

2a und **2b** wandeln sich langsamer als **2c**^[3] in Produkte noch unbekannter Struktur um. Die geringe Beständigkeit von **2a**-**2c** ist in Einklang mit Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen^[8], nach denen das unsubstituierte spirocyclische **2** ein besonders energiereiches C₄B₂H₆-System darstellt.

Eingegangen am 21. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 20. Februar 1984 [Z 661]

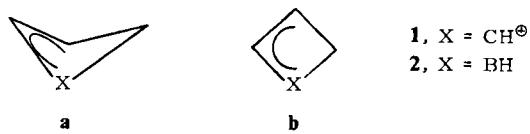
- [1] a) A. E. Lodder, J. W. Haan, L. J. M. Ven, H. M. Buck, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 92 (1973) 1040; b) G. A. Olah, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4327.
 [2] Eine auf der Elektronendichte basierende Definition der Homoaromatizität wurde kürzlich angegeben: D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5069. Danach liegt in **1** sowie **2** mit starker 1,3-Wechselwirkung keine 1,3-Bindung vor, jedoch eine große Dichtekonzentration zwischen den wechselwirkenden Zentren; vgl. D. Cremer, J. Gauß, P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* 96 (1984) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
 [3] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.
 [4] Herstellung der Homoborirene: **2a**: Zur auf -50 bis -60°C gekühlten Lösung von 100 mg (0.33 mmol) **3** in Pentan gibt man ca. 300 mg (5.5 mmol) **4a**, läßt auf +20°C erwärmen und zieht an der Ölspalte überschüssiges **4a** sowie Pentan ab. - **2b**: In einem NMR-Rohr werden zur auf -50 bis -60°C gekühlten Lösung von 100 mg (0.33 mmol) **3** in ca. 0.7 mL CDCl₃ ca. 40 mg (0.5 mmol) **4b** gegeben; NMR-Messung dieser Probe bei -40°C. - **2c**: Analog **2b** aus 25 mg (0.08 mmol) **3** und 15 mg (0.08 mmol) **4c**; Umsetzung im NMR-Spektrometer bei -30°C innerhalb 1 h.
 [5] **2a**: farblose Flüssigkeit, Zersetzung bei Raumtemperatur ($t_{1/2} \approx 7$ d); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05, 1.76 (q, ²J = 0.7 Hz, je 3 H, MeC=C), 1.20, 0.93 (s, je 9 H, tBu), 0.09, 0.06 (s, je 9 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, -35°C): δ = 185.5 (s, 1 C, C=CB, breit), 143.2 (s, 1 C, C=CB), 53.6 (s, 1 C, BCB, breit), 29.9, 28.1 (q, je 3 C, tBu), 27.7 (s, 1 C, CSi₂, breit), 23.3, 20.8 (s, je 1 C, CMe₃, breit), 16.4, 15.7 (q, je 1 C, Me), 3.4, 2.5 (q, je 3 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 83 (1 B, BCSi₂), 34.5 (1 B, BC=C). - **2b**: farblose Flüssigkeit, Zersetzung bei Raumtemperatur ($t_{1/2} \approx 12$ h); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.71 (s, 1 H, HC=C), 1.16, 1.11, 0.95 (s, je 9 H, tBu), 0.05, 0.04 (s, je 9 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, -40°C): δ = 195.0 (s, 1 C, C=CB, breit), 135.1 (d, ³J(CH) = 165.5 Hz, 1 C, HC=C), 56.5 (s, 1 C, BCB, breit), 33.5 (s, 1 C, C=CMe₃), 30.6, 30.1, 27.9 (q, je 3 C, tBu), 23.2, 20.0 (s, je 1 C, B-CMe₃, breit), 3.8, 2.4 (q, je 3 C, SiMe₃), das Signal für CSi₂ muß unter dem Signal bei 27.9 liegen; ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 81 (1 B, BCSi₂), 40 (BC=C).
 [6] Y. Yamamoto, I. Moritani, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3434; K. Schlüter, Dissertation, Universität Marburg 1980; G. E. Herberich, B. Hessner, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C23. Wir danken Prof. G. E. Herberich, Aachen, für die Mitteilung der ¹³C-NMR-Daten von 2,3-Dihydroborolen.
 [7] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 313.
 [8] P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, persönliche Mitteilung.

