

^{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** ($\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=t\text{Bu}$) 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.

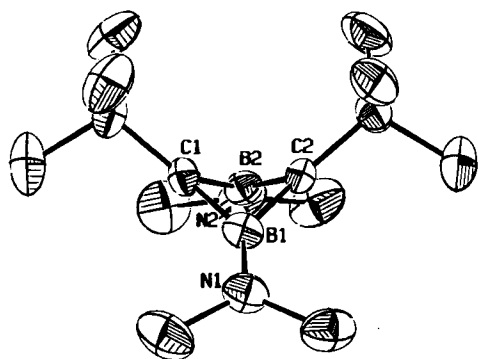


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel $^\circ$ (Standardabweichungen 0.005 Å bzw. 0.2°): C1–B1 1.501 , C1–B2 1.503 , C2–B1 1.505 , C2–B2 1.506 , C1–C2 1.814 , N1–B1 1.415 , N2–B2 1.404 ; B1–C1–B2 91.8 , B1–C2–B2 91.6 , 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 $(\text{CrBu})_2(\text{BMe})_2$, 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. Irgartinger, 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*

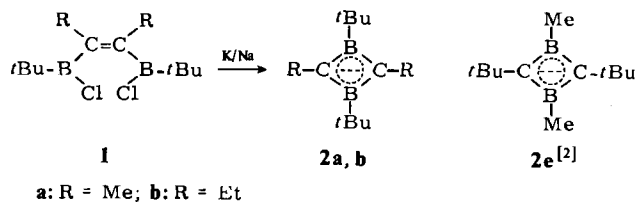
1,3-Dihydro-1,3-diborete **2** sind Derivate des nach ab-initio-Rechnungen energieärmsten $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$ -Systems^[1]. Experimentell wurde bisher das 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethyl-Derivat **2e** im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten^[2]. Wir berichten nun über neue Wege zu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

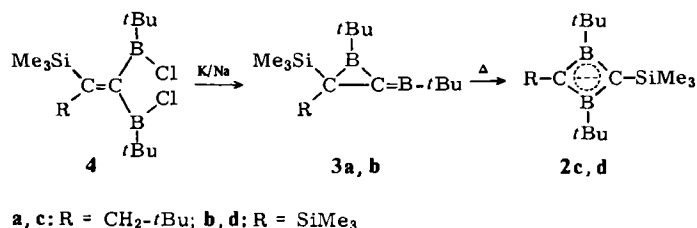
Das Derivat **2c** entsteht im Gemisch mit **3a** bei der Umsetzung des 1,3-Dichlorids **4a**^[4a] mit K/Na-Legierung in siedendem Pentan. Erhitzen des Gemisches auf 170°C be-

[*] 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.



wirkt Isomerisierung von **3a** zu **2c**. Entsprechend läßt sich **3b** [5] bei 170°C zu **2d** isomerisieren ($\Delta G_{3 \rightarrow 2}^* \approx 34$ kcal/mol).

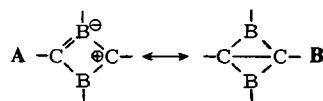


Die Struktur der neuen Verbindungen **2a–2d** [6] ergibt sich aus ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren sowie Raman- und Massenspektren. Die bei **2e** beobachteten Fragmentationen mit halber Molekülmasse (rel. Int. 34%) treten bei **2c** und **2d** nicht, bei **2a** und **2b** nur schwach (rel. Int. 2.6 bzw. 1.4%) auf. Da die Raman-Spektren von **2a–2d** keine Banden im Bereich für CC-Doppelbindungen enthalten, ist die Struktur der isomeren 1,2-Dihydro-1,2-diboreta auszuschließen.

Tabelle 1. NMR-Verschiebungen (δ -Werte, CDCl₃) der Gerüst-atome von **2a–2d** und ESR-Kopplungskonstanten (in G = 10⁻⁴ T) der entsprechenden Radikalanionen ($g = 2.0028$).

Verb.	2a/2a ^{⊖⊖}	2b/2b ^{⊖⊖}	2c/2c ^{⊖⊖}	2d/2d ^{⊖⊖}	2e [2]
$\delta(^{11}\text{B})$	41.2	40.3	42.4	45.0	35.9 oder 38.5 [7]
$\delta(^{13}\text{C})$	124.8	126.2	105.9 107.7	81.5	127–133 86.9 [7]
$a(^{11}\text{B})$	9.5	9.4	9.4	8.9	—
$a(\text{H})$	14.3	11.7	7.8	—	—
$a(^{29}\text{Si})$	—	—	8.8	7.0	—

