1H -NMR(C_6D_6): $\delta = 2,63$ (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2,49 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 1,78 (s, 6H, $(H_3C)_2=$), 1,27–0,78 (m, 6H, $CH_2-CH_2-CH_2$); ^{13}C -NMR(C_6D_6): $\delta = 136,69$ ($(H_3C)_2C=$), 40,93 ($N(CH_3)_2$), 38,27 ($N(CH_3)_2$), 26,05 ($CH_2-\underline{CH_2-CH_2}$), 22,56 ($(H_3C)_2=$), 21 (br, BCH_2), CB_2 nicht gefunden. MS(EI): m/z (%) = 206 (M^+ , 100), 191

($M^+ - CH_3$, 73,6), 163 ($M^+ - CH_3 - C_2H_4$, 38,2), 97 ($C_3H_6BNMe_2^+$, 91,1).

$C_{11}H_{24}B_2N_2$ (205,95)

Ber. C 64,15 H 11,96 N 13,59%,

Gef. C 64,26 H 11,75 N 13,60%.

2-Isopropyliden-1,3-dimethyl-1,3-diboracyclohexan (1c)

Zu einer Lösung von 2,0 g (10,6 mmol) **1a** in 100 ml Pentan werden bei $-60^\circ C$ 0,6 g (8,3 mmol) $AlMe_3$ in 50 ml Pentan getropft. Nach zwei Stunden Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel bei 90 Torr entfernt, der braune viskose Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum bei leichter Erwärmung des Kolbens in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Ausbeute: 1,0 g (64%), Sdp.: $20-30^\circ C/10^{-2}$ Torr. $^{11}B-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 82$; $^1H-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 1,78$ (s, 6H, $(CH_3)_2C=$), 1,66 (p, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1,28 (t, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 0,95 (s, 6H, B- CH_3); $^{13}C-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 160$ (br, $=CB_2$), 153,76 ($(H_3C)_2C=$), 32 (br, BCH_2), 27,01 ($CH_2-CH_2-CH_2$), 20,11 ($(H_3C)_2C=$), 14 (br, B- CH_3). – MS(EI): m/z (%) = 148 (M^+ , 9,7), 133 ($M^+ - CH_3$, 1,6).

2,3-Benzo-1,4-dichloro-1,4-diboracyclohepten-2 (2a)

3,83 g (9,5 mmol) $C_6H_4(SnMe_3)_2$ und 1,95 g (9,5 mmol) $C_3H_6(BCl_2)_2$ werden in jeweils 40 ml Pentan gelöst und gleichzeitig bei $-30^\circ C$ in 100 ml Pentan getropft. Nach 15 h Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel entfernt und der gelborange ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Das bei $65^\circ C$ Ölbadtemperatur übergehende Produkt erstarrt in der ungekühlten Vorlage in langen, farblosen Nadeln; Me_3SnCl wird in einer zweiten Kühlfalle aufgefangen. Ausbeute: 0,95 g (47%), Schmp.: $44^\circ C$. $^{11}B-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 74$; $^1H-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 8,01-7,95$ (m, 2H, CH), 7,25–7,16 (m, 2H, CH), 1,55 (t, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1,29 (p, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$); $^{13}C-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 144$ (br, *ipso*-C), 135,60 (CH), 132,16 (CH), 33 (br, BCH_2), 18,93 ($CH_2-CH_2-CH_2$).

2,3-Benzo-1,4-bis(dimethylamino)-1,4-diboracyclohepten-2 (2b)

1,5 g (12,8 mmol) Me_3SiNMe_2 werden in 30 ml Hexan gelöst und bei $0^\circ C$ langsam zu einer Lösung von 0,7 g (3,3 mmol) **2a** in 50 ml Hexan getropft. Es entsteht eine weiße Suspension, die während drei Stunden Erhitzen am Rückfluß wieder

aufklart. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der weiße Rückstand sublimiert und das weiße Sublimat aus CH_2Cl_2 /Pentan (10:1) umkristallisiert. Ausbeute: 0,47 g (63%), Sublimation $70^\circ C$ Ölbadtemperatur/ 10^{-2} Torr, Schmp.: $67^\circ C$. $^{11}B-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 47$; $^1H-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 7,42-7,36$ (m, 2H, CH), 7,33–7,27 (m, 2H, CH), 2,58 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2,44 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 1,72–1,59 (m, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1,15 (t, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2$); $^{13}C-NMR(C_6D_6)$: $\delta = 147$ (br, *ipso*-C), 130,82 (CH), 126,56 (CH), 41,09 ($N(CH_3)_2$), 38,87 ($N(CH_3)_2$), 22 (br, BCH_2), 21,67 ($CH_2-CH_2-CH_2$). – MS(EI): m/z (%) = 228 (M^+ , 47,3), 200 ($M^+ - C_2H_4$, 86,7), 185 ($M^+ - NMe_2 + H$, 100), 44 (NMe_2^+ , 71,6).