1,2-Dihydroboret: Struktur eines potentiell homoaromatischen Systems**

Von Dieter Cremer*, Jürgen Gauß,
Paul von Ragué Schleyer und Peter H. M. Budzelaar

Experimentelle sowie theoretische Untersuchungen an Cyclobutenyl-Kationen **1** ergaben, daß aufgrund relativ starker 1,3-Wechselwirkungen die nicht-planare Form **1a** gegenüber der planaren Form **1b** bevorzugt wird^[1-3]. Wir zeigen nun anhand quantenchemischer Modellrechnun-

gen, daß für mit **1** isoelektronische 1,2-Dihydroborete wie **2** ähnliche strukturelle Verhältnisse zu erwarten sind.



Eine vollständige Geometrieoptimierung von **2** mit der MINDO/3-Methode^[4] führt zur nicht-planaren Form **2a**, die um 6.1 (5.3) kcal/mol stabiler ist als **2b**^[5]. Der entsprechende Wert für **1** beträgt 9.8 kcal/mol^[3] (experimenteller Wert: 8.4 kcal/mol^[1]).

Die Überprüfung der für **2a** ermittelten Gleichgewichtsstruktur durch ab-initio-Rechnungen vom Hartree-Fock(HF)-Typ mit erweiterter 6-31G*-Basis^[6] führt zu den in Abbildung 1 zusammengefaßten Strukturdaten. Danach unterscheidet sich der Faltwinkel α von **2a** (152°, vgl. Abb. 1) nur wenig von dem für **1a** berechneten Wert 148° (HF/6-31G*^[3]; exp.: 148.5°^[2]). Der 1,3-Abstand ist mit 1.90 Å etwas größer als der in **1a** (HF/6-31G*: 1.79 Å^[3]; exp.: 1.78 Å^[2]). Die relativ lange B1C4-Bindung und die relativ kurze C3C4-Bindung deuten an, daß die Delokalisation der beiden π -Elektronen im Bereich B1C4C3 nicht voll ausgeprägt ist^[7].

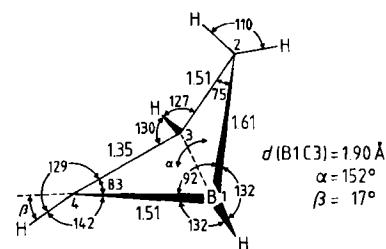


Abb. 1. Berechnete Strukturparameter des 1,2-Dihydroborets **2a** (alle Angaben nach 6-31G*-Rechnungen; Bindungsängen [Å], Bindungswinkel [°]). Der Faltwinkel α ist der Winkel zwischen den Ebenen B1C2C3 und C3C4B1. Der Winkel β mißt die Abweichung des Bindungsvektors C4H von der Ebene B1C4C3. Weitere Parameter sind B1H = 1.19, C4H = 1.07, C3H = 1.07, C2H = 1.08 Å, γ C2C3C4 = 103°.

Das Ausmaß der 1,3-Wechselwirkung läßt sich durch Analyse der Einedektronendichtevertteilung $\rho(r)$ bestimmen^[8]. Beim Übergang von **2b** nach **2a** steigt $\rho(r)$ zwischen B1 und C3 um 20% an; zugleich wächst die Bruttropopulation von B1 und C3, während die von C4 abnimmt. Die Konzentration von $\rho(r)$ im Bereich X1C3 (X = B) ist, obgleich deutlich ausgeprägt, geringer als im Falle von **1a** (X = C²⁺). Dieser Befund ist zusammen mit der berechneten Inversionsbarriere von **2a** ein Indiz für die im Vergleich zu **1** schwächere 1,3-Wechselwirkung. Sowohl bei **1** als auch bei **2** führt die Konzentration von $\rho(r)$ zwischen den wechselwirkenden Atomen nicht wie beim Homotropylium-Ion^[8] zu einem Sattelpunkt der Elektronendichtevertteilung^[9].