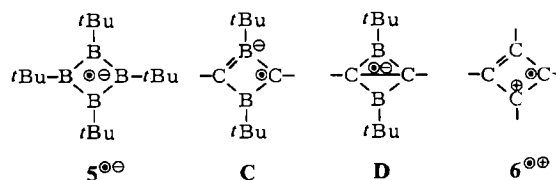
Die chemischen Verschiebungen für die Bor- und Kohlenstoffatome im Ringgerüst **2** (Tabelle 1) schließen die Struktur eines 2,4-Diborabicyclobutans aus, für die $\delta(^{11}\text{B}) \approx 80$ – wie bei Borirane[n] [5] – und $\delta(^{13}\text{C}) \approx 10$ – wie bei Bicyclobutanen [8] – zu erwarten sind. Die Abschirmung der Boratome spiegelt die π -Ladungsdichte entsprechend **A** (eine von vier äquivalenten Grenzformeln), die Abschirmung der Ring-C-Atome gegenüber Systemen mit positiver Partialladung am Kohlenstoff (1-tert-Butylborirene: $\delta(^{13}\text{C}) \approx 185$ [9a], Homoborirene: $\delta(^{13}\text{C}) \approx 190$ [9b]) eine **B** entsprechende 1,3-Wechselwirkung wider.



Diese Wechselwirkung wurde theoretisch vorhergesagt [1], die mit ihr einhergehende Faltung des Rings durch Röntgen-Strukturanalyse an 2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(dimethylamino)-1,3-dihydro-1,3-diboret [10] experimentell bestä-

tigt. Die Zunahme der Abschirmung der Ring-C-Atome bei sukzessivem Ersatz von Alkyl- durch Trimethylsilyl-Substituenten zeigt Zunahme der 1,3-Wechselwirkung und damit der Faltung infolge wachsender sterischer Hinderung an.

Die 1,3-Dihydro-1,3-diboreta **2a–2d** lassen sich mit K/Na-Legierung in Dimethoxyethan/Tetrahydrofuran zu Radikalanionen reduzieren. Die große ESR-Kopplungskonstante der Methylprotonen in **2a**^{⊖⊖} von 14.3 G (Tabelle 1; vgl. 26.9 G in ^oCH₂CH₃) weist darauf hin, daß das ungepaarte Elektron sich fast ausschließlich an den Kohlenstoffatomen des Rings aufhält. Die im Vergleich zu **5**^{⊖⊖} ($a(^{11}\text{B}) = 1.2$ G) [11] großen ¹¹B-Kopplungskonstanten müssen daher im wesentlichen auf Spinpolarisation infolge großer Spindichte an C² und C⁴ beruhen und negative Vorzeichen haben. Die Elektronenstruktur der Radikalanionen **2a**^{⊖⊖}–**2c**^{⊖⊖} wird also durch **C** (eine von vier äquivalenten Grenzformeln) beschrieben, 1,3-Wechselwirkung entsprechend **D** spielt keine Rolle, die Radikale sind planar.



Eingeebnet sind nach Rechnungen [3a, 12] auch die mit **2**^{⊖⊖} isoelektronischen Radikalkationen **6**^{⊖⊖} von Cyclobutadienen gegenüber den gefalteten Dikationen **6**^{2⊖} [13]. Starke sterische Hinderung führt zu Faltung und 1,3-Wechselwirkung: Die Zunahme von $a(^{11}\text{B})$ von –9.4 auf –8.9 G und die Abnahme von $a(^{29}\text{Si})$ auf 7.0 G in **2d**^{⊖⊖} gegenüber 8.8 G in **2c**^{⊖⊖} zeigen eine Verschiebung von Spindichte vom Kohlenstoff zum Bor an. Auch für das sterisch stark behinderte Radikalkation des Tetra-tert-butylcyclobutadiens wird eine von der Planarität abweichende Vierringstruktur angenommen [3a].

Eingegangen am 23. Dezember 1983,
ergänzt am 24. Februar 1984 [Z 673]

