

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 Dihydroboretrings an (Abb. 2).

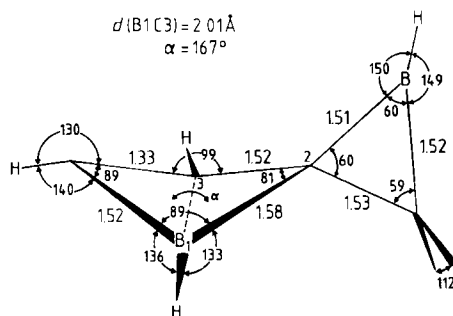


Abb. 2. HF/STO-3G-Parameter des spirocyclischen 1,2-Dihydroborets 3 (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]). Der Faltwinkel α ist der Winkel zwischen den Ebenen B1C2C3 und C3C4B1. Weitere Parameter sind B1H = 1.16, C3H = 1.09, C4H = 1.08, B5H = 1.15, C6H = 1.08 Å, \angle C2C3H = 128, \angle C4C3H =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

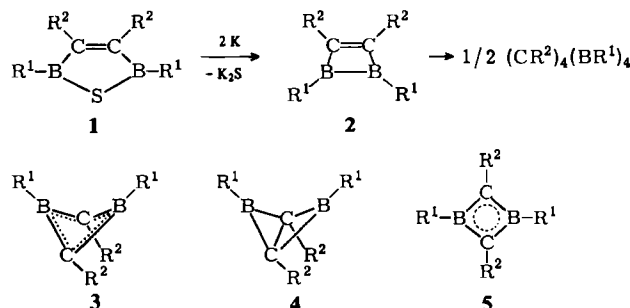
Eingegangen am 7. Februar,
ergänzt am 7. März 1984 [Z 701]

- [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 Doppelbindungslänge 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**

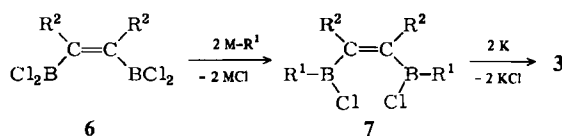
Von Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Bei der Entschwefelung des 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborols 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-1,2-diboret 2 oder 1,4-Dibora-1,3-butadien – postuliert, das zum *nido*-Carbaboran $(\text{CR}^2)_4(\text{BR}^1)_4$ dimerisiert^[1]. Versuche, durch elektronisch wirksame Substituenten in 1 eine Stabilisierung des Zwischenprodukts zu erreichen, führten mit Kalium nur zur Bildung der farbigen Anionen 1^{\ominus} und $1^{2\ominus}$ ($R^1 = \text{OEt}$, OiPr , 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 luftempfindlichen 1,3-Dihydro-1,3-diboret 3a, $\text{Fp} = 68-70^\circ\text{C}$.



Die spektroskopischen Daten^[4] sind in Einklang mit der Struktur 3. Da im Raman-Spektrum keine C=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.

^{11}B -NMR-Spektrums ($\delta=33.0$) ist auch ein Diboratetrahedran (als Anfangsglied der *closo*-Carbaborane $(\text{CH})_2(\text{BH})_n$ mit 10 Gerüstelektronen) auszuschließen; die chemische Verschiebung gegenüber der bei anderen Diorganaminoboranen^[6] deutet auf π -Anteile in den BN- und BC-Bindungen hin. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Temperaturbereich -93 bis $+90^\circ\text{C}$ 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 ($g=2.0029$, $a(^{11}\text{B})=10.3\text{ G}$) 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** ($\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{tBu}$) vorliegen^[7]. Weitere Derivate^[8] stimmen in ihren spektroskopischen Daten weitgehend mit **3a** überein.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[9] ergibt für **3a** eine gefaltete Ringstruktur, die gut mit den Berechnungen für $(\text{CH})_2(\text{BR}^1)_2$, $\text{R}^1=\text{H}^{[3]}$ oder $\text{NH}_2^{[12]}$, 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^[10]. 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^[3] 54.9 , 48.2°). Die Dimethylaminogruppen liegen nahezu (Abweichung $2-3^\circ$, 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.