Im Rahmen eines mittels $\rho(r)$ exakt definierten Modells der Homokonjugation kann es sich bei **2** ebensowenig wie bei **1** um eine voll ausgebildete homoaromatische 1,3-Bindung handeln^[8]; will man jedoch durch den Begriff *Homoaromatizität* lediglich qualitativ eine Veränderung struktureller und spektroskopischer Eigenschaften gegenüber einem beliebigen Referenzzustand angeben, ohne dabei eine quantitative Abgrenzung von bindenden und nichtbindenden 1,3-Wechselwirkungen anzustreben, so ist **2** ebenso wie **1** als homoaromatisch zu bezeichnen^[10].

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Cremer, J. Gauß
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. P. H. M. Budzelaar
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P. H. M. B. dankt der Niederländischen Organisation für Reinwissenschaftliche Forschung (Z. W. O.) für Unterstützung.

Vorläufige Rechnungen mit minimaler Basis (HF/STO-3G^[11]) am spirocyclischen 1,2-Dihydroboret **3**, von dem kürzlich mehrere Derivate synthetisiert werden konnten^[12], zeigen ebenfalls eine nicht-planare Struktur des Dihydroborettrings an (Abb. 2).

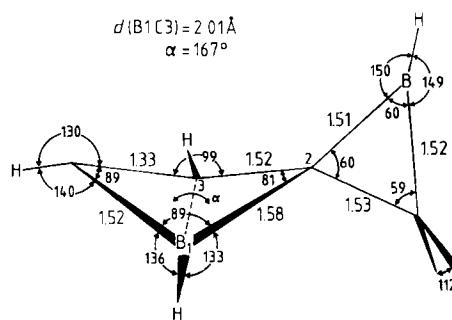


Abb. 2. HF/STO-3G-Parameter des spirocyclischen 1,2-Dihydroborets **3** (Bindungsängen [Å], Bindungswinkel [°]). Der Faltwinkel α ist der Winkel zwischen den Ebenen B1C2C3 und C3C4B1. Weitere Parameter sind B1H = 1.16, C3H = 1.09, C4H = 1.08, B5H = 1.15, C6H = 1.08 Å, \angle C2C3H = 128°, \angle C4C3H = 132°, \angle B1C2B5 = 134°, \angle C3C2B5 = 131°, \angle B1C2C6 = 131°, \angle C3C2C6 = 129°.

Da in **3** der „exocyclische“ Winkel an C2 stark verengt ist und damit eine Aufweitung des B1C2C3-Winkels erzwungen wird, werten wir die Nichtplanarität von **3** als einen weiteren Anhaltspunkt für die in Verbindungen des Typs **2** vorhandenen starken 1,3-Wechselwirkungen.

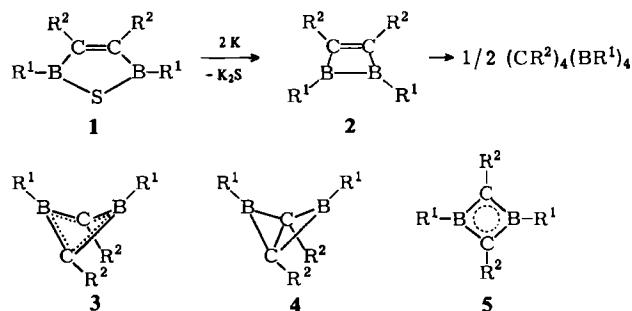
Eingegangen am 7. Februar,
ergänzt am 7. März 1984 [Z 701]

- [1] D. E. Applequist, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4012; E. F. Kiefer, J. D. Roberts, *ibid.* 84 (1962) 784; G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, *ibid.* 96 (1974) 6233; G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *ibid.* 97 (1975) 5489.
- [2] C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. B. Koster, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 69.
- [3] R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 118 und zit. Lit.
- [4] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
- [5] Die berechneten ΔH_f° -Werte betragen 9.5 (**2a**) und 15.6 kcal/mol (**2b**). Verbesserung der MINDO/3-Resultate durch CI-Rechnungen (Berücksichtigung aller doppelt angeregten Konfigurationen) führt zu einer geringen Abnahme des Energieunterschieds zwischen **2a** und **2b** von 6.1 auf 5.3 kcal/mol.
- [6] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213.
- [7] Die berechneten Standardwerte für die BC-Einfach- und Doppelbindungsänge betragen 1.57 bzw. 1.34 Å: J. D. Dill, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3402.
- [8] D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5069; R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* 105 (1983) 5061.
- [9] Bei allen bisher untersuchten Molekülen (ca. 100) befindet sich zwischen verbundenen Atomen ein Sattelpunkt der ElektronendichteVerteilung $\rho(r)$, d. h. $\rho(r)$ nimmt an einem Punkt zwischen den Atomkernen in Richtung der Kern-Kern-Verbindungsline ein Minimum an, ist jedoch in allen zu dieser Linie senkrechten Richtungen maximal. Ein derartiger Sattelpunkt von $\rho(r)$ tritt nicht zwischen unverbundenen Atomen auf. Es liegt deshalb nahe, die Existenz einer chemischen Bindung an das Vorliegen eines Sattelpunkts von $\rho(r)$ zu knüpfen [8, 10].
- [10] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [11] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657. – Der berechnete Wert von α stellt eine obere Grenze dar, da HF/STO-3G-Rechnungen die Ringfaltung unterschätzen: D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1307.
- [12] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.

Synthese und Struktur eines 1,3-Dihydro-1,3-diborets^{**}

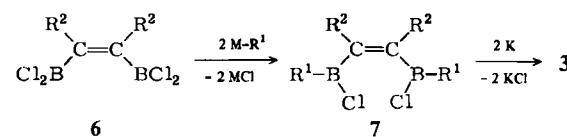
Von Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Bei der Entschwefelung des 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborets **1** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Et}$) mit Kalium haben wir ein labiles $(\text{CR}^2)_2(\text{BR}^1)_2$ -Molekül – ein 1,2-Dihydro-1,3-diboret **2** oder 1,4-Dibora-1,3-butadien – postuliert, das zum *nido*-Carbaboran $(\text{CR}^2)_4(\text{BR}^1)_4$ dimerisiert^[11]. Versuche, durch elektronisch wirksame Substituenten in **1** eine Stabilisierung des Zwischenprodukts zu erreichen, führten mit Kalium nur zur Bildung der farbigen Anionen **1**¹⁻ und **1**²⁻ ($R^1 = \text{OEt}$, $\text{O}i\text{Pr}$, OPh , Ph ; $R^2 = \text{Et}$)^[2].



Wir berichten nun über das erste röntgenographisch charakterisierte 1,3-Dihydro-1,3-diboret **3a** ($R^1 = \text{NMe}_2$, $R^2 = t\text{Bu}$) und bestätigen somit Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen^[3], wonach von den $(\text{CR}^2)_2(\text{BR}^1)_2$ -Isomeren **2**–**5** ($R^1 = R^2 = \text{H}$) der gefaltete Vierring am stabilsten ist.

Durch Umsetzung von B_2Cl_4 mit 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin (Di-*tert*-butylacetylen) entsteht das *cis*-3,4-Bis(dichlorboryl)-3-hexen-Derivat **6a** ($R^2 = t\text{Bu}$; Ausbeute 83%), das mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ zu **7a** reagiert ($R^1 = \text{NMe}_2$, $R^2 = t\text{Bu}$; Ausbeute 70%). Enthalogenierung von **7a** mit K/Na-Legierung in Benzol (80°C , 75 h) führt in 65% Ausbeute zum farblosen, wenig lufempfindlichen 1,3-Dihydro-1,3-diboret **3a**, $\text{Fp} = 68\text{--}70^\circ\text{C}$.



Die spektroskopischen Daten^[4] sind in Einklang mit der Struktur **3**. Da im Raman-Spektrum keine $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung auftritt und nach den NMR-Daten (^1H , ^{13}C) die *N*-Methylgruppen äquivalent sind, kann ein 1,2-Dihydro-1,2-diboret **2** ausgeschlossen werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden wir für die Ring-C-Atome $\delta = 90.8$, was weder für „ungesättigte“ (in **2**, vgl. auch **6a**) noch für „gesättigte“ C-Atome (im 2,4-Diborabicyclobutan **4**) spricht; die chemische Verschiebung liegt zwischen denen bei Tetra-*tert*-butyl-Derivaten von Cyclobutadien ($\delta = 152.70$) und Tetrahedran ($\delta = 10.20$)^[5]. Aufgrund des

[*] Prof. Dr. W. Siebert, M. Hildenbrand, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.