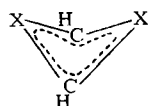
- [1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.
- [2] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 48.
- [3] a) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Chem. Ber.* **117** (1984) 172; b) Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 639; c) J. L. Courtneidge, A. G. Davies, E. Luszyk, J. Luszyk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 155; und jeweils zit. Lit.
- [4] a) H. Klusik, C. Poes, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984), im Druck; b) Arbeitsvorschrift: Zu 6.96 g (24 mmol) **1b** in 20 mL Pentan gibt man bei –78°C 0.85 g (24 mmol) K/Na-Legierung, rührt 1 h, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann so lange (ca. 8 d), bis NMR-spektroskopisch kein **1b** mehr nachweisbar ist. NaCl/KCl und überschüssige Legierung werden mit einer Umkehrfritte abgetrennt, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert [6].
- [5] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- [6] **2a**: farblose Flüssigkeit, Kp = 153°C (Ausbeute 9%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 (s, 6 H, Me), 1.05 (s, 18 H, tBu); ¹³C-NMR (CDCl₃, –36°C): δ = 124.8 (s, 2 C, BCB, breit), 28.8 (q, 6 C, tBu), 19.2 (s, 2 C, BCBMe₃, breit), 13.0 (q, 2 C, Me); MS: m/z 190 (M^+ , 9.1%), 175 (M^+ – CH₃, 14.1%), 133 (M^+ – tBu, 100%), 106 (M^+ – 84, 59.9%). – **2b**: farblose Flüssigkeit, Kp = 30°C/0.6 Torr (Ausbeute 30%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.41 (q, J = 8 Hz, 4 H, CH₂), 1.05 (s, 18 H, tBu), 0.97 (t, J = 8 Hz, 6 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, –30°C): δ = 126.2 (s, 2 C, BCB, breit), 29.3 (q, 6 C, tBu), 21.7 (t, 2 C, CH₂), 19.0 (s, 2 C, BCBMe₃, breit), 16.6 (q, 2 C, CH₃); MS: m/z 218 (M^+ , 18.9%), 161 (M^+ – tBu, 100%), 134 (M^+ – 84, 19.4%). – **2c**: farblose Flüssigkeit, Kp = 56°C/10⁻² Torr (Ausbeute: 58%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.31 (s, 2 H, CH₂), 1.04 (s, 18 H, tBu), 0.82

- (s, 9H, CH₂tBu), 0.16 (s, 9H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, -30°C): δ = 107.7, 105.9 (s, je 1C, BCB, breit), 42.0 (t, 1C, CH₂), 31.0 (s, 1C, CH₂-CMe₃), 29.4 (q, 6C, B-CMe₃), 29.2 (q, 3C, CH₂-CMe₃), 18.9 (s, 2C, B-CMe₃, breit), 1.2 (q, 6C, SiMe₃); MS (27 eV): m/z 304 (M⁺, 64%), 247 (M⁺ - tBu, 100%), 73 (SiMe₃⁺, 33%). - **2d**: farblose Kristalle, Subl. 80°C/10⁻² Torr, Fp = 72-74°C (Ausbeute ca. 90%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 (s, 18H, tBu), 0.09 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, -42°C): δ = 81.5 (s, 2C, BCB, breit), 29.3 (q, 6C, tBu), 18.6 (s, 2C, B-CMe₃, breit), 1.0 (q, 6C, SiMe₃); MS: m/z 306 (M⁺, 74%), 291 (M⁺ - CH₃, 77%), 249 (M⁺ - tBu, 89%), 73 (SiMe₃⁺, 100%).
- [7] 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.
- [8] M. Christl, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2781.
- [9] a) C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 313; b) R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *ibid.* 96 (1984) 369 bzw. 23 (1984) Nr. 5.
- [10] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
- [11] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C 17.
- [12] W. T. Borden, E. R. Davidson, D. Feller, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5725.
- [13] K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4302.

Gefaltete Strukturen von 1,3-Dihydro-1,3-diboreten und Bicyclobutan-2,4-dion: Nicht-planare 2π-Hückel-aromatische Moleküle**

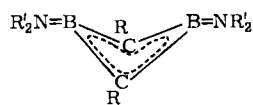
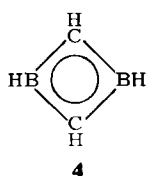
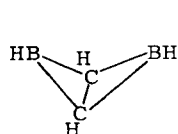
Von Paul von Ragué Schleyer*, Peter H. M. Budzelaar, Dieter Cremer und Elfi Kraka

Nach Rechnungen von Krogh-Jespersen et al.^[1] bevorzugt das Cyclobutadien-Dikation eine gefaltete Struktur 1. Auch für das isoelektronische 1,3-Dihydro-1,3-diboret favorisieren theoretische Argumente^[1b] eine solche „nicht-klassische“ Struktur 2.



- 1, X = CH⁺
2, X = BH

Mit dem ungewöhnlichen C...C-Abstand von 1.86 Å (aus ab-initio-Rechnungen unter Verwendung einer 4-31G-Basis) sollte 2 stabiler sein als die „klassische“ Struktur 3 oder die planare Alternative 4 für ein Hückel-aromatisches 2π-System^[1b].



