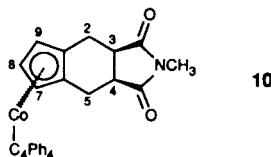


Schema 1. L = C<sub>6</sub>Ph<sub>4</sub>, E = COOCH<sub>3</sub>, F = Dimethylfumarat, M = Di-methylmaleat.

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<sup>[10]</sup>.

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: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.30, 2.68 (AA'BB'-System, 4H, *endo*-6(7)-H, *exo*-6(7)-H,  $\sum J_{3,4}$  = 9.6 Hz), 4.34 (t, 1H, 3-H,  $^3J_{3,2(4)}$  = 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: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 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*-COOCH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 3H, *endo*-COOCH<sub>3</sub>), 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: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,

CDCl<sub>3</sub>): 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, CH<sub>3</sub>), 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 Di-methylmaleat gegenüber 2 entspricht das etwa drei Katalysecyclen.

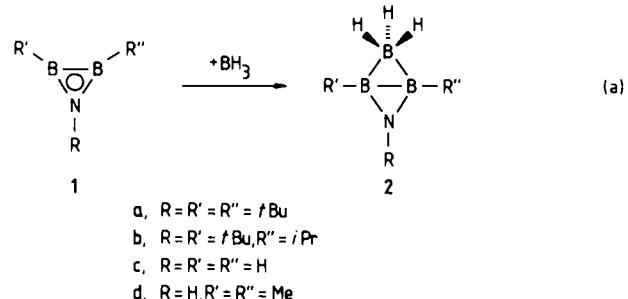
[9] J. Sauer, D. Lang, H. Wiest, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3208.

[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**<sup>[1]</sup> mit THF · BH<sub>3</sub> erwarteten wir die Addition der Lewis-Säure BH<sub>3</sub> 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<sup>[2]</sup>. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **1a** bei δ = 51.9 hätte sich im Falle einer B-N-Adduktbildung unter Blockierung des Ring-π-Elektronenpaars 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-<sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine direkte Wechselwirkung des B-Atoms der BH<sub>3</sub>-Gruppe mit jedem der beiden anderen B-Atome entnehmen. Auffällig an **2a** ist die starre Konformation der BH<sub>3</sub>-Gruppe, die zu zwei Quartetts (1:1:1:1) im <sup>1</sup>H- und zu einem Dublett/Triplett-Muster im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mit Kopplungskonstanten von 131 Hz (BH) und 68 Hz (BH<sub>2</sub>) 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. R. von Ragué Schleyer, M. Bühl

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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

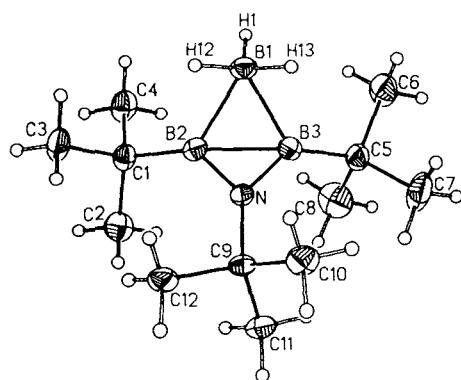


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände, Winkel und Torsionswinkel ( $\text{\AA}$ ) bzw. [ $^\circ$ ]. Standardabweichungen in Klammern): B1-B2 1.770(2), B1-B3 1.752(2), B2-B3 1.785(2), B1-N 2.484(2), B2-N 1.412(2), B3-N 1.421(2), B2-C1 1.590(2), B3-C5 1.592(2), N-C9 1.480(2), 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  $\text{BH}_3$ -Protonen erhalten. Die NMR-Befunde in Lösung werden durch eine Röntgenstrukturanalyse bei 120 K auch für den festen Zustand bestätigt (Abb. 1)<sup>[13]</sup>.

