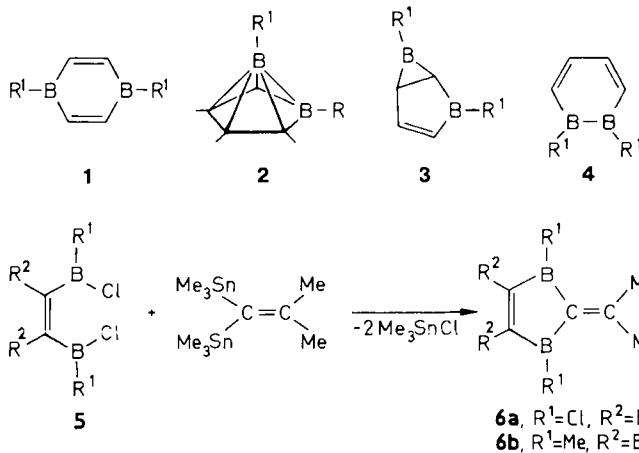


1,3-Dihydro-1,3-diborafulven-Derivate**

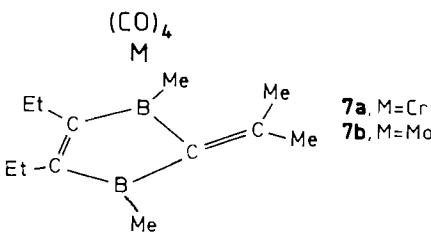
Von Volker Schäfer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*
Professor Helmut Dörfler zum 60. Geburtstag gewidmet

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



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(dichlorboryl)alkenen **5** ($R^1 = \text{Cl}$), mit 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propen^[3] in guter Ausbeute erhalten werden. Durch Substitution der Chloratome im schwachgelben **6a** mit Al_2Me_6 erhält man das gelb-orange Derivat **6b**. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **6a, b** bei 25°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°C nicht beobachtbar. Erst durch Abkühlen auf -45°C wird bei **6b** das C2-Signal ($\delta = 151.8$) gefunden; **6a** kristallisiert bei dieser Temperatur schon aus.

Längeres Erhitzen des lustempfindlichen **6b** unter Stickstoff auf 120°C bewirkt Umlagerung zu einem Carbaboran, dessen Konstitution noch nicht geklärt ist^[4]. Als Lewis-acides Dihydro-diborafulven hat **6b** gute Donor- und Acceptorfunktionen zur Bildung von Einkern- und Zweikernkomplexen^[5]. Beispiele hierfür sind die Tetracarbonylmetall-Komplexe **7a** und **7b**, die durch Umsetzung von **6b**

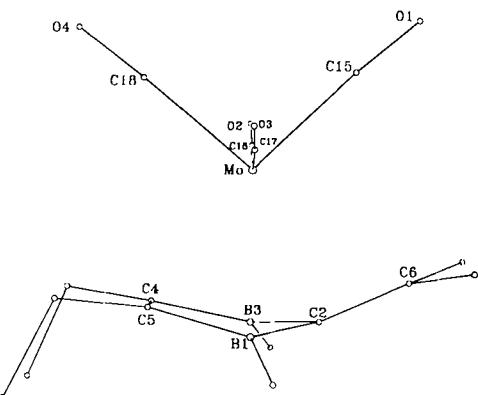


[*] Prof. Dr. W. Siebert, V. Schäfer, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] 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**^[6].

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. $[(\text{fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexe^[7a]). 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 π -Elektronen der C2-C6-Doppelbindung ist das Abknicken an C2 (14°) und entlang B1B3 (20°). Der Abstand Mo-C6 (2.71 Å) ist länger als in analogen η^6 -Aren(fulven)molybdän-Komplexen (2.37, 2.31 Å)^[7b], weil die Donorzentren (Mittelpunkt der Doppelbindungen) wegen der längeren B-C-Bindungen und der unterschiedlichen Anordnung der Doppelbindungen weiter voneinander entfernt sind.



Experimentelles

6a: Zu 3.06 g (8 mmol) 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propen [3] in 50 mL Toluol werden bei -10°C 1.97 g (8 mmol) **5** in 10 mL Toluol getropft. Es wird 2 h bei 20°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und **6a** (1.4 g, 77%) bei 55°C/10⁻³ Torr destilliert. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.96$ (t, 6 H, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz), 2.15 (s, 6 H), 2.28 (q, 4 H); ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 62.6$; ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -45°C): $\delta = 14.1$ (CH_3CH_2), 21.8 (CH_2), 26.6 (CH_2C), 172.3 (C_{ex}), 176 ($\text{C}_4/5$, br.); EI-MS: m/z 228 (M^+ , 100%).

6b: Zu 0.79 g (3.5 mmol) **6a** in 10 mL Pentan werden bei -60°C 0.5 g (3.5 mmol) Trimethylaluminium in 10 mL Pentan unter Rühren getropft. Man erwärmt auf 20°C, filtriert, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert **6b** (0.54 g, 82%) bei 35°C/10⁻³ Torr. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.98$ (t, 6 H, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz), 1.08 (s, 6 H; $\text{B}-\text{CH}_3$), 1.99 (s, 6 H), 2.34 (q, 4 H); ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 68.6$; ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -45°C): $\delta = 7.4$ ($\text{B}-\text{CH}_3$), 14.7 (CH_3CH_2), 22.2 (CH_2CH_2), 26.4 (CCH_3), 151.8 (C2), 154.6 (C6), 179.3 (C4/5). Zuordnungen erfolgten durch 2D-NMR (^1H , ^{13}C -korriert) bei 25°C; EI-MS: m/z 188 (M^+ , 2.6%); 108 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{B}$, 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 Al_2O_3 -Säule (5% H_2O) chromatographiert: 0.35 g rotes **7a** (85%, $F_p = 63^\circ\text{C}$, aus Hexan, -35°C). Analog wird gelbes **7b** (69%, $F_p = 75^\circ\text{C}$, aus Hexan, -35°C) erhalten. Spektroskopische Daten für **7a**: ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 34.0$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.91$ (s, 6 H, $\text{B}-\text{CH}_3$), 1.05 (t, 6 H, $^3J(\text{HH}) = 7.7$ Hz), 1.52 (s, 6 H), 1.87 (m, 2 H), 2.20 (m, 2 H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.3$ (br., $\text{B}-\text{CH}_3$), 15.5 (CH_3CH_2), 22.4 (CH_2CH_3), 28.1 (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 ($M^+ - \text{CO}$, 100%).

4%), 296 ($M^{\oplus} - 2CO$, 3.4%), 268 ($M^{\oplus} - 3CO$, 25.3%), 240 ($M^{\oplus} - 4CO$, 81.7%). IR (ν (CO), Pentan): 2026.0, 1960.0, 1936.5, 1907.5 cm^{-1} . **7b**: $^{11}\text{B-NMR}$ ($C_6\text{D}_6$): $\delta = 37.2$; $^1\text{H-NMR}$ ($C_6\text{D}_6$): $\delta = 0.98$ (s, 6 H, $\text{B}-\text{CH}_3$), 1.08 (t, 6 H, $\text{J}(\text{H}) = 7.7$ Hz), 1.65 (s, 6 H), 2.13 (m, 2 H), 2.22 (m, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($C_6\text{D}_6$): $\delta = 1.35$ (br., $\text{B}-\text{CH}_3$), 16.1 (CH_2CH_2), 22.6 (CH_2CH_2), 28.3 (CCH_3), 138.5 (br., C_4S), 150.3 (C_6), 211.1 (CO), 211.4 (2CO), 217.3 (CO); MS-EI: m/z 396 (M^{\oplus} , 34.1%), 368 ($M^{\oplus} - \text{CO}$, 54.1%), 340 ($M^{\oplus} - 2\text{CO}$, 100%), 312 ($M^{\oplus} - 3\text{CO}$, 56.5%), 284 ($M^{\oplus} - 4\text{CO}$, 11.8%). IR (ν (CO), Pentan): 2029.0, 1964.0, 1920.5, 1909.5 cm^{-1} .

Eingegangen am 26. August 1987 [Z 2418]

CAS-Registry-Nummern:

5 ($\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$): 112375-16-3 / **6a**: 112375-17-4 / **6b**: 112375-18-5 / **7a**: 112375-19-6 / **7b**: 112375-20-9 / (Me_2Sn) $_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 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, E. 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] $^{11}\text{B-NMR}$ ($C_6\text{D}_6$): $\delta = 16.6$, -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 $P2_12_1$, $a = 10.911(1)$, $b = 11.299(1)$, $c = 15.383(1)$ \AA , $V = 1896.5$ \AA^3 , $Z = 4$, $R = 0.027$ für 3039 beobachtete Reflexe (Zweikreis-diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan; Mo, O, B, C anisotrop, H isotrop, CH_3 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*

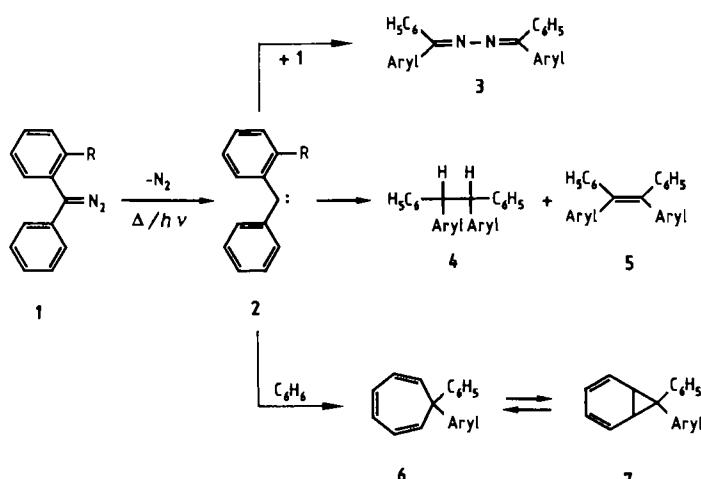
Während zahlreiche Carbene mit Benzol Cycloheptatrien/Norcaradien-Systeme bilden^[1], wurde diese Reaktion unseres Wissens bisher nicht mit Diphenylcarben beobachtet. Als Produkte der thermischen und photochemischen Zersetzung von Diphenyldiazomethan **1a** wurden hauptsächlich Benzophenonazin **3a**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

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**^[2]. 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. Wirs 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 = $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$; **a**, R = H; **b**, R = CH_3 .

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^[5]. 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^[6].

Die NMR-Spektren der Verbindungen lassen auf ein Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht schließen^[7]. 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^[8]. 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 π -Aczeptoren in 7-Position^[9],

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- <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-Spirofluorenylidien [c]	CHT/NCD	4.74		6.16	
7,7-Diphenyl (6a) [d]	CHT/NCD	4.54	6.36	6.02	96.20 43.76
7-Phenyl-7- <i>o</i> -tolyl (7b) [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 δ 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 CDCl_3 . [e] C. Ganter, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 741.