

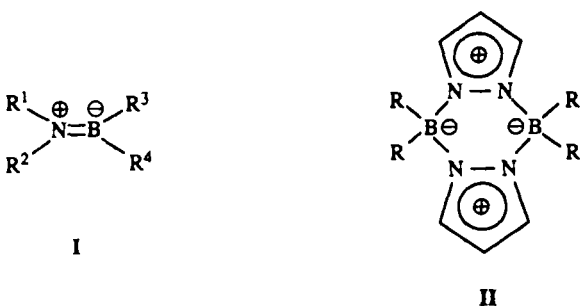
- [1] H. Heydt, M. Regitz in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 393 ff.
- [2] a) A. Baccareddo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4781; b) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.
- [3] **1a**: gelbes Öl; IR(NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2005  $\text{cm}^{-1}$ ; 50.32 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 52.1 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 58.7 Hz, C-N<sub>2</sub>); 80.8 MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.6. **1b**: orangefarbenes Öl; IR(NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2020  $\text{cm}^{-1}$ ; 50.32 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 48.5 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 41.7 Hz, C-N<sub>2</sub>); 80.8 MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -19.7.
- [4] Übersicht: M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds – Properties and Synthesis*, 1. Auflage, Academic Press, Orlando, FL, USA 1986, S. 436 ff.
- [5] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [6] Übersicht: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [7] Weitere Daten zu **4**: **4a**: 65%, farbloses Öl; 80.8 MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 82.4 (Phosphol-P), 115.6 (Phosphino-P). **4b**: 46%, farblose Kristalle; 80.8 MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 62.8 (Phosphino-P), 84.6 (Phosphol-P).
- [8] H. Kalinowski, S. Berger, S. Braun:  *$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 199, 213 und 530.
- [9] Dies trifft auch auf den sterisch anspruchsvoll substituierten 2,4,5,6-Tetra-tert-butyl- $\lambda^3$ -phosphinin-3-carbonsäuremethylester zu; dort ist die Bug-/Heck-Abweichung allerdings noch größer: G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 819.
- [10] U. Thewalt, *Angew. Chem.* 80 (1969) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 769; T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Commun.* 8 (1979) 309.
- [11]  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ :  $P2_1/n$ ,  $a = 9.033(3)$ ,  $b = 26.280(8)$ ,  $c = 10.025(4)$  Å,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 110.83^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.483 \text{ cm}^{-1}$ . Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD4; 3067 gemessene Reflexe. Anisotrope Verfeinerung mit 1804 Reflexen ( $I > 3.00\sigma(I)$ );  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.048$  für 271 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Das erste monomere Diorgano(pyrazolyl)boran – ein nichtklassisches Boronium-Ion in Lösung? \*\*

Von Mohamed Yalpani\*, Roland Köster, Roland Boese\* und Waldemar A. Brett

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Aminoborane **I** haben eine gewisse Tendenz zur Selbstassoziation<sup>[1]</sup>, doch sind beispielsweise Tetraorgano-Derivate meist reine Monomere<sup>[2]</sup>. Diorgano(pyrazolyl)borane existierten dagegen bisher nur als ungewöhnlich stabile Dimere vom Typ **II**<sup>[3,4]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und

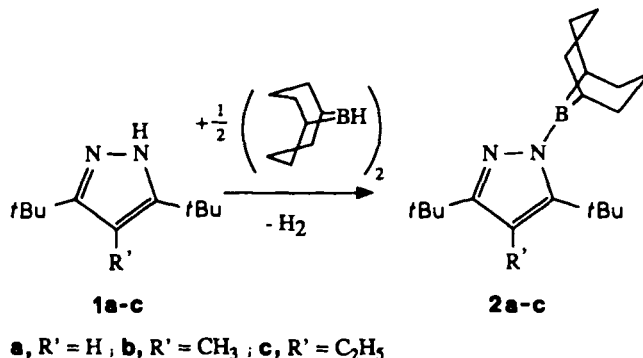


[\*] Prof. Dr. M. Yalpani, Prof. Dr. R. Köster  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr  
Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. W. A. Brett  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer für Vorschläge und wertvolle Diskussionen.

Struktur derartiger Donor/Acceptor-Verbindungen, die sogar im festen Zustand als reine Monomere vorliegen.

Läßt man die sterisch anspruchsvoll 3,5-di- und 3,4,5-triorganosubstituierten Pyrazole **1a–c** im Verhältnis 2:1 mit dem äußerst sperrigen und starren Molekül Bis(9H-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9H-9-BBN)<sub>2</sub> in siedendem Toluol reagieren, isoliert man nach 18–24 h die Diorgano(pyrazolyl)-borane **2a–c** nahezu quantitativ.



**2a–c** sind relativ niedrigschmelzende, kristalline Verbindungen, deren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signallagen [**2a**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 63.0$ ; **2b**<sup>[5]</sup>:  $\delta(^{11}\text{B}) = 64.2$ ; **2c**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 65.3$ ] auf monomere Spezies in Lösung hinweisen. Für beide *t*Bu-Gruppen von **2a–c** beobachtet man jeweils ein einziges  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal, außerdem treten nur drei Resonanzsignale für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Atome des 9-BBN-Gerüsts auf<sup>[6]</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2a–c** bleiben beim Abkühlen auf  $-50^\circ\text{C}$  praktisch unverändert, was auf einen raschen Borylgruppen-Austausch zwischen den beiden N-Atomen der Pyrazolyl-Gruppen hinweist. Bei  $-80^\circ\text{C}$  treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz) des gelösten **2a** einige Linienverbreiterungen auf, bei  $-100^\circ\text{C}$  werden schließlich jeweils getrennte scharfe Peaks für beide *t*Bu-Gruppen und für die C3,5-Atome des Pyrazolyl-Rests beobachtet, während die drei Signale des 9-BBN-Rests (2 $\alpha$ , 4 $\beta$ , 2 $\gamma$ ) verbreitert sind. Die 9-BBN-Gruppe fluktuiert somit bei  $-100^\circ\text{C}$  relativ langsam, die Rotation um die B-N-Bindung bleibt dagegen verhältnismäßig rasch. Für die konformativ starren Grenzstrukturen sollten jeweils zwei getrennte Resonanzsignale der beiden  $\alpha$ -C- und der vier  $\beta$ -C-Atome des 9-BBN-Rests auftreten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2b** beobachtet man bei  $-110^\circ\text{C}$  nur zwei scharfe Signale für beide *t*Bu-Gruppen, auch die übrigen Signale sind gegenüber denen des Raumtemperaturspektrums praktisch unverändert. Dies ist entweder ein Hinweis auf den raschen Austausch des 9-BBN-Rests oder aber auf einen Zwischenzustand **4**, bei dem das Bor-Atom praktisch gleichartig an beide Stickstoff-Atome der Pyrazolyl-Gruppe gebunden ist. Denkbar ist, daß eine derartige Spezies **4**, ableitbar aus den Festkörperstrukturen von **2a** und **2c** (siehe unten), durch drastische räumliche Wechselwirkungen des 9-BBN-Gerüsts mit den benachbarten *t*Bu-Gruppen stabilisiert wird.

Die Kristallstrukturanalyse von **2c**<sup>[7]</sup> (Abb. 1) ergibt in Übereinstimmung mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, daß das Bor-Atom nur an ein Stickstoff-Atom des Pyrazolyl-Rests gebunden ist. Die beträchtlichen sterischen Wechselwirkungen werden in den extrem kurzen Abstände H8...H20a, H8...H21a, H15a...H16b und H17b...H19a (Abb. 1, gestrichelte Linien) deutlich. Eine Folge dieser Wechselwirkungen ist, daß der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C1–C2–C3–N1–N2 und C4–B–C4  $15.6$  (**2a**)<sup>[8]</sup> bzw.  $44.3^\circ$  (**2c**)

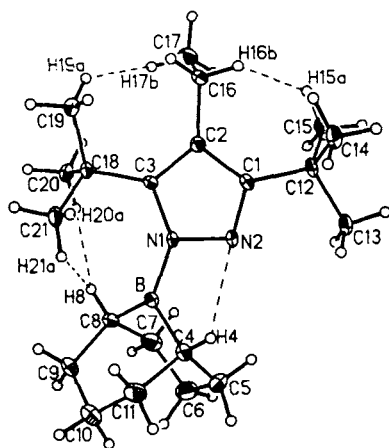


Abb. 1. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N1 1.466(4), N2-C1 1.314(3), C1-C2 1.431(4), C2-C3 1.384(3), C3-N1 1.387(4); B-N1-N2 110.3(2), N1-B-C4 119.4, N1-B-C8 128.2(2), B-N1-C3 139.4(2). Gestrichelte Linien: sehr kurze, nichtbindende intramolekulare Abstände.

(Torsionswinkel C8-B-N1-C3 =  $-19.8^\circ$  in **2a**,  $44.1^\circ$  in **2c**) beträgt, wodurch eine deutliche Abnahme der optimalen  $\pi$ -Überlappung zwischen dem Bor- und den beiden Stickstoff-Atomen eintritt. Die B-N-Bindung (1.466 Å) ist signifikant länger als die berechnete<sup>[9]</sup> und die üblicherweise bei Amino(diorgano)boranen gefundene<sup>[10]</sup>.

Molekülmodellbetrachtungen ergeben, daß die Spannungen deutlich abnehmen, wenn der 9-BBN-Rest um  $90^\circ$  ge-

dreht wird. In dieser Konformation steht das leere  $p_z$ -Orbital des Bor-Atoms senkrecht zum freien Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms [Struktur **3** (**3'**)] und eine pendelartige Bewegung des 9-BBN-Rests zwischen den beiden äquivalenten Strukturen ist nahezu ungehindert möglich. Es treten nicht voll ausgebildete B-N-Einfachbindungen zu beiden N-Atomen des Pyrazolyl-Rests auf und damit die Spezies **4** mit einem nichtklassischen Boronium-Ion als Übergangszustand.

Durch die Umwandlung von **2** in ein Intermediat des Typs **3** würden nicht nur die intramolekularen sterischen Wechselwirkungen sondern erwartungsgemäß auch der dipolare Charakter des Moleküls reduziert werden. Daraus sollte eine Verschiebung der elektronischen Absorptionsmaxima zu kleineren Wellenlängen resultieren. Bei der Umwandlung von **2** in die symmetrische Spezies **4** wäre dagegen eine Erhöhung des Dipolmoments und damit eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen zu erwarten. Tatsächlich verschiebt sich das UV-Absorptionsmaximum mit wachsender Größe der Substituenten zu größeren Wellenlängen<sup>[11]</sup>.

Die Existenzfähigkeit von **4** wurde mit Hilfe ausführlicher MNDO-Rechnungen<sup>[12, 13]</sup> abgeschätzt, dabei wurden die acyclischen Grenzformen **2**, die vorgeschlagene cyclische Struktur **4** für die Pyrazolylborane **2a–c**<sup>[14]</sup> sowie das Analogon zu **2a** mit Me statt *t*Bu (**2d**) einbezogen. Die zunehmende Raumbeanspruchung durch Alkylgruppen führt zu einer Verminderung der Differenzen zwischen den berechneten Bildungsenthalpien der acyclischen und cyclischen Strukturen (Abb. 2). Gleichzeitig werden die Energiebarrieren zwischen den beiden Strukturen höher, z. B. für **2c**:  $\Delta H_f^{\text{SCF}}(\text{max}) - \Delta H_f^{\text{SCF}}(\text{cyclisch}) = 14.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

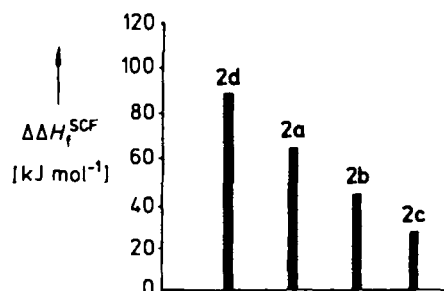
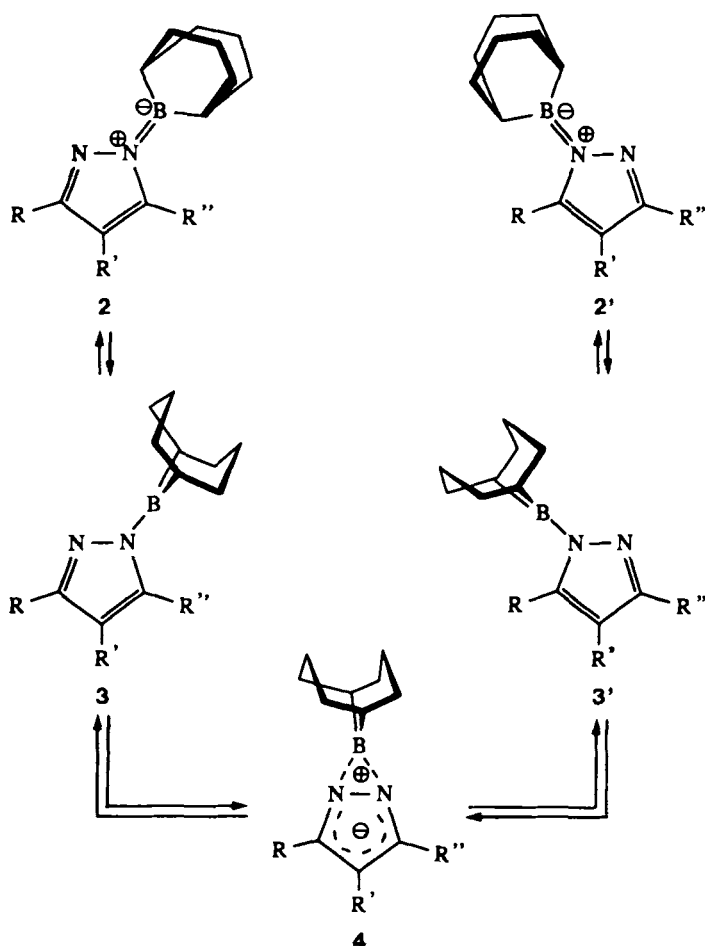


Abb. 2. Abhängigkeit der Differenzen  $\Delta\Delta H_f^{\text{SCF}}$  der Bildungsenthalpien (cyclisch – acyclisch) von den Substituenten an den Pyrazolyl-Resten von **2a–d**.

Weitere Experimente müssen ergeben, ob das bis heute sterisch am anspruchsvollsten substituierte Pyrazolylboran **2c** auch in Lösung eine acyclische Struktur aufweist. Die angestellten Betrachtungen lassen bei einem weiteren Anstieg der sterischen Beanspruchung durch Substituenten im Molekül eine Zunahme der kinetischen und auch der thermodynamischen Stabilität von **4** relativ zur entsprechenden offenkettigen Struktur **3/3'** erwarten. Bisher schlugen allerdings sämtliche Versuche fehl, in das als Ausgangsverbindung verwendete  $\beta$ -Diketon deutlich größere Substituenten als Methyl- oder Ethyl-Gruppen einzuführen.

#### Experimentelles

**2a:** Eine Lösung von 1.5 g (8.3 mmol) **1a** und 1.0 g (4.15 mmol) (9H-9-BBN)<sub>2</sub> in 10 mL Toluol wird 18 h zum Sieden erhitzt. 200 mL H<sub>2</sub> werden abgespalten.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den festen Rückstand aus Hexan unter langsamem Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$ . Kristallines **2a**: 2.4 g (96%). –  $F_p = 89 - 90^{\circ}\text{C}$ . – MS:  $m/z$  300 ( $M^+$ ,  $B_1$ , 90%), 285(45), 271(45), 257(65), 243(100). –  $^{11}\text{B}$ -NMR (64.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63.1$  ( $h_4 = 350$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.09$  (s, 1H), 2.33 (br, 2H), 1.88 (m, 12H), 1.26 (s, 18H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 311$  K):  $\delta = 162.8$  (s, 2C), 106.5 (d, 1C), 33.6 (t, 4C), 30.5 (q, 6C), 30.0 (s, 2C), 28.5 (br. d, 2C), 22.8 (t, 2C). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $T = 173$  K):  $\delta = 165.1$  (s, 1C), 161.9 (s, 1C), 108.0 (d, 1C), 33.9 (t, 4C), 32.8 (s, 1C), 32.5 (s, 1C), 31.4 (q, 3C), 29.9 (q, 3C), 28.4 (br. d, 2C), 23.5 (t, 2C).

**2b**: Aus 0.53 g (2.2 mmol) (9H-9-BBN) $_2$  und 0.84 g (4.3 mmol) **1b** erhält man analog oben in 24 h 1.3 g (94%) weißes, festes **2b** mit  $F_p = 70 - 71^{\circ}\text{C}$  (nach Sublimation im Vakuum). – MS:  $m/z$  314 ( $M^+$ ,  $B_1$ , 80%), 299(20), 285(40), 257(100). –  $^{11}\text{B}$ -NMR (64.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 64.2$  ( $h_4 = 500$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.95$  (br. s, 12H), 1.27 (s, 3H), 1.39 (s, 20H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 311$  K):  $\delta = 157.4$  (s, 2C), 115.8 (s, 1C), 33.8 (t, 4C), 32.9 (s, 2C), 30.1 (br. d, 2C), 29.9 (q, 6C), 22.8 (t, 2C), 12.7 (q, 1C). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $T = 163$  K):  $\delta = 158.5$  (s, 2C), 117.3 (s, 1C), 34.7 (t, 4C), 33.9 (s, 2C), 31.2 (d, 2C), 30.3 (q, 6C), 24.0 (t, 2C), 13.6 (q, 1C).