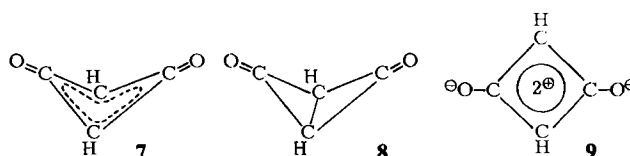
- 5, R = C(CH₃)₃, R' = CH₃
6, R = R' = H

Vor kurzem gelangen unabhängig voneinander in drei Laboratorien^[2-4] die ersten Synthesen von Derivaten des 1,3-Dihydro-1,3-diborets. Das Ergebnis einer Röntgen-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. P. H. M. Budzelaar
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Priv.-Doz. Dr. D. Cremer, Dr. E. Kraka
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[**] 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 ein Stipendium. Wir danken Dr. T. Clark für die 3-21G-Rechnungen an 2.

Strukturanalyse an der Verbindung 5^[4] stimmt bemerkenswert gut mit unseren Vorhersagen für 2 (vgl. Tabelle 1) überein. So ist der experimentell bestimmte C...C-Abstand von 1.81 Å wesentlich größer als die zentrale CC-Bindungslänge in Bicyclobutan (1.50 Å)^[5]. Die kurzen exocyclischen BN-Bindungen in 5 (1.41 Å) deuten einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter an. Nichtsdestoweniger beeinflussen die Me₂N-Substituenten, die sehr gute π-Donoren sind, die geometrischen Verhältnisse im Vergleich zu 2 nur in geringem Maße. Zur weiteren Untersuchung dieses Aspekts haben wir nun auch die Struktur von 6, eines einfacheren Analogons von 5, berechnet (3-21G-Basis)^[6]. Um Vergleiche auf gleicher Basis zu ermöglichen, wurde 2 erneut berechnet und zusätzlich das isoelektronische „organische“ Gegenstück zu 6, nämlich Bicyclobutan-2,4-dion 7.



Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen, stimmt die berechnete Struktur von 6 noch besser als die von 2 mit der experimentell bestimmten Struktur von 5^[4] überein. Der große Abstand C...C sowie die B=N-Bindungslängen sind in beiden Strukturen fast identisch, der berechnete Faltwinkel α ist um nur 4° kleiner als der im Experiment ermittelte. Unter Berücksichtigung der sperrigen Substituenten in 5 ist eine bessere Übereinstimmung kaum zu erwarten.

Die Elektronendichteverchiebung N→B von ca. 0.2 π-Elektronen in 6 hat eine Abnahme der Verschiebung C→B um nur ca. 0.04e zur Folge; dadurch wächst die Inver-

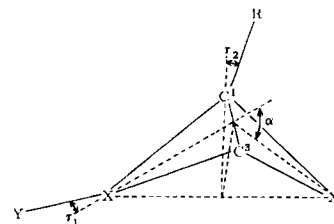


Tabelle 1. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Strukturen.

Verbindung	Datenquelle [a]	Abstände [Å]		Winkel [°]			
		C'...C ³	C'-X	HCC	α	τ ₁	τ ₂
1 (D _{2d})	4-31G opt. [1a]	1.973	1.431	160.6	35.8		1.5
	6-31G* opt. [1a]	1.928	1.414	157.1	42.6		1.6
2 (C _{2v})	STO-3G opt. [1b]	1.754	1.477	140.6	54.9	6.2	7.4
	4-31G teilo. [1b]	1.858	1.510	141.0	48.2	5.2	11.4
	3-21G opt. [b]	1.883	1.521	141.4	47.6	5.1	11.5
5	exp. [4]	1.814	1.504 [c]		52	2-3	12
6 (C _{2v})	3-21G opt.	1.794	1.528 [d]	133.9	48.4	6.4	16.7
7 (C _{2v})	3-21G opt.	1.762	1.464 [e]	139.4	45.8	6.9	13.3
Bicyclobutan	exp. [5]	1.497	1.498	128.3	58.3	-0.7	11.5
	3-21G opt.	1.484	1.513	134.7	61.8	1.4	3.0
	6-31G* opt. [f]	1.466	1.489	132.5	59.9	1.4	6.0

[a] Bei den quantenchemischen Modellrechnungen wurde zur Geometrieoptimierung die jeweils angegebene Basis verwendet. Die Genauigkeit der Resultate sollte in der angegebenen Reihenfolge (STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G*) im allgemeinen zunehmen. [b] T. Clark, unveröffentlicht. [c] Mittelwert, BN 1.410 Å. [d] Abstände BN 1.403, CH 1.075, NH 1.000 Å; Winkel BNH 122.6, CBNH 171.8°. [e] Abstände CO 1.196 (in 9 1.208), CH 1.066 Å. [f] Zu 4-31G- und 6-31G*-Geometrie vgl. K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1227.