$C_{13}H_{22}B_2N_2$ (227,96)

Ber. C 68,50 H 9,73%,

Gef. C 67,71 H 9,57%.

2,3-Benzo-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohepten-2 (2c)

0,152 g (2,1 mmol) $AlMe_3$ in 15 ml Pentan werden bei $-60^\circ C$ zu einer Lösung von 0,67 g (3,2 mmol) **2a** in 15 ml Pentan getropft, zwei Stunden bei R.T. gerührt und anschließend vom Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wird bei 50 Torr entfernt und der braune ölige Rückstand destilliert. Ausbeute: 0,32 g (59%), Sdp.: $46^\circ C/10^{-2}$ Torr. $^{11}B-NMR(CDCl_3)$: $\delta = 82$; $^1H-NMR(CDCl_3)$: $\delta = 7,75-7,70$ (m, 2H, CH), 7,55–7,50 (m, 2H, CH), 1,70 (t, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1,58 (p, 2H, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1,04 (s, 6H, B- CH_3); $^{13}C-NMR(CDCl_3)$: $\delta = 149$ (br, *ipso*-C), 132,2 (CH), 129,6 (CH), 40 (br, BCH_2), 19,9 ($CH_2-CH_2-CH_2$), 14 (br, B- CH_3). – MS(EI): m/z (%) = 170 (M^+ , 57,9), 155 ($M^+ - CH_3$, 21,1), 142 ($M^+ - C_2H_5$, 16,5), 127 ($M^+ - C_3H_7$, 100).

2,3-Diethyl-1,4-diiod-1,4-diboracyclohepten-2 (3a)

62,1 g (10,9 mmol) $C_3H_6(BI_2)_2$ werden in 100 ml Pentan gelöst und bei $0^\circ C$ langsam mit einer Lösung von 8,87 g (10,9 mmol) Hexin-3 in 50 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf R.T. wird noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel und entstandenes Iod im Ölpumpenvakuum entfernt und der ölige Rückstand destilliert. Ausbeute: 33,1 g (76%), Sdp.: $80^\circ C/10^{-2}$ Torr. $^{11}B-NMR(CDCl_3)$: $\delta = 84$; $^1H-NMR(CDCl_3)$: $\delta = 0,45-2,50$ (m).

2,3-Diethyl-1,4-dimethyl-1,4-diboracyclohepten-2 (3c)

3,17 g (2,2 mmol) $AlMe_3$ in 50 ml Pentan werden bei $-40^\circ C$ zu einer Lösung von 26,2 g (65,6

mmol) **3a** getropft. Nach einer Stunde Rühren bei -40°C werden alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle umkondensiert um zu verhindern, daß

Tab. I. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen.

	1b	2b
Formel	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2$
Molmasse	205,9	228,0
Kristallsysteme	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{C}2/\text{c}$
a [Å]	7,457(3)	25,50(4)
b [Å]	13,758(5)	8,051(10)
c [Å]	13,531(5)	14,92(2)
β [°]	98,01(3)	109,57(11)
Zellvolumen [Å ³]	1375	2886
Z	4	8
d [gcm ⁻³]	1,00	1,05
μ [cm ⁻¹]	0,3	0,3
Kristallgröße [mm]	$0,3 \times 0,5 \times 0,7$	$0,3 \times 0,6 \times 0,7$
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	50	45
Reflexe gemessen	2531	1680
beobachtet	1395 ($I > 2\sigma_1$)	1290 ($I > 1,5\sigma_1$)
hkl -Bereich	$\pm 8, 16, 15$	$\pm 27, 8, 16$
Verfeinerung		
anisotrop	N, B, C	N, B, C
isotrop	H	H
Zahl der Parameter	232	169
R	0,046	0,051
R_w	0,050	0,055
$\Delta\rho$ [eÅ ⁻³]	0,15	0,19

Tab. II. Atomparameter von **1b**.