Das nahezu gleichseitige Dreieck B1-B2-B3 stößt unter einem Interplanarwinkel von  $37.4^\circ$  an das Dreieck N-B2-B3, dessen auffallend großer Winkel von  $78.1^\circ$  am N-Atom den sperrigen Liganden optimal angepaßt ist. Das  $\text{NB}_3$ -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  $\text{\AA}$ ) deutlich größer als der Abstand B1-H1 (1.10  $\text{\AA}$ ), aber die Abstände B2-H12 und B3-H13 (ca. 1.67  $\text{\AA}$ ) 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  $\text{BH}_3$  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<sup>[4]</sup>.

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

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

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

	Abstände [ $\text{\AA}$ ] [a]					$\delta$ ( $^{11}\text{B}$ ) [b]	
	B1-B2 B1-B3	B2-B3	B2-N B3-N	B2-H12 B3-H13	B1	B2/B3	
<b>2a</b>	1.770 1.752	1.785 1.758	1.421 1.412	1.653 1.686	-14.1 32.9		
<b>2c</b>	1.716	1.758	1.421	1.599	-15.5	22.1	
<b>2d</b>	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  $\text{BH}_3$ -Gruppe in **2a**, **b** sein.

Die Bildungsenthalpie von  $-45.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Bildung von **2c** aus  $\text{BH}_3$  und  $\text{NB}_2\text{H}_3$  **1c** ist deutlich größer als der für die Bildung von  $\text{H}_3\text{B-NH}_3$  aus  $\text{BH}_3$  und  $\text{NH}_3$  berechnete Wert von  $-28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  [berechnet jeweils auf MP4sdtq(FC)/6-31G\*\*//MP2//(Full)/6-31G\* + ZPE(6-31G\*)-Niveau]. Azadiboriridine sind demnach stärkere Basen gegenüber  $\text{BH}_3$  als Amine, aber die schwache B-B-Bindung<sup>[9]</sup> 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 MP4sdtq(FC)/6-31G\*\*//(6-31G\*)-Niveau].

#### Arbeitsvorschrift

1,2,3-Tri-*tert*-butyl-*nido*-1-azatetraboran(6) (Tri-*tert*-butylazadiboriridin-Boran) **2a**: Zu einer Lösung von 1.08 g **1a** in 15 mL THF gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  5.9 mL einer 0.83 M Lösung von  $\text{BH}_3$  in THF, röhrt 30 min bei Raumtemperatur, engt ein und destilliert bei  $45^\circ\text{C}$  (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;  $\text{BH}_3$ , 13283-31-3.

- [1] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1913.
- [2] **2a**: NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) = 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%),  $M^+ - \text{BH}_3$ , 164 (100,  $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 150 (91,  $M^+ - \text{BH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 108 (32,  $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$ ).
- [3] Einkristall aus der Schmelze im Meßröhrchen;  $a = 12.143(2)$ ,  $b = 8.644(1)$ ,  $c = 15.637(3)$ ,  $\beta = 103.79(1)^\circ$ ,  $V = 1594.0(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{cr}} = 0.920 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $P_2/n$  (Nr. 14). Kristallgröße  $d = 0.3 \text{ mm}$ ; Meßbereich:  $3 \leq 20 \leq 50^\circ$ ; 2770 unabhängige Reflexe, davon 2268 beobachtet mit  $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ; 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 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) = 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%),  $M^+ - \text{BH}_3$ , 178 (4,  $M^+ - \text{BH}_3 - \text{CH}_3$ ), 150 (92,  $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 136 (100,  $M^+ - \text{BH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$ ).
- [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 Nullpunktstkorrekturen wurden die skalierten 6-31G\*-Frequenzen verwendet.
- [7] Aus einer Populationsanalyse der natürlichen Orbitale (6-31G\*-Basisatz); Übersicht siehe A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [8] W. Kutzelningg, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 193; M. Schindler, W. Kutzelningg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919; Übersicht: W. Kutzelningg, 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.