

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

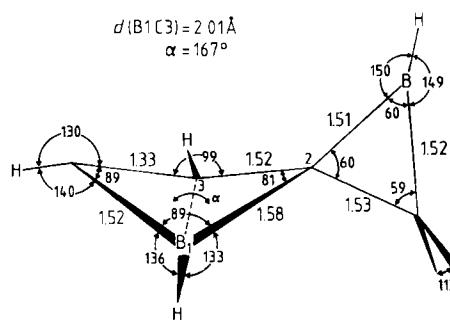


Abb. 2. HF/STO-3G-Parameter des spirocyclischen 1,2-Dihydroborets **3** (Bindungsängen [Å], Bindungswinkel [°]). Der Faltwinkel  $\alpha$  ist der Winkel zwischen den Ebenen B1C2C3 und C3C4B1. Weitere Parameter sind B1H = 1.16, C3H = 1.09, C4H = 1.08, B5H = 1.15, C6H = 1.08 Å,  $\angle$  C2C3H = 128°,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

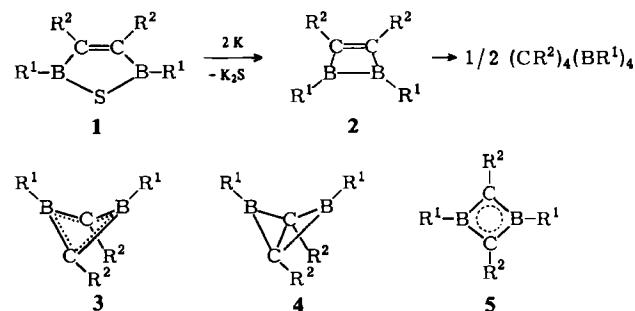
Eingegangen am 7. Februar,  
ergänzt am 7. März 1984 [Z 701]

- [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  $\Delta H_f^\circ$ -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  $p(r)$ , d. h.  $p(r)$  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  $p(r)$  tritt nicht zwischen unverbundenen Atomen auf. Es liegt deshalb nahe, die Existenz einer chemischen Bindung an das Vorliegen eines Sattelpunkts von  $p(r)$  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  $\alpha$  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\*\*

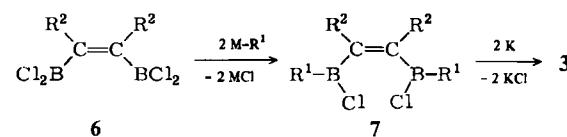
Von Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert\*

Bei der Entschwefelung des 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborels **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<sup>[11]</sup>. Versuche, durch elektronisch wirksame Substituenten in **1** eine Stabilisierung des Zwischenprodukts zu erreichen, führten mit Kalium nur zur Bildung der farbigen Anionen  $1^{\ominus\ominus}$  und  $1^{\ominus\ominus}$  ( $R^1 = \text{OEt}, \text{O}i\text{Pr}, \text{OPh}, \text{Ph}; R^2 = \text{Et}$ )<sup>[2]</sup>.



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<sup>[3]</sup>, wonach von den  $(\text{CR}^2)_2(\text{BR}^1)_2$ -Isomeren **2** ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ ) der gefaltete Vierring am stabilsten ist.

Durch Umsetzung von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  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 ( $80^\circ\text{C}$ , 75 h) führt in 65% Ausbeute zum farblosen, wenig lufempfindlichen 1,3-Dihydro-1,3-diboret **3a**,  $F_p = 68-70^\circ\text{C}$ .



Die spektroskopischen Daten<sup>[4]</sup> sind in Einklang mit der Struktur **3**. Da im Raman-Spektrum keine  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung auftritt und nach den NMR-Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) die *N*-Methylgruppen äquivalent sind, kann ein 1,2-Dihydro-1,2-diboret **2** ausgeschlossen werden. Im  $^{13}\text{C}$ -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-Diborabicyclutan **4**) spricht; die chemische Verschiebung liegt zwischen denen bei Tetra-*tert*-butyl-Derivaten von Cyclobutadien ( $\delta = 152.70$ ) und Tetrahedran ( $\delta = 10.20$ )<sup>[5]</sup>. 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.

<sup>11</sup>B-NMR-Spektrums ( $\delta = 33.0$ ) ist auch ein Diboratetrahedran (als Anfangsglied der *closa*-Carborane  $(CH_2)_2(BH)_n$  mit 10 Gerüstelektronen) auszuschließen; die chemische Verschiebung gegenüber der bei anderen Diorganoaminoboranen<sup>[6]</sup> deutet auf  $\pi$ -Anteile in den BN- und BC-Bindungen hin. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt im Temperaturbereich -93 bis +90°C keine Veränderung der Singulets für die  $Me_2N$ - und  $Me_3C$ -Substituenten ( $\delta = 2.92$  bzw. 1.11). Für das Molekülion sowie die Hauptfragmente sind im Massenspektrum die erwarteten Isotopenmuster zu beobachten; ein Fragment mit halber Molekülmasse tritt nicht auf. Reduktion von **3a** mit Kalium in Tetrahydrofuran ergibt ein Radikalanion, das im ESR-Spektrum ein breites Septett ( $g = 2.0029$ ,  $a(^{11}B) = 10.3$  G) zeigt. Dieses Radikal verschwindet bei 20°C nach kurzer Zeit. Eine elektrochemische Reduktion in  $CH_2Cl_2$  gelang bis -2.3 V nicht.

Kürzlich wurde durch Umsetzung von Di-*tert*-butylacetylen mit  $MeBBr_2$  und  $C_8K$  ein Produktgemisch erhalten, in dem neben dem entsprechenden Boriren die 1,3-Dihydro-1,3-diborete **3b** und/oder **5b** ( $R^1 = Me$ ,  $R^2 = tBu$ ) vorliegen<sup>[7]</sup>. Weitere Derivate<sup>[8]</sup> stimmen in ihren spektroskopischen Daten weitgehend mit **3a** überein.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9]</sup> ergibt für **3a** eine gefaltete Ringstruktur, die gut mit den Berechnungen für  $(CH_2)(BR^1)_2$ ,  $R^1 = H^{[3]}$  oder  $NH_2^{[12]}$ , übereinstimmt. Die sperrigen Substituenten in **3a** können nicht die Ursache für die starke Faltung des Rings sein, wie ein Vergleich mit Tetra-*tert*-butylcyclobutadien zeigt<sup>[10]</sup>. Das Molekül hat angenähert  $C_{2v}$ -Symmetrie, nur die Methylgruppen weichen davon etwas ab (Abb. 1). Der Winkel zwischen den Normalen auf die beiden Ebenen durch C1, B1, C2 und C1, B2, C2 beträgt 52° (berechnete Werte<sup>[3]</sup> 54.9, 48.2°). Die Dimethylaminogruppen liegen nahezu (Abweichung 2–3°, berechnet 5 und 6°) in diesen Ebenen, während die *tert*-Butylgruppen um ca. 12° (berechnet 11.4 und 12.1°) aus den Ebenen durch B1, C1, B2 und durch B1, C2, B2 zueinander verschoben sind.

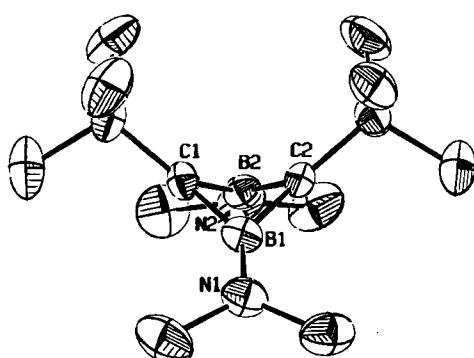


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen 0.005 Å bzw. 0.2°): C1–B1 1.501, C1–B2 1.503, C2–B1 1.505, C2–B2 1.506, C1–C2 1.814, N1–B1 1.415, N2–B2 1.404; B1–C1–B2 91.8, B1–C2–B2 91.6, C1–B1–C2 74.2, C1–B2–C2 74.2.

Durch die Faltung verringert sich der Abstand C1–C2 in **3a** auf 1.81 Å (berechnet<sup>[3]</sup> 1.75 und 1.86 Å), der Abstand B1–B2 ist mit 2.16 Å kaum länger als im ebenen Ring **5**. Die B–C-Abstände sind mit 1.50–1.51 Å (berechnet<sup>[3]</sup> 1.48 und 1.51) um ca. 0.05 Å kürzer als für Einfachbindungen. Dies weist auf  $\pi$ -Anteile in den vier BC-Bindungen hin, für die nur zwei  $\pi$ -Elektronen zur Verfügung stehen. Aufgrund unserer Befunde (B–C 1.51, C–C 1.81 Å;  $\delta(^{13}C) = 90.8$ ) bevorzugen wir eine Beschreibung

als nichtebenes Molekül **3** mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen gegenüber einer Diborabicyclo[1.1.0]butan-Struktur **4**, für die C–C 1.40–1.50, B–C 1.55 Å und  $\delta(^{13}C) = 0$ –20 zu erwarten sind.

Eingegangen am 23. Dezember 1983,  
ergänzt am 20. Februar 1984 [Z 670]

- [1] W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1480.
- [2] M. El-Din M. El-Essawi, Dissertation, Universität Marburg 1978; M. Hildenbrand, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1982.
- [3] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.
- [4] **6a** [11]: farblose Kristalle,  $F_p = 99$ –100°C; <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.20$  (s, 18 H); <sup>11</sup>B-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 56.8$ ; <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 155.0$  (breit, 2C, C=C), 36.32 (s, 2C, CMe<sub>3</sub>), 32.30 (s, 6C, CH<sub>3</sub>). – **7a**: farblose Kristalle,  $F_p = 124$ –126°C; <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.78$  (s, 6 H), 2.73 (s, 6 H), 1.28 (s, 18 H); <sup>11</sup>B-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 34.8$ ; MS:  $m/z$  318 ( $M^+$ , 23%). – **3a**: <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.92$  (s, 12 H), 1.11 (s, 18 H); <sup>11</sup>B-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 33.0$ ; <sup>13</sup>C-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 90.8$  (breit, 2C, BCB), 43.22 (q, 4C, NCH<sub>3</sub>), 32.68 (q, 6C, CH<sub>3</sub>), 32.62 (s, 2C, CMe<sub>3</sub>); MS:  $m/z$  248 ( $M^+$ , 61.2%), 233 ( $M^+ - CH_3$ , 100%), 69 ( $Me_3CC^+$ , 40%).
- [5] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520; G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehncke, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3988.
- [6] H. Nöhö, B. Wrackmeyer: *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin 1978, S. 166–169.
- [7] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 48.  $\delta(^{11}B)$  beträgt 35.9 oder 38.5 für (*tBu*)<sub>2</sub>(BMe)<sub>2</sub>, vgl. dazu [12].
- [8] Vgl. R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 5.
- [9] **3a** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 25.02(2)$ ,  $b = 9.02(1)$ ,  $c = 16.09(2)$  Å,  $\beta = 102.1(1)$ °,  $V = 3549.0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ;  $R = 0.068$  für 1512 unabhängige Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, MoK<sub>α</sub>). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50767, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Irrgartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 211.
- [11] Als gelb-braunes Öl beschrieben von M. Zeldin, PhD Thesis, Pennsylvania State University 1966.
- [12] P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **96** (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 5.

## 1,3-Dihydro-1,3-diborete und ihre Radikalanionen\*\*

Von Rolf Wehrmann, Christine Pues, Hartmut Klusik und Armin Berndt\*

1,3-Dihydro-1,3-diborete **2** sind Derivate des nach ab-initio-Rechnungen energieärmsten  $C_2B_2H_4$ -Systems<sup>[11]</sup>. Experimentell wurde bisher das 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethyl-Derivat **2e** im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über neue Wege zu 1,3-Dihydro-1,3-diboreten und über ihre Radikalanionen, die isoelektronisch mit Radikalkationen von Cyclobutadienen<sup>[3]</sup> sind.

Das zu **2e** isomere Derivat **2a** lässt sich durch Umsetzung des 1,4-Dichlorids **1a**<sup>[4a]</sup> mit K/Na-Legierung in Pentan herstellen. Die analoge Reaktion von **1b**<sup>[4a]</sup> führt zu **2b**<sup>[4b]</sup>.

Das Derivat **2c** entsteht im Gemisch mit **3a** bei der Umsetzung des 1,3-Dichlorids **4a**<sup>[4a]</sup> mit K/Na-Legierung in siedendem Pentan. Erhitzen des Gemisches auf 170°C be-

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, R. Wehrmann, C. Pues, Dr. H. Klusik  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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