Atom	x	y	z	\bar{U}
B1	0,1521(3)	0,45822(19)	0,67941(18)	0,051
C2	0,0729(2)	0,36252(14)	0,72028(14)	0,045
B3	0,1479(4)	0,27343(18)	0,66621(18)	0,049
C4	0,3649(3)	0,4585(2)	0,6811(2)	0,068
C5	0,4513(3)	0,3626(2)	0,7206(2)	0,072
C6	0,3606(3)	0,2761(2)	0,6641(2)	0,068
C7	-0,0094(3)	0,35776(15)	0,80227(15)	0,050
N1	0,0438(3)	0,53405(12)	0,63629(13)	0,058
C8	0,1147(6)	0,6210(2)	0,5933(3)	0,083
C9	-0,1528(4)	0,5350(3)	0,6267(3)	0,075
C10	-0,0501(5)	0,4458(2)	0,8614(2)	0,071
C11	-0,0630(4)	0,2646(2)	0,8484(2)	0,063
N2	0,0398(3)	0,20172(13)	0,61529(13)	0,058
C12	-0,1561(4)	0,1998(2)	0,6055(3)	0,074
C13	0,1120(6)	0,1217(2)	0,5615(3)	0,090

Tab. III. Atomparameter von **2b**.

Atom	x	y	z	\bar{U}
B1	0,44848(13)	0,2902(4)	0,4965(2)	0,053
C2	0,46616(11)	0,3504(4)	0,60327(17)	0,062
C3	0,41905(12)	0,3811(4)	0,64245(18)	0,069
C4	0,38849(12)	0,2216(4)	0,64900(18)	0,072
B5	0,35518(12)	0,1360(5)	0,5504(2)	0,059
C6	0,34218(11)	0,2421(3)	0,45664(16)	0,057
C7	0,38600(11)	0,3129(3)	0,43092(16)	0,053
C8	0,37172(13)	0,4101(4)	0,34884(18)	0,068
C9	0,31746(16)	0,4427(4)	0,2948(2)	0,081
C10	0,27516(14)	0,3740(5)	0,3202(2)	0,088
C11	0,28734(12)	0,2753(4)	0,3994(2)	0,078
N1	0,48832(9)	0,2265(3)	0,46044(15)	0,061
C12	0,47668(16)	0,1654(4)	0,3637(2)	0,089
C13	0,54794(12)	0,2167(4)	0,5151(2)	0,083
N2	0,33630(9)	-0,0263(3)	0,54642(16)	0,070
C14	0,30669(16)	-0,1149(5)	0,4585(2)	0,102
C15	0,34250(15)	-0,1286(5)	0,6308(2)	0,097

gebildetes AlI_3 das Produkt zersetzt. Der Kühlfalleninhalt wird anschließend destilliert. Ausbeute: 5,7 g (49%), Sdp.: $78-85^{\circ}\text{C}/18-22$ Torr. ^{11}B -NMR(CDCl_3): $\delta = 84$; ^1H -NMR(CDCl_3): 0,45–2,5 (m).

Kristallstrukturanalysen von **1b** und **2b** [18]:

Tab. I enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens-Stoe AED2, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -scan) gemessen. Eine Absorptionskorrektur wurde in beiden Fällen nicht durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Direkten Methoden. Die Wasserstoffatome wurden für **1b** in gefundenen Lagen isotrop verfeinert. Die Methylgruppen in **2b** wurden als starre Gruppe behandelt, die übrigen H-Atome in berechneten Lagen eingegeben. Für alle H-Atome in **2b** wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Die Rechnungen wurden mit den Programmen SHELXS86 und SHELX 76 [19] durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122**, 401 (1989).
- [2] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123**, 2273 (1990).
- [3] Z. Nagy-Magos, A. Feßenbecker, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **124**, 285 (1991).
- [4] H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **125**, 987 (1982).
- [5] H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **125**, 993 (1992).
- [6] W. Siebert, *Angew. Chem.* **97**, 924 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 943 (1985).
- [7] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **35**, 187 (1993).
- [8] K.-F. Wörner, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1211 (1989).
- [9] K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **123**, 1239 (1990).
- [10] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2582 (1983).
- [11] J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* **2**, 1666 (1983).
- [12] H. Schulz, Th. Deforth, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **48b**, 68 (1993).
- [13] G. Knörzer, H. Seyffer, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1136 (1990).
- [14] T. Renner, *Angew. Chem.* **69**, 478 (1957).
- [15] T. N. Mitchell und W. Reimann, *Organometallics* **5**, 1991 (1986).
- [16] H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1421 (1952).
- [17] H. G. Kuivila, K. R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.* **105**, C6 (1976); A. B. Evnin und D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 952 (1967).
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Leopoldshafen-Eggenstein, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58103, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELX76*, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge 1976; *SHELXS86*, Univ. Göttingen (1986).
- [20] E. Keller, *SCHAKAL88*, Univ. Freiburg (1988).