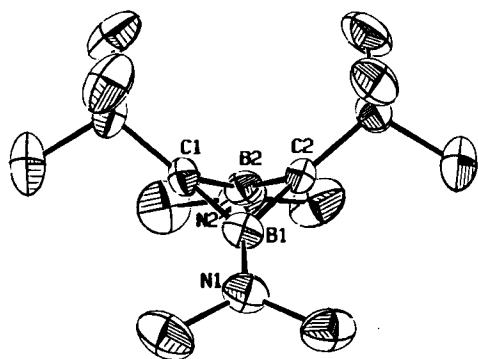


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel $^\circ$ (Standardabweichungen 0.005 Å bzw. 0.2°): C1–B1 1.501 , C1–B2 1.503 , C2–B1 1.505 , C2–B2 1.506 , C1–C2 1.814 , N1–B1 1.415 , N2–B2 1.404 ; B1–C1–B2 91.8 , B1–C2–B2 91.6 , 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^[3] 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^[3] 1.48 und 1.51) um ca. 0.05 Å kürzer als für Einfachbindungen. Dies weist auf π -Anteile in den vier BC-Bindungen hin, für die nur zwei π -Elektronen zur Verfügung stehen. Aufgrund unserer Befunde (B–C 1.51 , C...C 1.81 Å ; $\delta(^{13}\text{C})=90.8$) bevorzugen wir eine Beschreibung

als nichtebenes Molekül **3** mit delokalisierten π -Elektronen gegenüber einer Diborabicyclo[1.1.0]butan-Struktur **4**, für die C–C 1.40 – 1.50 , B–C 1.55 Å und $\delta(^{13}\text{C})=0$ – 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, $\text{Fp}=99$ – 100°C ; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta=1.20$ (s, 18 H); ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta=56.8$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta=155.0$ (breit, 2 C, C=C), 36.32 (s, 2 C, CMe_3), 32.30 (s, 6 C, CH_3). – **7a**: farblose Kristalle, $\text{Fp}=124$ – 126°C ; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=2.78$ (s, 6 H), 2.73 (s, 6 H), 1.28 (s, 18 H); ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta=34.8$; MS: m/z 318 (M^+ , 23%). – **3a**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=2.92$ (s, 12 H), 1.11 (s, 18 H); ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta=33.0$; ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta=90.8$ (breit, 2 C, BCB), 43.22 (q, 4 C, NCH_3), 32.68 (q, 6 C, CH_3), 32.62 (s, 2 C, CMe_3); MS: m/z 248 (M^+ , 61.2%), 233 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100%), 69 (Me_3CC^+ , 40%).
- [5] G. Maier, S. Pfriend, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520; G. Maier, S. Pfriend, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3988.
- [6] H. Nöth, 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. $\delta(^{11}\text{B})$ beträgt 35.9 oder 38.5 für $(\text{tBu})_2(\text{BMe})_2$, vgl. dazu [12].
- [8] Vgl. R. Wehrmann, C. Poes, 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 , $a=25.02(2)$, $b=9.02(1)$, $c=16.09(2)\text{ Å}$, $\beta=102.1(1)^\circ$, $V=3549.0\text{ Å}^3$, $Z=8$; $R=0.068$ für 1512 unabhängige Reflexe (Stoe-Winkelstadiometer, $\text{MoK}\alpha$). 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. Irngartinger, 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 Poes, Hartmut Klusik und Armin Berndt*

1,3-Dihydro-1,3-diborete **2** sind Derivate des nach ab-initio-Rechnungen energieärmsten $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$ -Systems^[1]. Experimentell wurde bisher das 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethyl-Derivat **2e** im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten^[2]. Wir berichten nun über neue Wege zu 1,3-Dihydro-1,3-diboretten und über ihre Radikalanionen, die isoelektronisch mit Radikalkationen von Cyclobutadienen^[3] sind.

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

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

[*] Prof. Dr. A. Berndt, R. Wehrmann, C. Poes, 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.