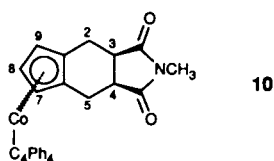


Schema 1. L = C₄Ph₄, E = COOCH₃, F = Dimethylfumarat, M = Dimethylmaleat.

Ähnlichkeit zur Chemie des Cyclobutabenzols ist unverkennbar, ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch im Bruch



einer Symmetrieebene im Edukt und in den *ortho*-chinodimethananalogen Intermediaten durch die Koordination an ein Übergangsmetall. In diesem Zusammenhang sind auch jüngste Befunde von Kündig et al. von Interesse^[10].

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3914]

CAS-Registry-Nummern:

1, 128382-90-1; 2, 128632-33-7; 3, 128632-34-8; 4, 128706-21-8; 5, 128706-22-9; 10, 128632-35-9; Dimethylfumarat, 624-49-7; Dimethylmaleat, 624-48-6.

- [1] H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1657.
 [2] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **87** (1987) 307, zit. Lit.
 [3] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) 329.
 [4] H. Butenschön, P. Betz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 500.
 [5] Konsistente spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen liegen vor: 2: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.30, 2.68 (AA'BB'-System, 4H, *endo*-6(7)-H, *exo*-6(7)-H, Σ J_{3,4} = 9.6 Hz), 4.34 (t, 1H, 3-H, ³J_{3,4(4)} = 2.2 Hz), 4.48 (d, 2H, 2(4)-H), 7.23 (m, 12H, *meta*-H, *para*-H), 7.44 (m, 8H, *ortho*-H). - 3: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 2.08 (m, 1H, *exo*-5-H, ²J_{*endo*-5, *exo*-5} = -15.9 Hz, ³J_{4, *exo*-5} = 12.4 Hz), 2.20 (m, 1H, *endo*-2-H, ²J_{*endo*-2, *exo*-2} = -15.8 Hz, ³J_{*endo*-2,3} = 11.9 Hz), 2.38 (m, 1H, *exo*-2-H, ³J_{*exo*-2,3} = 6.1 Hz), 2.54 (m, 2H, 4-H, *endo*-5-H, ³J_{4, *endo*-5} = 4.9 Hz, ³J_{3,4} = 11.6 Hz), 2.76 (m, 1H, 3-H), 3.27 (s, 3H, *exo*-COOCH₃), 3.29 (s, 3H, *endo*-COOCH₃), 4.24 (m, 1H, 7-H oder 9-H, ³J_{7,8} = ³J_{8,9} = 2.5 Hz, ⁴J_{7,9} = 1.5 Hz), 4.30 (m, 1H, 7-H oder 9-H), 4.36 (dd, 1H, 8-H), 7.1 (m, 12H, *meta*-H, *para*-H), 7.56 (m, 8H, *ortho*-H). - 10: ¹H-NMR (200 MHz,

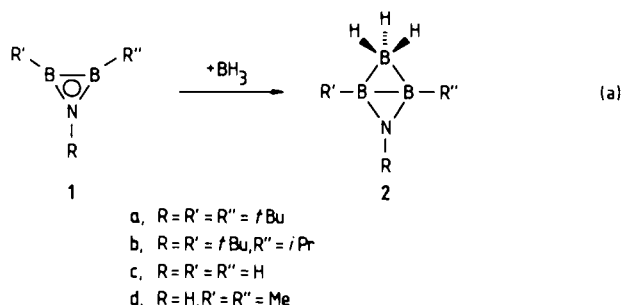
CDCl₃): δ = 2.14 (m, 1H, *endo*-2(5)-H, J_{*endo*-2(5),3(4)} ≈ 7.3 Hz, ²J_{*endo*-2(5), *exo*-2(5)} = -15.1 Hz), 2.60 (dd, 1H, *exo*-2(5)-H, J_{*exo*-2(5),3(4)} ≈ 3.1 Hz), 2.73 (m, 1H, 3(4)-H), 2.76 (s, 3H, CH₃), 4.32 (t, 1H, 8-H, ³J_{7(9),8} = 2.6 Hz), 4.57 (d, 2H, 7(9)-H), 7.23 (m, 12H, *meta*-, *para*-H), 7.41 (m, 8H, *ortho*-H).

- [6] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34** (1961) 452; G. A. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *Organometallics* **3** (1984) 1177; A. Efraty, *Chem. Rev.* **77** (1977) 691, zit. Lit.
 [7] Vgl. J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7758; F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 945.
 [8] Unter Berücksichtigung des eingesetzten 100fachen Überschusses an Dimethylmaleat gegenüber 2 entspricht das etwa drei Katalysezyklen.
 [9] J. Sauer, D. Lang, H. Wiest, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3208.
 [10] E. P. Kündig, G. Bernardinelli, J. Leresche, P. Romanens, *Angew. Chem.* **102** (1990) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 407.

Azadiboriridin-Boran: ein nichtklassisches Säure-Base-Addukt**

Von Peter Paetzold*, Burkhard Redenz-Stormanns,
Roland Boese*, Michael Bühl und Paul von Ragué Schleyer*

Bei der Umsetzung des Azadiboriridins 1a^[1] mit THF · BH₃ erwarteten wir die Addition der Lewis-Säure BH₃ an das N-Atom von 1a. Überraschenderweise entfaltete 1a seine Lewis-Basizität aber an der B-B-Bindung, so daß nach Gleichung (a) das bicyclische 2a, eine farblose Flüssigkeit, erhalten wurde.



Die Konstitution von 2a in Lösung ergibt sich aus den NMR-Spektren^[2]. Das ¹¹B-NMR-Signal von 1a bei δ = 51.9 hätte sich im Falle einer B-N-Adduktbildung unter Blockierung des Ring-π-Elektronenpaares zu niedrigerem Feld verschieben müssen, tatsächlich findet man aber unter Erhalt der Äquivalenz beider B-Atome ein nach höherem Feld verschobenes Signal bei δ = 32.9. Weiterhin kann man dem 2D-COSY-¹¹B-¹B-NMR-Spektrum eine direkte Wechselwirkung des B-Atoms der BH₃-Gruppe mit jedem der beiden anderen B-Atome entnehmen. Auffällig an 2a ist die starre Konformation der BH₃-Gruppe, die zu zwei Quartetts (1:1:1:1) im ¹H- und zu einem Dublett/Triplett-Muster im ¹¹B-NMR-Spektrum mit Kopplungskonstanten von 131 Hz (BH) und 68 Hz (BH₂) führt. Selbst bei 90 °C in

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

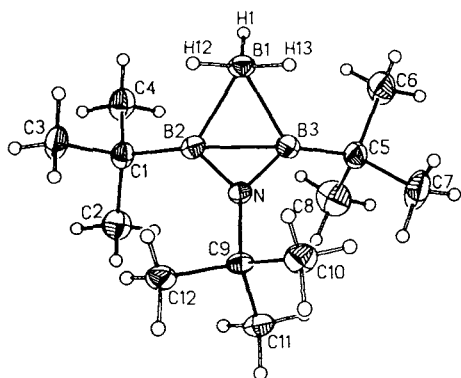


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände, Winkel und Torsionswinkel ($^{\circ}$ bzw. $^{\circ}$), Standardabweichungen in Klammern): B1-B2 1.770(2), B1-B3 1.752(2), B2-B3 1.785(2), B1-N 2.484(2), B2-N 1.412(2), B3-N 1.421(2), B2-C1 1.590(2), B3-C5 1.592(2), N-C9 1.480(2), B1-H1 1.098(17), B1-H12 1.158(17), B1-H13 1.155(15), B2-H12 1.686(18), B3-H13 1.653(17), B2-B1-B3 60.9(1), B1-B2-B3 59.1(1), B1-B3-B2 60.0(1), N-B2-B3 51.2(1), N-B3-B2 50.7(1), B2-N-B3 78.1(1), B1-B2-C1 120.9(1), N-B2-C1 136.9(1), B1-B3-C5 120.9(1), N-B3-C5 135.8(1), B2-N-C9 140.8(1), B3-N-C9 140.3(1), H1-B1-B2 127.2(8), H1-B1-B3 124.8(8), H1-B1-H12 119.6(11), H1-B1-H13 118.3(11), H1-B1-B2-N 142.4, H1-B1-B3-N 145.9, H1-B1-B2-B3 113.5, H1-B1-H12-B2 120.8, H1-B1-H13-B3 117.9, C1-B2-B3-C5 2.7, C1-B2-N-C9 27.7, C5-B3-N-C9 33.2, H12-B2-B3-B1 25.8, H13-B1-B2-B3 44.2.

Toluol bleibt die 2:1-Nichtäquivalenz der BH_3 -Protonen erhalten. Die NMR-Befunde in Lösung werden durch eine Röntgenstrukturanalyse bei 120 K auch für den festen Zustand bestätigt (Abb. 1)^[3].

Das nahezu gleichseitige Dreieck B1-B2-B3 stößt unter einem Interplanarwinkel von 37.4° an das Dreieck N-B2-B3, dessen auffallend großer Winkel von 78.1° am N-Atom den sperrigen Liganden optimal angepaßt ist. Das NB_3 -Gerüst läßt sich als *nido*-Fragment einer trigonalen Bipyramide ansehen, und tatsächlich erfüllt **2a** die Elektronenabzählregeln für eine *nido*-Verbindung. Zwar sind die Abstände B1-H12 und B1-H13 (je 1.16 \AA) deutlich größer als der Abstand B1-H1 (1.10 \AA), aber die Abstände B2-H12 und B3-H13 (ca. 1.67 \AA) sind zu groß, um für H12 und H13 eine Brückenposition annehmen zu können. Die Struktur von **2a** erinnert im Prinzip an die des Anions $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{B}_7\text{H}_{12}]^{\ominus}$, das durch Addition von BH_3 an eine B-B-Bindung in der fünfseitigen Basisfläche des pyramidal gebauten Anions $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{B}_6\text{H}_9]^{\ominus}$ entsteht^[4].

Das Azadiboriridin **1b** kann man analog zu **1a** aus $\text{ClB}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{B}(\text{tPr})\text{Cl}^{[1]}$ durch Dehalogenierung mit Na/K herstellen, wenn man bei -78°C arbeitet; erwärmt man auf Raumtemperatur, so dimerisiert **1b** zur *nido*-Clusterverbindung $\text{N}_2\text{B}_4\text{tBu}_4\text{Pr}_2^{[1]}$. Gibt man aber bei -78°C THF $\cdot \text{BH}_3$ zu **1b**, so kann man **2b** in 34% Ausbeute als farblose Flüssigkeit isolieren und NMR-spektroskopisch charakterisieren^[5]. Das ^{11}B -NMR-Signal der BH_3 -Gruppe, bei Raumtemperatur ein Dublett/Triplett-Muster bei $\delta = -17.8$ ($J = 131, 69 \text{ Hz}$), geht beim Erhitzen in Toluol auf 90° in ein Quartett bei $\delta = -17.2$ ($J = 88 \text{ Hz}$) über, ein Zeichen dafür, daß die konformative Starrheit der BH_3 -Gruppe in **2a** unter anderem sterische Ursachen hat.

Ab-initio-Rechnungen^[6] an den Modellsystemen **2c** und **2d** bestätigen die experimentellen Befunde. Optimierungen in C_s -Symmetrie reproduzieren sowohl die Geometrie^[7] als auch die ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen von **2a** befriedigend gut (Tabelle 1). Der Einfluß der Alkylsubstituenten auf die ^{11}B -NMR-Signale von B2/B3 wird beim Übergang von **2c** ($\delta \approx 22$) zu **2d** ($\delta \approx 29$) deutlich. – Eine schwache B2...H12-Wechselwirkung ist in **2c** trotz des relativ langen Abstandes von 1.6 \AA anhand der berechneten Bindungsordnung von 0.19 erkennbar^[6]. Dies mag neben steri-

Tabelle 1. Vergleich gemessener (**2a**) und berechneter (**2c**, **d**) Abstände und ^{11}B -NMR-chemischer Verschiebungen.

| | Abstände [\AA] [a] | | | | $\delta (^{11}\text{B})$ [b] | |
|-----------|-------------------------------|-------|----------------|------------------|------------------------------|-------|
| | B1-B2 B1-B3 | B2-B3 | B2-N B3-N | B2-H12 B3-H13 | B1 | B2/B3 |
| 2a | 1.770 1.752 | 1.785 | 1.421 1.412 | 1.653 1.686 | -14.1 | 32.9 |
| 2c | 1.716 | 1.758 | 1.421 | 1.599 | -15.5 | 22.1 |
| 2d | 1.724 | 1.766 | 1.424 | 1.627 | -18.9 | 28.8 |

[a] MP2/6-31G*-optimiert (**2c**, **d**). [b] IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) [8]; Double-Zeta-Basis (**2c**, **d**).

schen Gründen eine weitere Erklärung für die beobachtete konformative Starrheit der komplexierten BH_3 -Gruppe in **2a**, **b** sein.

