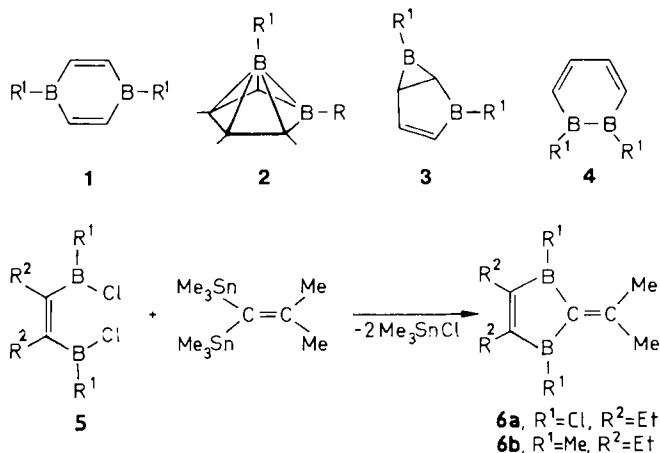


### 1,3-Dihydro-1,3-diborafulven-Derivate\*\*

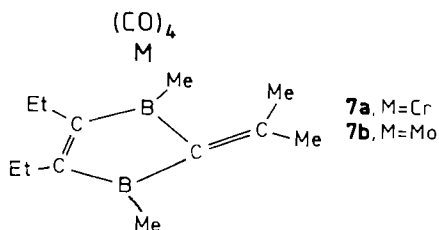
Von Volker Schäfer, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*  
Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

1,4-Diboracyclohexadiene **1** werden durch  $\pi$ -Donorsubstituenten an den Boratomen (z. B.  $R^1 = F$ , OMe) stabilisiert, während bei  $R^1 = \text{Alkyl}$  Umlagerung zu *nido*-Carboranen **2** erfolgt<sup>[1]</sup>. Kürzlich haben Herberich et al. zwei weitere Isomere, das 2,6-Diborabicyclo[3.1.0]hex-3-en **3** ( $R^1 = \text{NiPr}_2$ )<sup>[2a]</sup> und das 1,2-Dibora-3,5-cyclohexadien **4** ( $R^1 = \text{NMe}_2$ ) als Ligand in Ru- und Rh-Komplexen beschrieben<sup>[2b]</sup>.



Wir berichten hier über Derivate des neuen  $C_4B_2R_6$ -Isomers 1,3-Dihydro-1,3-diborafulven **6**, die durch Umsetzung von (Z)-Bis(dichloroboryl)alkenen **5** ( $R^1 = \text{Cl}$ ), mit 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propen<sup>[3]</sup> in guter Ausbeute erhalten werden. Durch Substitution der Chloratome im schwachgelben **6a** mit  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  erhält man das gelb-orange Derivat **6b**. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6a**, **b** bei  $25^\circ\text{C}$  enthalten ein scharfes Signal für das exocyclische olefinische C-Atom bei  $\delta = 172.3$  bzw.  $\delta = 154.6$ . Bei  $\delta = 176$  bzw.  $179$  findet man ein breites Signal, das wir den C-Atomen der Ringdoppelbindung zuordnen. Das Signal von C2 ist wegen des Quadrupoleffektes der beiden Boratome bei  $25^\circ\text{C}$  nicht beobachtbar. Erst durch Abkühlen auf  $-45^\circ\text{C}$  wird bei **6b** das C2-Signal ( $\delta = 151.8$ ) gefunden; **6a** kristallisiert bei dieser Temperatur schon aus.

Längeres Erhitzen des luftempfindlichen **6b** unter Stickstoff auf  $120^\circ\text{C}$  bewirkt Umlagerung zu einem Carboran, dessen Konstitution noch nicht geklärt ist<sup>[4]</sup>. Als Lewis-acides Dihydro-diborafulven hat **6b** gute Donor- und Acceptorfunktionen zur Bildung von Einkern- und Zweikernkomplexen<sup>[5]</sup>. Beispiele hierfür sind die Tetracarbonylmetall-Komplexe **7a** und **7b**, die durch Umsetzung von **6b**



[\*] Prof. Dr. W. Siebert, V. Schäfer, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bzw. mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  erhalten werden. Ihre Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten und einer Röntgenstrukturanalyse von **7b**<sup>[6]</sup>.

