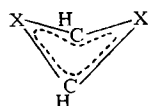


- (s, 9H, CH₂tBu), 0.16 (s, 9H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, -30°C): δ = 107.7, 105.9 (s, je 1C, BCB, breit), 42.0 (t, 1C, CH₂), 31.0 (s, 1C, CH₂-CMe₃), 29.4 (q, 6C, B-CMe₃), 29.2 (q, 3C, CH₂-CMe₃), 18.9 (s, 2C, B-CMe₃, breit), 1.2 (q, 6C, SiMe₃); MS (27 eV): m/z 304 (M⁺, 64%), 247 (M⁺ - tBu, 100%), 73 (SiMe₃⁺, 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**

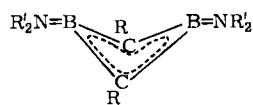
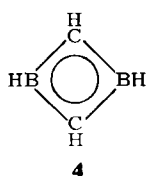
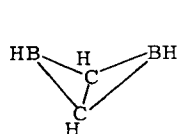
Von Paul von Ragué Schleyer*, Peter H. M. Budzelaar, Dieter Cremer und Elfi Kraka

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].



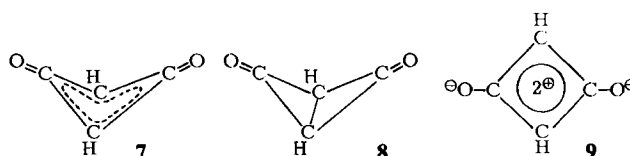
- 5, R = C(CH₃)₃, R' = CH₃
6, R = R' = H

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-

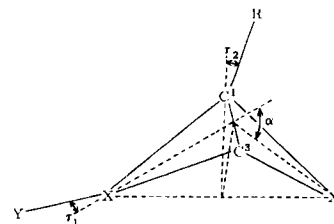


Tabelle 1. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Strukturen.

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.

sionsbarriere für das Durchlaufen der planaren Struktur bei 6 um 4 kcal/mol gegenüber 2, andere Effekte sind geringer. Aufgrund des elektropositiven Charakters von Bor sollte auch anderen elektronegativen Substituenten (z. B. OR oder F) kein größerer Einfluß auf die geometrischen Parameter des Rings zukommen.

Anhand unserer Daten können wir voraussagen, daß auch Bicyclobutan-2,4-dion^[7] wie 1, 2, 5 und 6 eine nicht-klassische gefaltete Struktur 7 bevorzugen wird (vgl. Tabelle 1). Der optimierte Abstand C1 · · · C3 von 1.76 Å in 7 schließt die klassische Formulierung 8 aus; dieser Abstand entspricht einem Mittelwert zwischen dem in Bicyclobutan (1.50 Å)^[5] und dem berechneten Abstand in der planaren Struktur 9 (2.01 Å). Die Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ zeigt eine erhebliche Zunahme von negativer Ladung zwischen C1 und C3 beim Übergang von 9 zu 7. Die Eigenschaften von $\rho(r)$ in 7 sind typisch für eine Situation im Vorstadium der C–C-Bindungsbildung^[8]. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen C und O ist ungefähr gleich derjenigen zwischen B und N; die Bindungsverhältnisse in 6 und 7 sind also sehr ähnlich.

Die formale Struktur 9 legt nahe, daß ein planares Molekül vom 2π -Hückel-aromatischen Charakter des viergliedrigen Rings profitieren sollte. 9 ist jedoch um 14.6 bzw. 13.2 kcal/mol weniger stabil als 7 (6–31G*- bzw. 3–21G-Basis); die Inversionsbarriere für 6 sollte noch höher sein (20.6 bzw. 18.4 kcal/mol). Wie die $\rho(r)$ -Analyse verdeutlicht, ist die Elektronendelokalisierung in gefaltetem 6 und 7 ebenfalls groß; sie wird durch die hier begünstigte 1,3-Wechselwirkung verstärkt. Zur Stabilität der gefalteten Strukturen tragen sowohl π - als auch σ -Effekte bei^[1]. Einmal mehr weisen unsere Rechnungen darauf hin, daß ein aromatisches 2π -System nicht notwendigerweise die Planarität eines Vierrings wie 1, 2, 5 oder 6 bedingt.

Unsere Befunde an 7 lassen sich für eine Vielzahl von Quadratsäurederivaten^[7] verallgemeinern. Mit guten π -Donoren als Substituenten sind solche Moleküle planar^[9], und wir suchen nun nach Beispielen mit nicht-planaren Strukturen. Gruppen mit C=N- oder C=C-Bindungen^[10] als Substituenten an C2 und C4 von Bicyclobutan könnten ebenfalls zu partiell geöffneten Strukturen wie 7 mit einer stark gedehnten Bindung zwischen C1 und C3 führen^[11].