Die Bildungsenthalpie von $-45.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Bildung von **2c** aus BH_3 und NB_2H_3 **1c** ist deutlich größer als der für die Bildung von $\text{H}_3\text{B-NH}_3$ aus BH_3 und NH_3 berechnete Wert von $-28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [berechnet jeweils auf MP4sdq(FC)/6-31G**//MP2/(Full)/6-31G* + ZPE(6-31G*)-Niveau]. Azadiboriridine sind demnach stärkere Basen gegenüber BH_3 als Amine, aber die schwache B-B-Bindung^[9] und nicht der Stickstoff stellt das basische Zentrum dar. Dies gilt auch für die Protonierung: Die für **1c** berechnete Protonenaffinität von $-211.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (unter Bildung einer B-H-B-Dreizentren-Bindung), ist größer als die von Ammoniak mit $-206.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ [berechnet jeweils auf MP4sdq(FC)/6-31 + G** //(6-31G*)-Niveau].

Arbeitsvorschrift

1,2,3-Tri-*tert*-butyl-*nido*-1-azatetraboran(6) (Tri-*tert*-butylazadiboriridin-Borane) **2a**: Zu einer Lösung von $1.08 \text{ g } \mathbf{1a}$ in 15 mL THF gibt man bei 0°C 5.9 mL einer 0.83 M Lösung von BH_3 in THF, rührt 30 min bei Raumtemperatur, engt ein und destilliert bei 45°C (0.3 Torr) 1.10 g (95%) **2a**, $\text{Fp} = -10^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 2. Mai 1990 [Z 3939]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 109976-00-3; **1b**, 128497-14-3; **2a**, 128497-15-4; **2b**, 128497-16-5; **2c**, 128497-17-6; **2d**, 128497-18-7; BH_3 , 13283-31-3.

- [1] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913.
- [2] **2a**: NMR (CDCl_3): $\delta(^1\text{H}) = 0.92$ (2H), 1.04 (18H), 1.36 (9H), 2.03 (1H); $\delta(^{11}\text{B}) = -14.1$ (1B), 32.9 (2B). MS: m/z 207 (21%, $M^{\oplus} - \text{BH}_3$), 164 (100%, $M^{\oplus} - \text{C}_4\text{H}_9$), 150 (91%, $M^{\oplus} - \text{BH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$), 108 (32%, $M^{\oplus} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9$).
- [3] Einkristall aus der Schmelze im Meßröhrchen; $a = 12.143(2)$, $b = 8.644(1)$, $c = 15.637(3)$, $\beta = 103.79(1)^{\circ}$, $V = 1594.0(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 0.920 \text{ g cm}^{-3}$, P_2/n (Nr. 14); Kristallgröße $d = 0.3 \text{ mm}$; Meßbereich: $3 \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$; 2770 unabhängige Reflexe, davon 2268 beobachtet mit $F_o \geq 4\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome; 160 verfeinerte Parameter; $R = 0.042$, $R_w = 0.048$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54561, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] O. Hollander, W. R. Clayton, S. G. Shore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 604; M. Mangion, W. R. Clayton, O. Hollander, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2110.
- [5] **2b**: NMR (CDCl_3): $\delta(^1\text{H}) = 0.70$ (2H), 0.90 (d , $J = 7.0 \text{ Hz}$, 6H), 1.03 (9H), 1.33 (9H), 1.64 (sept, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 1H), 1.79 (1H); $\delta(^{11}\text{B}) = -17.8$ (1B), 32.4 (1B), 34.4 (1B). MS: m/z 193 (28%, $M^{\oplus} - \text{BH}_3$), 178 (4%, $M^{\oplus} - \text{BH}_3 - \text{CH}_3$), 150 (92%, $M^{\oplus} - \text{C}_4\text{H}_9$), 136 (100%, $M^{\oplus} - \text{BH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$).
- [6] Es wurden Standardprozeduren und -basissätze verwendet, siehe beispielsweise W. Hehre, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986. Für die Nullpunktskorrekturen wurden die skalierten 6-31G*-Frequenzen verwendet.
- [7] Aus einer Populationsanalyse der natürlichen Orbitale (6-31G*-Basissatz): Übersicht siehe A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88** (1988) 899.
- [8] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19** (1980) 193; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1919; Übersicht: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.*, im Druck.
- [9] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3967.