**2c**: 0.84 g (3.4 mmol) (9H-9-BBN) $_2$  und 1.36 g (6.5 mmol) **1c** reagieren analog oben in 24 h zu 1.9 g (88%) weißem festem **2c** mit  $F_p = 82 - 83^{\circ}\text{C}$  (nach Sublimation im Vakuum). – MS:  $m/z$  328 ( $M^+$ ,  $B_1$ , 100%), 285(65), 271(85), 245(85), 232(90). –  $^{11}\text{B}$ -NMR (64.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 65.3$  ( $h_4 = 550$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.67$  (q, 2H), 1.95 (br, 2H), 1.88 (m, 12H), 1.36 (s, 18H), 1.14 (t, 3H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 311$  K):  $\delta = 157.9$  (s, 2C), 122.3 (s, 1C), 33.8 (t, 4C), 33.2 (s, 2C), 30.8 (q, 6C), 30.0 (br. d, 2C), 22.8 (t, 2C), 17.8 (t, 1C), 16.5 (q, 1C).

Eingegangen am 2. Oktober,  
veränderte Fassung am 14. Dezember 1989 [Z 3571]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 1132-14-5; **1b**, 18712-47-5; **1c**, 125281-21-2; **2a**, 125303-72-2; **2b**, 125281-22-3; **2c**, 125281-23-4; (9H-9-BBN) $_2$ , 21205-91-4.

- [1] K. Becker in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 22. Ergänzungswerk, Borverbindungen, Teil 4, Springer, Berlin 1975, S. 99ff.
- [2] A. Meller in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, B 3rd Suppl. Vol. 3, Boron Compounds, Springer, Berlin 1988, S. 148.
- [3] K. Niedenzu in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 5, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 357.
- [4] Monomere Diaminopyrazolborane des Typs  $\text{PzB}(\text{NR}_2)_2$  sind bekannt [F. Alam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 19], in ihnen hebt die Beteiligung der freien Elektronenpaare dreier benachbarter N-Atome an der  $\pi$ -Bindung mit dem B-Atom dessen Lewis-Acidität weitgehend auf.
- [5] B. Wrackmeyer, R. Köster in: *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984, S. 493.
- [6] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* 122 (1989) 19.
- [7] **2c**: Monoklin  $P2_1/n$ ,  $a = 9.698(2)$ ,  $b = 23.753(4)$ ,  $c = 9.869(2)$  Å,  $\beta = 118.55^{\circ}$ ,  $V = 1996.8(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.092$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.06$  mm $^{-1}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator),  $3 - 50^{\circ}$  in  $2\theta$ , 3532 gemessene Reflexe, 2664 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ],  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.065$ , verfeinerte Parameter: 257,  $T = 115$  K. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320069, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, unveröffentlicht.
- [9] Die berechnete B-N-Bindungslänge in  $\text{Me}_2\text{NBMe}_2$  beträgt 1.422 Å: M. J. S. Dewar, M. L. McLee, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5231.
- [10] Bei  $\text{Me}_2\text{NBMe}_2$  wurden für die beiden unabhängigen Moleküle im Kristall B-N-Bindungslängen von 1.40 und 1.43 Å gefunden: J. Bullen, N. H. Clark, *J. Chem. Soc. A* 1977, 992.
- [11] **2d**:  $\lambda_{\text{max}} = 220$  ( $\epsilon = 1.5 \times 10^3$ ); **2a**:  $\lambda_{\text{max}} = 240$  ( $3.1 \times 10^3$ ); **2b** = **2c**:  $\lambda_{\text{max}} = 255$  nm ( $2.8 \times 10^3$ ).
- [12] Programm MOPAC, Version 3.12, QCPE Nr. 455.
- [13] Die Manuskriptfassung vom 2. Oktober 1989 enthielt auch eine MNDO-Rechnung für die hypothetische unsubstituierte Stammverbindung von **4**, aus der eine Zwischenstufe (ein Übergangszustand) mit  $C_s$ -Symmetrie resultierte (Interplanarwinkel zwischen den Ebenen N-B-N und N-C-C-N  $37.1^{\circ}$ ). Die Bindungslängen und -energien entsprachen weitgehend denen einer anschließenden ab-initio-Rechnung von Schleyer et al. [15]. Einer der Gutachter kritisierte unsere Ergebnisse und bevorzugte eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Wir verzichteten daraufhin auf eine Diskussion unserer berechneten Resultate. Die IGLO/NMR-Rechnungen in [15] berücksichtigen die wesentlichen intramolekularen Wechselwirkungen in **2a-c** nicht, so daß die Frage nach deren Bedeutung für die Strukturen von **2** offen bleibt.
- [14] Die berechneten Strukturdaten (Bindungslängen, -winkel) stimmen mit den experimentellen Werten der Kristallstrukturanalyse gut überein.
- [15] P. von R. Schleyer, M. Bühl, *Angew. Chem.* 102 (1990) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 3.

## Über die Bindungsverhältnisse in Pyrazolylboran, eine ab-initio/IGLO/NMR-Studie\*\*

Von Paul von Ragué Schleyer\* und Michael Bühl

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Wie in der vorstehenden Mitteilung von Yalpani et al. beschrieben, sind Diorgano(pyrazolyl)borane – mit sperrigen Substituenten – in Lösung fluktuierend und unterliegen einer entarteten Umlagerung<sup>[1]</sup>. Obwohl in allen röntgenographisch untersuchten Verbindungen die  $\text{BR}_2$ -Gruppen klassisch an ein Stickstoffatom des Pyrazolrings gebunden sind (allerdings verschieden stark verdreht), wird die Möglichkeit diskutiert, daß in Lösung eine symmetrische Struktur vorliegen könnte, in der das Boratom an beide Stickstoffatome gleichzeitig gebunden ist. Wir waren von diesem neuen System ebenso wie von der Möglichkeit, die kombinierte ab-initio/IGLO/NMR-Methode<sup>[2,3]</sup> zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse der hochsubstituierten Spezies in Lösung einzusetzen, fasziniert. Diese Methodenkombination, in der für mehrere Strukturmodelle berechnete chemische Verschiebungen mit den experimentellen Daten verglichen werden, ist bei der Lösung struktureller Probleme recht erfolgreich<sup>[13]</sup>.

Wir berechneten die Strukturparameter von **1–3**, drei Hauptisomeren von Pyrazolylboran, auf angemessen hohen ab-initio-Niveaus<sup>[4]</sup>. Die Geometrien wurden mit dem Polarisationsfunktionen enthaltenden 6-31G\*-Basissatz optimiert; wichtige Parameter sind in Abbildung 1 enthalten.

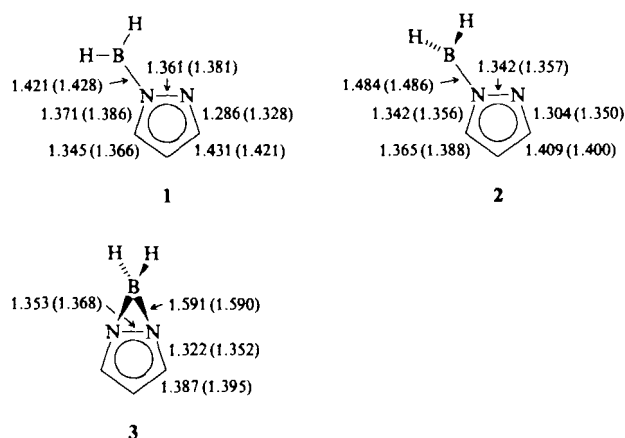


Abb. 1. Die 6-31G\*-optimierten Geometrien für **1–3**. In Klammern die MP2(FU)/6-31G\*-Werte.

Ein Satz von Einzelpunktenergien wurde mit einem größeren Basissatz, 6-31 + G\*, erhalten, der zusätzlich einen Satz diffuser s- und p-Funktionen für die Nicht-Wasserstoffatome enthält, sowie unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch eine Möller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) in der Frozen-Core(FC)-Näherung. Elektronenkorrelation stabilisiert bevorzugt die verbrückte

\* Prof. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bühl  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Incorporated und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken der Kernforschungsanstalt Jülich für Rechenzeit und sind Prof. W. Kutzelnigg und seinen Mitarbeitern für die Entwicklung des IGLO-Programms, M. Schindler für die Convex-Version und U. Fleischer für Diskussionen verbunden. Wir danken Prof. Yalpani und seinen Mitarbeitern für Diskussionen, ausführliche MNDO-Rechnungen und weitere experimentelle Informationen.