Durch die Bindung von **6b** an das  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragment tritt eine Hochfeldverschiebung der NMR-Signale für die Ringatome auf, während das C6-Signal nur geringfügig beeinflusst wird (vgl. [(fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ]-Komplexe<sup>[7a]</sup>). Die Donorgruppen koordinieren das Molybdänatom verzerrt oktaedrisch mit den Liganden C18-O4 und C15-O1 sowie den Doppelbindungen C2-C6 und C4-C5 (Mittelpunkt) in einer Ebene. Voraussetzung für eine günstige Wechselwirkung des Molybdänatoms mit den  $\pi$ -Elektronen der C2-C6-Doppelbindung ist das Abknicken an C2 ( $14^\circ$ ) und entlang B1B3 ( $20^\circ$ ). Der Abstand Mo-C6 (2.71 Å) ist länger als in analogen  $\eta^6$ -Aren(fulven)molybdän-Komplexen (2.37, 2.31 Å)<sup>[7b]</sup>, weil die Donorzentren (Mittelpunkt der Doppelbindungen) wegen der längeren B-C-Bindungen und der unterschiedlichen Anordnung der Doppelbindungen weiter voneinander entfernt sind.

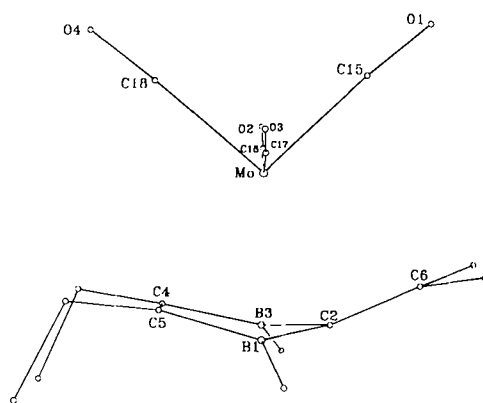


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur von **7b** im Kristall [6]. Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ , esd 0.2 $^\circ$ ]: Mo-C2 2.324(1), Mo-C4(C5) 2.461, 2.469(2), Mo-B1(B3) 2.563, 2.546(2), Mo-C6 2.714(2), C2-C6 1.387(3), C2-B1(B3) 1.580, 1.574(3), C4-C5 1.407(3), B1(B3)-C5(C4) 1.558, 1.558(3), Mo-C15(C18) 1.994, 1.983(2), Mo-C16(C17) 2.041, 2.033(2), Abstände zu den Mittelpunkten der C=C-Bindungen: Mo-(C4,C5) 2.362, Mo-(C2,C6) 2.430; C4C5B1B3/B1B3C2 20, B1B3C2/C2C6 14, C18MoC15 96.7, C16MoC17 162.7, B1C2B3 104.7, C2B3C4 105.0, B3C4C5 110.8, C4C5B1 110.2, C5B1C2 105.1; C6C2B1 125.7, C6C2B3 125.6.

### Experimentelles

**6a**: Zu 3.06 g (8 mmol) 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propen [3] in 50 mL Toluol werden bei  $-10^\circ\text{C}$  1.97 g (8 mmol) **5** in 10 mL Toluol getropft. Es wird 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und **6a** (1.4 g, 77%) bei  $55^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr destilliert.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.96$  (t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.6$  Hz), 2.15 (s, 6H), 2.28 (q, 4H);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 62.6$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 14.1$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 172.3 ( $\text{C}_{\text{exoc}}$ ), 176 (C4/5, br.); EI-MS:  $m/z$  228 ( $M^+$ , 100%).

**6b**: Zu 0.79 g (3.5 mmol) **6a** in 10 mL Pentan werden bei  $-60^\circ\text{C}$  0.5 g (3.5 mmol) Trimethylaluminium in 10 mL Pentan unter Rühren getropft. Man erwärmt auf  $20^\circ\text{C}$ , filtriert, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert **6b** (0.54 g, 82%) bei  $35^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.98$  (t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.6$  Hz), 1.08 (s, 6H,  $\text{B}-\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 6H), 2.34 (q, 4H);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 68.6$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $-45^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.4$  ( $\text{B}-\text{CH}_3$ ), 14.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 151.8 (C2), 154.6 (C6), 179.3 (C4/5), Zuordnungen erfolgten durch 2D-NMR ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -korreliert) bei  $25^\circ\text{C}$ ; EI-MS:  $m/z$  188 ( $M^+$ , 2.6%); 108 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{B}$ , 53.1%).

