

Unsere theoretischen Untersuchungen an $C_2B_2H_4$ -Isomeren^[2] ergaben nun für **1** eine zwar verwandte, aber doch deutlich andere Struktur (noch immer mit $B=C$ -Bindung), und sie bestätigten den von Berndt et al. vorgeschlagenen Topomerisierungsmechanismus^[3]. Wir studierten die Isomere **2–6**. Die Geometrien wurden auf HF/6-31G*-Niveau optimiert und die Energien durch Einzelpunkt-Rechnungen bei optimierter Geometrie mit Møller-Plesset-Elektronen-Korrelationsabschätzungen dritter Ordnung (MP3) ermittelt^[4]. Die relativen Energien von **3–6** zeigt Tabelle 1.

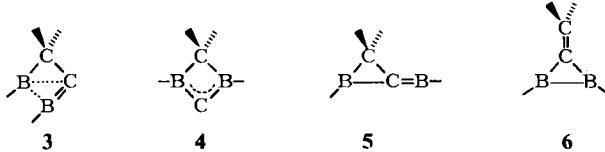


Tabelle 1. Relative Energien von **3–6** und der Einfluß von CH_3 - und SiH_3 -Substituenten [a].

| Verb. | $E_{rel.}$ [b] $C_2B_2H_4$ | Substituenteneffekt [c] CH_3 an B | $E_{rel.}$ [d] ($H_3Si)_2CC(BCH_3)_2$ |
|----------|-------------------------------|--|---|
| 3 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 14.3 | -5.6 | 10.2 |
| 5 | 26.2 | -7.3 | 15.3 |
| 6 | 24.4 | 1.9 | 23.8 |

[a] Energien in kcal/mol bezogen auf **3** = 0 kcal/mol. [b] MP3/6-31G*//6-31G*. [c] Einzelpunkt-HF/6-31G-Rechnungen mit HF/6-31G*-optimierten Gerüstgeometrien und Standardbindungsängen und -winkeln der XH_3 -Substituenten. [d] Werte bei Annahme einer Additivität der Substituenteneffekte (siehe Text).

Während die „klassische“ Struktur **2** bei Verwendung eines kleinen Basissatzes (3-21G) einem lokalen Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht, trifft dies für die HF/6-31G*-Rechnungen nicht mehr zu; durch Optimierung wird direkt Struktur **3** erhalten. Das Carben **4**^[2d] (C_{2v} -Symmetrie) entspricht einem lokalen Minimum – unabhängig vom Basissatz. Demnach müssen **3** und **4** durch einen Übergangszustand getrennt sein; für diesen kommt als Struktur **5** in Frage (6-31G*). In Abbildung 1 sind Bindungsängen von **3** und **5** angegeben. Auch für das Isomer **6** wurden Rechnungen durchgeführt (Tabelle 1)^[2]. Da **3** nach unseren Rechnungen das bei weitem stabilste $C_2B_2H_4$ -Isomer ist, schlagen wir für das „Diboramethylen-cyclopropan“ **1** von Berndt et al.^[1] eine entsprechende Struktur vor. Die spektroskopischen Daten von **1**^[1] wären auch mit einer zu **3** analogen Struktur vereinbar.

Das ungewöhnliche Molekül **3** hat normale B_1-C_1 - und $C_1-C_2-\sigma$ -Bindungen und eine Dreizentren- π -Bindung ($C_2-B_2-B_1$) (Abb. 1). Für das σ -Gerüst des $B_1C_2B_2$ -Rings stehen nur vier Elektronen zur Verfügung. Das bindende σ_2 -Walsh-Orbital ist besetzt, nicht jedoch das antibindende Pendant. Dies führt zu schwachen B_1-C_2 - und B_1-B_2 -Bindungen (gestrichelt) und zu einer starken C_2-B_2 -Doppelbindung^[5].

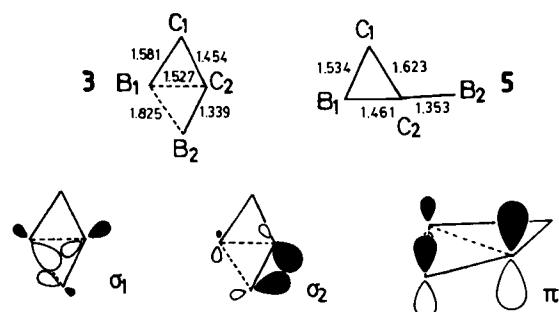
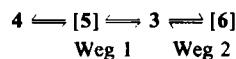


Abb. 1. Berechnete Bindungsängen [Å] von **3** und **5** (oben) sowie schematische Darstellung der bindenden Orbitale im $B_1C_2B_2$ -Ring von **3** (unten).

Die Topomerisierung von **1** (in unserem Fall von **3**) kann auf zwei Wegen verlaufen, vorausgesetzt es gibt keine nichtplanaren Zwischenstufen (unsere Suche danach blieb erfolglos).



Die Barriere der Topomerisierung beträgt entweder 26.2 kcal/mol (Weg 1) oder 23.7 kcal/mol (Weg 2). Bevor diese Werte mit dem experimentellen Ergebnis (11.4 kcal/mol)^[1] verglichen werden können, sind die Substituenteneffekte zu berücksichtigen. Wir simulierten die elektronischen Effekte der $SiMe_3$ - und tBu -Substituenten in **1** mit SiH_3 -bzw. CH_3 -Gruppen; **4** und **5** werden durch diese Gruppen stabilisiert, auf **6** haben sie hingegen keinen Einfluß (Tabelle 1, rechte Spalte). Weg 1 wird damit für die Topomerisierung von **1** gegenüber Weg 2 favorisiert (Energieunterschied ca. 10 kcal/mol). Für den Energiegehalt von **3** sind auch sterische Effekte bedeutsam, da die sperrigen tBu -Substituenten an den beiden B-Atomen eng benachbart sind. Dieser Effekt sollte **3** relativ zu **4** und **5** um einige kcal/mol destabilisieren, wodurch die Topomerisierungsbarriere unter den anhand der Substituenteneffekte ermittelten Wert von 15.3 kcal/mol gesenkt würde. Weg 1 ist folglich mit der experimentell bestimmten Topomerisierungsbarriere in Einklang. Das dabei auftretende Zwischenprodukt **4** erklärt einige der beobachteten Reaktionen von **1**^[3].

Eingegangen am 15. Mai 1984,
in veränderter Fassung am 9. Juli 1984 [Z 834]

- [1] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- [2] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4843; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *ibid.* **103** (1981) 2589; c) P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **96** (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 374; d) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, T. Clark, K. Krogh-Jespersen, unveröffentlicht.
- [3] H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg 1983; R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 10.
- [4] Es wurde die GAUSSIAN-82-Programm-Serie (J. S. Binkley, M. Frisch, K. Raghavachari, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, R. A. Whiteside, E. Fluder, R. Seeger, J. A. Pople, GAUSSIAN 82, Ausgabe A) benutzt.
- [5] Kürzlich durchgeführte Berechnungen an **3** stimmen mit unseren Ergebnissen überein: G. Frenking, H. F. Schaefer III, unveröffentlicht.

1,3-Diboretane**

Von Rolf Wehrmann, Hartmut Klusik und Armin Berndt*
Professor Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

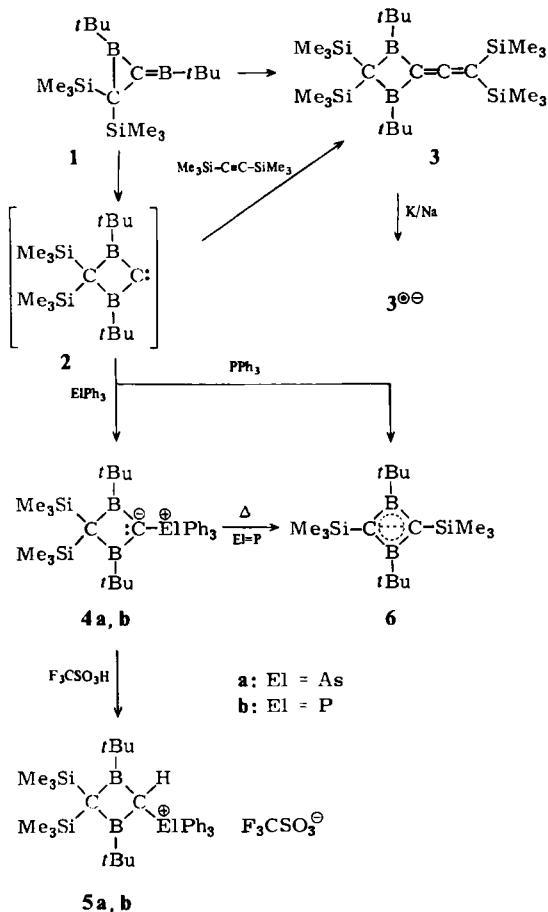
1,3-Diboretan wurde bisher nur rechnerisch behandelt^[1]. Wir beschreiben hier Synthese und Charakterisierung der Derivate **3–5**.

Das Ethenylenid-1,3-diboretan **3** entsteht als einziges Produkt, wenn 2-*tert*-Butylborandiyl-boriran **1**^[2,3] und Bis(trimethylsilyl)acetylen in Pentan 10 d unter Rückfluß erhitzt werden. **1** verhält sich bei dieser Reaktion, als ob es sich zunächst in das Carben **2** umwandelte^[4,5]. Dies gilt auch für die Umsetzungen von **1** mit Triphenylarsan und dem Carbenabfangreagens^[6] Triphenylphosphoran, die bei 20°C zu den Yliden **4a** bzw. **4b** führen; bei der Reaktion

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit PPPh_3 entsteht neben **4b** in gleichem Anteil das 1,3-Dihydro-1,3-diboret **6**^[7], das auch beim Erhitzen von **4b** auf 180°C erhalten wird. Die Ylide **4a** und **4b** lassen sich in Chloroform mit Trifluormethansulfonsäure zu den 1,3-Diboretanen **5a** bzw. **5b** protonieren. Reduktion von **3** mit K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran/Dimethoxyethan führt zum Radikal anion **3^{•-}** ($\alpha^{(11)\text{B}} = 0.58$ mT, $\alpha^{(29)\text{Si}} = 3.43$ mT, $g = 2.0024$).



Die Struktur der Verbindungen **3-5** ergibt sich aus ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie Massenspektren^[8]; **3** zeigt im IR-Spektrum eine Allenbande bei 1870 cm^{-1} . Die Abschirmung der Boratome in **4a,b** ($\delta(^1\text{B})=61$ bzw. 59) gegenüber denen in **3** ($\delta=78$) spiegelt die Delokalisierung der negativen Ladung der ylidischen C-Atome ($\delta(^{13}\text{C})=83.1$ bzw. 81.5) wider. Für Dialkylboryl-triphenylphosphonium-Ylide wurden inzwischen ähnliche ^{11}B -NMR-Verschiebungen ($\delta=51-58$) beschrieben^[9]. Die Ylidstruktur von **4b** wird auch durch die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten der Phenyl-C-Atome gestützt, die denen anderer Triphenylphosphorane^[10] entsprechen. Die Strukturen von **5a,b** folgen aus der Aufspaltung der Signale der protonierten C-Atome in ein Dublett und dem Auftreten von je zwei Signalen für die Trimethylsilylgruppen. Beim Abkühlen werden die ^{13}C -Signale der Phenylgruppen von **5a,b** breiter^[8]; dies deutet auf behinderte Rotation um die C- EtPh_3 -Bindung, unseres Wissens der erste Nachweis behinderter Rotation einer Triphenylphosphonium- und Triphenylarsoniumgruppe.

Eingegangen am 27. Dezember 1983,
ergänzt am 8. Juni 1984 [Z 874]

- [2] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.

[3] 1 hat möglicherweise eine nichtklassische Struktur [4].

[4] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.

[5] Diese Vermutung (siehe H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg 1983, S. 107) wurde inzwischen durch Rechnungen bestätigt [4].

[6] A. J. Speziale, G. J. Marco, K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1260, A. J. Speziale, K. W. Ratts, *ibid.* 84 (1962) 854.

[7] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 372.

[8] 3: Gelbe Kristalle, $F_p = 120^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.17, 0.15 (s, je 18 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 195.6$ (s, 1, sp-C); 83.4 (s, 1, $\text{B}-\text{C}=\text{C}$, breit), 67.1 (s, 1, $\text{C}-\text{Si}=\text{C}$), 46.6 (s, 1, C , CSi_2 , breit), 29.9 (s, 2 C, $\text{B}-\text{CMe}_3$, breit), 29.1 (q, 6 C, $t\text{Bu}$), 4.9, 1.3 (q, je 6 C, SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 78$; IR (Film): $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$); MS (28 eV): m/z 476 (M^+ , 47%), 419 (M^+ - 57, 100). - 4a: Farblose Kristalle (aus CHCl_3); Zers. bei ca. 125°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.81$ -7.34 (m, 15 H, arom. H), 0.68 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.25 (s, 18 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -34°C): $\delta = 132.7$, 132.3, 131.2, 128.9 (18 C, arom. C), 83.1 (1 C, $\text{B}-\text{C}-\text{As}$, breit), 35.3 (1 C, CSi_2 , breit), 30.8 (6 C, $t\text{Bu}$), 23.9 (2 C, CMe_3 , breit), 5.7 (6 C, SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 63$ (36°C , $\nu_{1/2} \approx 1100 \text{ Hz}$), 58 (91°C , $\nu_{1/2} \approx 500 \text{ Hz}$). - 4b: Farblose Kristalle (aus CHCl_3), Zers. bei ca. 180°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.72$ -7.39 (m, 15 H, arom. H), 0.62 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.23 (s, 18 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 133.8$ (6 C, $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$, 131.4 (3 C, $^4\text{J}(\text{CP}) \approx 0.2 \text{ Hz}$, 130.6 (3 C, $^1\text{J}(\text{CP}) = 87.1 \text{ Hz}$), 128.1 (6 C, $^3\text{J}(\text{CP}) = 11.6 \text{ Hz}$), 81.5 (1 C, $\text{B}-\text{C}-\text{P}$, $^1\text{J}(\text{CP}) = 84.5 \text{ Hz}$, breit), 36.0 (1 C, CSi_2 , $^3\text{J}(\text{CP}) = 32 \text{ Hz}$, breit), 31.0 (6 C, $t\text{Bu}$), 24.1 (2 C, CMe_3 , breit), 6.4 (6 C, SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 59$ (25°C , $\nu_{1/2} \approx 800 \text{ Hz}$), 55 (90°C , $\nu_{1/2} \approx 360 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.9$; MS (28 eV): m/z 553 ($M^+ - \text{CH}_3$, 13%), 511 ($M^+ - t\text{Bu}$, 100). - 5a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.82$ -7.58 (m, 15 H, arom. H), 2.90 (s, 1 H, $\text{H}-\text{C}-\text{As}$), 0.81 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.46, 0.39 (s, je 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -38°C): $\delta = 134.0$ (3 C), 132.1, 130.6 (je 6 C), 125.4 (3 C, breit), 118.1 (q, 1 C, CF_3 , $^1\text{J}(\text{CF}) = 317 \text{ Hz}$), 64.0 (1 C, CSi_2 , breit), 33.6 (d, 1 C, $\text{H}-\text{C}-\text{As}$, $^1\text{J}(\text{CH}) = 116 \text{ Hz}$, breit), 28.7 (6 C, $t\text{Bu}$), 27.5 (2 C, CMe_3 , breit), 6.1, 4.5 (je 3 C, SiMe_3); $\delta(^{11}\text{B})$ wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar. - 5b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.74$ -7.59 (m, 15 H, arom. H), 2.85 (d, 1 H, $\text{H}-\text{C}-\text{P}$, $^2\text{J}(\text{PH}) = 21 \text{ Hz}$), 0.69 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.42, 0.40 (s, je 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 134.9$ (d, 3 C, $^4\text{J}(\text{CP}) = 3.0 \text{ Hz}$, bei -34°C breit), 133.4 (d, 6 C, $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$, bei -34°C breit), 130.1 (d, 6 C, $^3\text{J}(\text{CP}) = 12.5 \text{ Hz}$), 122.4 (d, 3 C, $\text{C}-\text{P}$, $^1\text{J}(\text{CP}) = 102 \text{ Hz}$, breit), 118.6 (q, 1 C, CF_3 , $^1\text{J}(\text{CF}) = 318 \text{ Hz}$), 65.0 (d, 1 C, CSi_2 , $^3\text{J}(\text{CP}) = 21 \text{ Hz}$, -34°C , breit), 34.0 (dd, 1 C, $\text{H}-\text{C}-\text{P}$, $^1\text{J}(\text{CP}) = 43 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{CH}) = 110 \text{ Hz}$, -34°C , breit), 28.9 (6 C, $t\text{Bu}$), 27.7 (2 C, CMe_3 , -34°C , breit), 6.5, 5.0 (je 3 C, SiMe_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.0$; $\delta(^{11}\text{B})$ wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar.

[9] H. J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381.

[10] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 940.

Ungewöhnliche Umwandlung eines Alkin-Wolfram-Komplexes in eine Wolframacyclopropanverbindung durch Nitrosylchlorid**

Von Helmut Guido Alt, Heidi Ingrid Hayen,
Heinz-Peter Klein und Ulf Thewalt*

Neutrale Carbonyl-Übergangsmetallkomplexe reagieren mit Nitrosylchlorid in der Regel zu Chloronitrosyl-Komplexen^[1]. Auch die Umsetzung des Acetylalkin-Komplexes **1**^[2] mit ClNO ergibt unter Insertion des Alkinliganden in die Wolfram-C-Acetylbindung einen Chloronitrosyl-Komplex **2**, allerdings als Nebenprodukt. Als Hauptprodukte lassen sich die Wolframacyclopropkomplexe **3a,b** isolieren, deren Identitäten durch IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren belegt sind; von den vier möglichen

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Dipl.-Chem. H. I. Hayen
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30 D-8580 Bayreuth

Dr. H.-P. Klein, Prof. Dr. U. Thewalt
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

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