

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-Berechnungen bei optimierter Geometrie mit Møller-Plesset-Elektronen-Korrelationsabschätzungen dritter Ordnung (MP3) ermittelt^[4]. Die relativen Energien von **3–6** zeigt Tabelle 1.

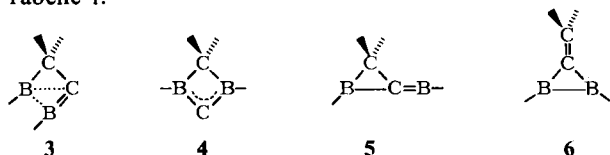


Tabelle 1. Relative Energien von **3–6** und der Einfluß von CH_3 - und SiH_3 -Substituenten [a].

Verb.	$E_{rel.}$ [b] $C_2B_2H_4$	Substituenteneffekt [c] CH_3 an B	SiH_3 an C	$E_{rel.}$ [d] $(H_3Si)_2CC(BCH_3)_2$
3	0	0	0	0
4	14.3	–5.6	1.4	10.2
5	26.2	–7.3	–3.6	15.3
6	24.4	1.9	–2.5	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,3] (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 B1–C1- und C1–C2- σ -Bindungen und eine Dreizentren- π -Bindung (C2–B2–B1) (Abb. 1). Für das σ -Gerüst des B1C2B2-Rings stehen nur vier Elektronen zur Verfügung. Das bindende σ_2 -Walsh-Orbital ist besetzt, nicht jedoch das anti-bindende Pendant. Dies führt zu schwachen B1–C2- und B1–B2-Bindungen (gestrichelt) und zu einer starken C2–B2-Doppelbindung^[5].

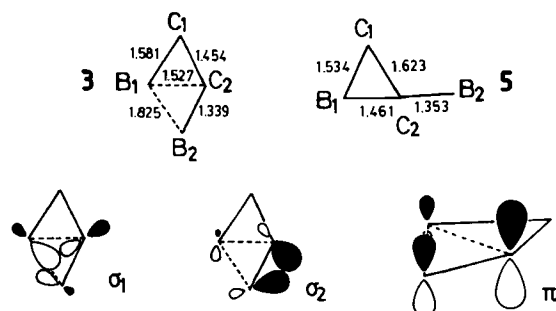
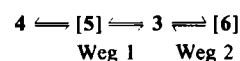


Abb. 1. Berechnete Bindungsängen [Å] von **3** und **5** (oben) sowie schematische Darstellung der bindenden Orbitale im B1C2B2-Ring von **3** (unten).

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

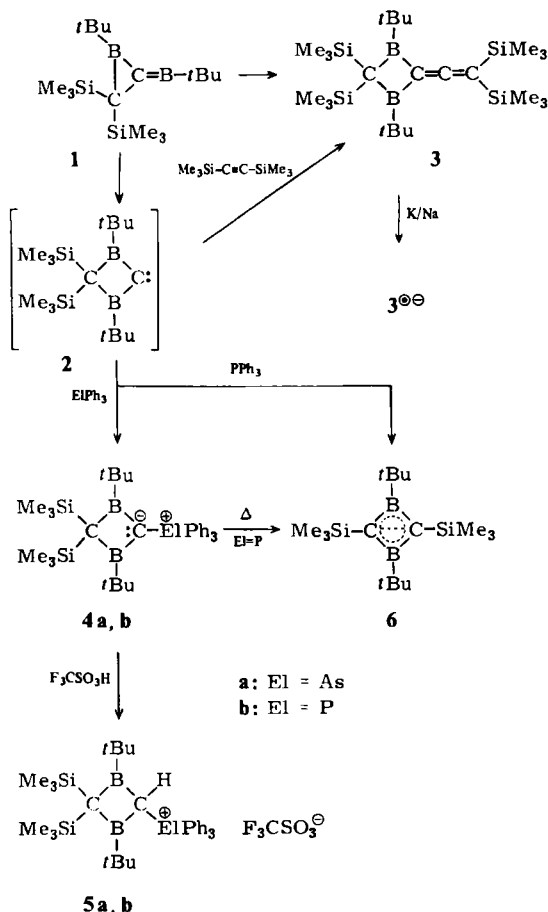
1,3-Diboretan wurde bisher nur rechnerisch behandelt^[1]. Wir beschreiben hier Synthese und Charakterisierung der Derivate **3–5**.

Das Ethenylen-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] Triphenylphosphan, 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 PPh_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 Radikalanion $3^{\ominus\ominus}$ ($a(^{11}\text{B})=0.58\text{ mT}$, $a(^{29}\text{Si})=3.43\text{ mT}$, $g=2.0024$).



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** ($\delta(^{11}\text{B})=61$ 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 Dialkylboryltriphenylphosphonium-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–ElPh₃-Bindung, unseres Wissens der erste Nachweis behinderter Rotation einer Triphenylphosphonium- und Triphenylarsoniumgruppe.

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

[1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.

- [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, $\text{Fp}=120^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=1.08$ (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.17, 0.15 (s, je 18 H, SiMe_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta=195.6$ (s, 1 C, sp-C); 83.4 (s, 1 C, B–C=C, breit), 67.1 (s, 1 C, Si–C=C), 46.6 (s, 1 C, CSi_2 , breit), 29.9 (s, 2 C, B–CMe₃, breit), 29.1 (q, 6 C, $t\text{Bu}$), 4.9, 1.3 (q, je 6 C, SiMe_3); ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta=78$; IR (Film): $\nu=1870\text{ cm}^{-1}$ (C=C=C); MS (28 eV): m/z 476 (M^\oplus , 47%), 419 ($M^\oplus - 57$, 100). – **4a**: Farblose Kristalle (aus CHCl_3); Zers. bei ca. 125°C ; ^1H -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}C -NMR (CDCl_3 , -34°C): $\delta=132.7$, 132.3, 131.2, 128.9 (18 C, arom. C), 83.1 (1 C, B–C–As, breit), 35.3 (1 C, CSi_2 , breit), 30.8 (6 C, $t\text{Bu}$), 23.9 (2 C, CMe₃, breit), 5.7 (6 C, SiMe_3); ^{11}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 ; ^1H -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}C -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta=133.8$ (6 C, $t\text{Bu}$), 131.4 (3 C, $^1J(\text{CP})\approx 0.2\text{ Hz}$), 130.6 (3 C, $^1J(\text{CP})=87.1\text{ Hz}$), 128.1 (6 C, $^2J(\text{CP})=11.6\text{ Hz}$), 81.5 (1 C, B–C–P, $^1J(\text{CP})=84.5\text{ Hz}$, breit), 36.0 (1 C, CSi_2 , $^3J(\text{CP})=32\text{ Hz}$, breit), 31.0 (6 C, $t\text{Bu}$), 24.1 (2 C, CMe₃, breit), 6.4 (6 C, SiMe_3); ^{11}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}P -NMR (CDCl_3): $\delta=4.9$; MS (28 eV): m/z 553 ($M^\oplus - \text{CH}_3$, 13%), 511 ($M^\oplus - t\text{Bu}$, 100). – **5a**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=7.82$ – 7.58 (m, 15 H, arom. H), 2.90 (s, 1 H, H–C–As), 0.81 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.46, 0.39 (s, je 9 H, SiMe_3); ^{13}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, CF₃), $^1J(\text{CF})=317\text{ Hz}$, 64.0 (1 C, CSi_2 , breit), 33.6 (d, 1 C, H–C–As, $^1J(\text{CH})=116\text{ Hz}$, breit), 28.7 (6 C, $t\text{Bu}$), 27.5 (2 C, CMe₃, breit), 6.1, 4.5 (je 3 C, SiMe_3); $\delta(^{11}\text{B})$ wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar. – **5b**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=7.74$ – 7.59 (m, 15 H, arom. H), 2.85 (d, 1 H, H–C–P, $^2J(\text{PH})=21\text{ Hz}$), 0.69 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 0.42, 0.40 (s, je 9 H, SiMe_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta=134.9$ (d, 3 C, $^4J(\text{CP})=3.0\text{ Hz}$, bei -34°C breit), 133.4 (d, 6 C, $^2J(\text{CP})=9.5\text{ Hz}$, bei -34°C breit), 130.1 (d, 6 C, $^3J(\text{CP})=12.5\text{ Hz}$), 122.4 (d, 3 C, C–P, $^1J(\text{CP})=102\text{ Hz}$, breit), 118.6 (q, 1 C, CF₃), $^1J(\text{CF})=318\text{ Hz}$, 65.0 (d, 1 C, CSi_2 , $^3J(\text{CP})=21\text{ Hz}$, -34°C , breit), 34.0 (dd, 1 C, H–C–P, $^1J(\text{CP})=43\text{ Hz}$, $^1J(\text{CH})=110\text{ Hz}$, -34°C , breit), 28.9 (6 C, $t\text{Bu}$), 27.7 (2 C, CMe₃, -34°C , breit), 6.5, 5.0 (je 3 C, SiMe_3); ^{31}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 Wolframacyclopropankomplexe **3a,b** isolieren, deren Identitäten durch IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -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.