**7a**: 0.26 g (1.18 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 0.22 g (1.17 mmol) **6b** werden in 20 mL Toluol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der rote Rückstand in Petrolether (40/60) über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert: 0.35 g rotes **7a** (85%,  $\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$ , aus Hexan,  $-35^\circ\text{C}$ ). Analog wird gelbes **7b** (69%,  $\text{Fp} = 75^\circ\text{C}$ , aus Hexan,  $-35^\circ\text{C}$ ) erhalten. Spektroskopische Daten für **7a**:  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.0$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.91$  (s, 6H,  $\text{B}-\text{CH}_3$ ), 1.05 (t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.7$  Hz), 1.52 (s, 6H), 1.87 (m, 2H), 2.20 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.3$  (br.,  $\text{B}-\text{CH}_3$ ), 15.5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22.4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 28.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 140 (br., C4/5), 157.2 (C6), 218.0 (CO), 219.2 (2 CO), 228.0 (CO). MS-EI:  $m/z$  352 ( $M^+$ , 3.2%), 324 ( $M^+ - \text{CO}$ ,

4%), 296 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 3.4%), 268 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 25.3%), 240 ( $M^+ - 4\text{CO}$ , 81.7%). IR ( $\nu(\text{CO})$ , Pentan): 2026.0, 1960.0, 1936.5, 1907.5  $\text{cm}^{-1}$ . **7b**:  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 37.2$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.98$  (s, 6 H, B-CH<sub>3</sub>), 1.08 (t, 6 H,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.7$  Hz), 1.65 (s, 6 H), 2.13 (m, 2 H), 2.22 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.35$  (br., B-CH<sub>3</sub>), 16.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.3 (CCH<sub>3</sub>), 138.5 (br. C4,5), 150.3 (C6), 211.1 (CO), 211.4 (2 CO), 217.3 (CO); MS-EI:  $m/z$  396 ( $M^+$ , 34.1%), 368 ( $M^+ - \text{CO}$ , 54.1%), 340 ( $M^+ - 2\text{CO}$ , 100%), 312 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 56.5%), 284 ( $M^+ - 4\text{CO}$ , 11.8%). IR ( $\nu(\text{CO})$ , Pentan): 2029.0, 1964.0, 1920.5, 1909.5  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 26. August 1987 [Z 2418]

CAS-Registry-Nummern:

**5** ( $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = \text{Et}$ ): 112375-16-3 / **6a**: 112375-17-4 / **6b**: 112375-18-5 / **7a**: 112375-19-6 / **7b**: 112375-20-9 /  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ : 103670-41-3 /  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 13007-92-6 /  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ : 13939-06-5.

- [1] G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, F. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 1. Pergamon Press, Oxford 1982, S. 399 ff.
- [2] a) G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 969; b) G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *ibid.* 98 (1986) 637 bzw. 25 (1986) 637.
- [3] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* 5 (1986) 1991.
- [4]  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.6$ ,  $-45.4$  (Verhältnis 1:1). Dies weist auf ein *nido*-Carbaboran-Derivat **2** hin; vgl. H. O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2884.
- [5] V. Schäfer, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [6] **7b**: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 10.911(1)$ ,  $b = 11.299(1)$ ,  $c = 15.383(1)$  Å,  $V = 1896.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .  $R = 0.027$  für 3039 beobachtete Reflexe (Zweikreis-diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan; Mo, O, B, C anisotrop, H isotrop, CH<sub>3</sub> als starre Gruppen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52712, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) B. Lubke, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 116 (1983) 11, zit. Lit.; b) M. L. H. Green, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 538.

## Bildung von Cycloheptatrien/Norcaradien-Systemen bei der Zersetzung von Diaryldiazomethanen in Benzol\*\*

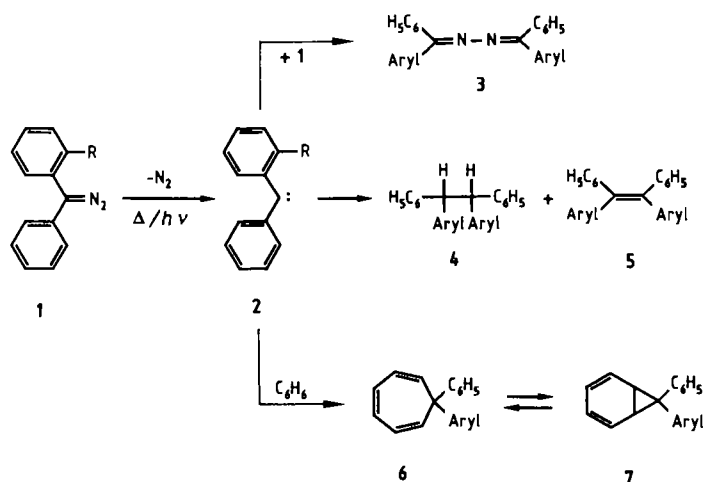
Von Klaus Hannemann\*

Während zahlreiche Carbene mit Benzol Cycloheptatrien/Norcaradien-Systeme bilden<sup>[1]</sup>, wurde diese Reaktion unseres Wissens bisher nicht mit Diphenylcarben beobachtet. Als Produkte der thermischen und photochemischen Zersetzung von Diphenyldiazomethan **1a** wurden hauptsächlich Benzophenonazin **3a** sowie kleinere Anteile an Tetraphenylethan **4a** und Tetraphenylethen **5a** erhalten (Schema 1)<sup>[2]</sup>. Wir konnten nun bei der thermischen Zersetzung von Diphenyldiazomethan **1a** und dessen *ortho*-Methylderivat **1b** die Addition der entsprechenden Carbene **2** an Benzol beobachten und die bisher unbekannten Cycloheptatrien/Norcaradien-Systeme **6/7** in beträchtlicher Ausbeute isolieren<sup>[3,4]</sup>.

Zersetzt man die Diazomethane **1** in siedendem Benzol, so hängt die Produktzusammensetzung stark von der Konzentration des Ausgangsmaterials ab. Bei hohen Konzentrationen von **1** dominiert die Reaktion des Carbens **2** mit seiner Vorstufe **1**<sup>[2]</sup>. Bei größerer Verdünnung rücken die Reaktionen von **2** mit dem Lösungsmittel sowie mit Spuren von Verunreinigungen wie Wasser und Sauerstoff in den Vordergrund.

[\*] Dr. K. Hannemann  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4046 Basel (Schweiz)

[\*\*] Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium, Herrn Prof. J. Wirtz für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. H. Fritz (Ciba-Geigy) für das 400MHz-NMR-Spektrum. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.034-086) und der CIBA-Stiftung gefördert.



Schema 1. Aryl = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R; a, R = H; b, R = CH<sub>3</sub>.

Bei der Thermolyse von **1b** in siedendem Benzol (in präparativem Maßstab, hohe Verdünnung, weitgehender Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff) konnte in 32% Ausbeute ein Additionsprodukt aus **2b** und Benzol isoliert werden<sup>[5]</sup>. Diphenylcarben **2a** ist weniger reaktiv: Unter gleichen Bedingungen wurden nur 8% der Additionsprodukte **6a/7a** erhalten. Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der Photolyse, jedoch sind die Ausbeuten dabei geringer<sup>[6]</sup>.

Die NMR-Spektren der Verbindungen lassen auf ein Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht schließen<sup>[7]</sup>. Die chemischen Verschiebungen der 1,6-H- und -C-Atome reiner Cycloheptatriene liegen bei  $\delta = 5.2$ –5.3 bzw. 120–130, während typische Norcaradiene bei  $\delta = 2.8$ –3.5 bzw. 35–45 absorbieren (Tabelle 1). Die Resonanzen von Gleichgewichtssystemen liegen zwischen diesen Werten und aus ihrer Lage kann die Lage des Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichts abgeschätzt werden<sup>[8]</sup>. Die Additionsverbindung aus **2a** und Benzol zeigt eine Verschiebung von  $\delta = 4.54$  und 96.20 für die 1,6-H- bzw. -C-Atome, was auf einen Anteil der Norcaradienform **7a** im Gleichgewicht von ca. 35% bei Raumtemperatur schließen läßt. Dagegen zeigen die Resonanzen bei  $\delta = 2.87$  und 42.27 für die 1,6-H- bzw. -C-Atome des Additionsprodukts aus **2b** und Benzol, daß dieses fast vollständig als Norcaradien **7b** vorliegt. Die *ortho*-Methylgruppe beeinflusst demnach die Lage des Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichts deutlich.

Arbeiten über Substituenteneinflüsse auf das Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht zeigten, daß sich die Norcaradienform durch  $\pi$ -Acceptoren in 7-Position<sup>[9]</sup>,

Tabelle 1. NMR-Daten ausgewählter Cycloheptatriene (CHT) und Norcaradiene (NCD).

Substitutionsmuster	Isomer	$^1\text{H}$ -NMR [a]			$^{13}\text{C}$ -NMR [a]	
		1,6-H	2,5-H	3,4-H	1,6-C	7-C
7- <i>tert</i> -Butyl [b] [8b]	CHT	5.21	6.09	6.57	126.0	50.6
7-Phenyl [b]	CHT	5.31	6.14	6.63		
7-Spirofluorenylidene [c]	CHT/NCD	4.74		6.16		
7,7-Diphenyl ( <b>6a</b> ) [d]	CHT/NCD	4.54	6.36	6.02	96.20	43.76
7-Phenyl-7- <i>o</i> -tolyl ( <b>7b</b> ) [d]	NCD	2.87	6.25	5.71	42.27	26.06
7,7-Dicyan [e]	NCD	3.47		6.2	6.8	
1,6-(1,3-Propandiyl) [8b]	NCD				38.6	20.2

[a] Chemische Verschiebung  $\delta$  relativ zu TMS. [b] H. Günther, M. Görlitz, H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* 24 (1968) 5665. [c] H. Dürr, H. Kober, *Angew. Chem.* 83 (1971) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 342. [d]  $^1\text{H}$ -NMR in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ . [e] C. Ganter, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 741.