Eingegangen am 18. Januar,
in veränderter Fassung am 5. März 1984 [Z 683]

- [1] a) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4301; J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 356; b) 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. – Eine Wiederholung der Experimente führte zu $\delta(^{13}\text{C}) = 86.9$ für die Kohlenstoffatome im Ringgerüst; $\delta(^{11}\text{B})$ beträgt 35.9 oder 38.5, der andere Wert ist dem entsprechenden Boriren zuzuordnen.
- [3] R. Wehrmann, C. Poes, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
- [4] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
- [5] Vgl. P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutos, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5865 und zit. Lit.
- [6] Programmserie „Gaussian 80“: J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, H. B. Schlegel, D. J. DeFrees, S. Topiol, L. R. Kahn, J. A. Pople, *QCPE* 13 (1981) 406.
- [7] Vgl. R. Gleiter, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 214; R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980, insbesondere Kap. 10; A. H. Schmidt, *Synthesis* 1980, 961; MNDO-Rechnungen (J. Macheleid, R. Weiß; Erlangen) sagen ebenfalls eine nichtplanare Struktur für 7 voraus.
- [8] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta*, im Druck.
- [9] M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, J. Bernstein, E. Goldstein, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 57; A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslavsek, W.

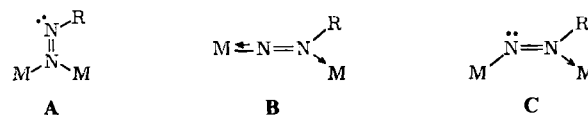
Schuckmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 823; D. G. Farnum, M. A. Neuman, W. T. Suggs Jr., *J. Cryst. Mol. Struct.* 4 (1974) 199; H. Dietrich, W. Mahdi, P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.

- [10] D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1216.
- [11] Lange Bindungen wurden auch in einigen verbrückten Annulenen gefunden: R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6426; H. B. Bürgi, E. Scheffter, J. D. Dunitz, *Tetrahedron* 31 (1975) 3089; D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 865; sowie auch in einigen homoaromatischen Kationen: 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; vgl. auch E. Ōsawa, Y. Onuki, K. Mislow, *ibid.* 103 (1981) 7475.

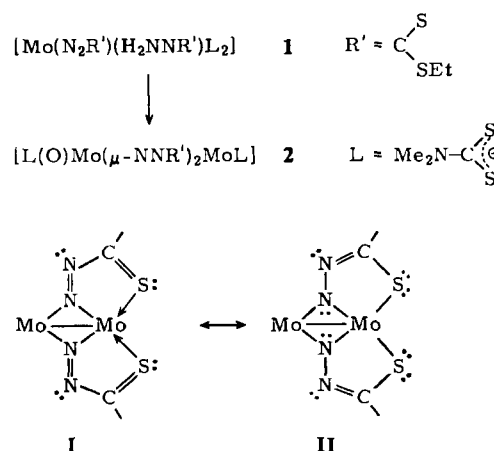
Ein zweikerniger Molybdänkomplex mit zwei μ -Hydrazido(3-)-N-Liganden

Von Rainer Mattes* und Heinz Scholand

Alkyldithiocarbazate $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{SR}$ sind vielseitige Liganden: So sind Komplexe mit N-, S- oder N,S-kooordinierten neutralen Liganden bekannt, ebenso Chelatkomplexe der einfach (an N^α) oder zweifach (an N^α und N^β) deprotonierten Liganden^[1]. Auch Diazenido-Komplexe können durch Umsetzung von Alkyldithiocarbazaten erhalten werden^[2]. In einkernigen Verbindungen dieser Art fungiert die $\text{N}_2\text{R}'$ -Gruppe entweder als formaler 3-Elektronen-Donor mit linearer M–N–N-Anordnung oder als 1-Elektronen-Donor mit gewinkelter M–N–N-Anordnung. Für zweikernige Komplexe mit Diazenido-Brückenliganden kommen die Strukturtypen A–C in Frage; für alle drei Fälle sind schon Beispiele bekannt^[3].



Bei Versuchen, den Diazenido-hydrazido(1-)-molybdän-Komplex 1^[2] durch Protonierung in den entsprechenden Hydrazido(2-)-Komplex umzuwandeln, erhielten wir jetzt den neutralen, diamagnetischen Zweikernkomplex 2^[4].



Der Molybdänkomplex 2 stellt ein neuartiges Beispiel für die vielfältigen Ligandeneigenschaften von Alkyldithiocarbazaten dar. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[5] er-

[*] Prof. Dr. R. Mattes, Dipl.-Chem. H. Scholand
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster