

Überraschend entstand bei der Umsetzung der Dihydroverbindung **11** mit Trityltetrafluorborat im Überschuß in Dichlormethan anstelle der Mono- oder Dikationsalze in 74% Ausbeute das Radikalkationsalz der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$ ^[12], das in konzentrierter D₂SO₄ eine dunkelblaue Lösung des Dikations 12^{2+} ergab. Eine bläulich purpurne THF-Lösung des Dianions 12^{2-} erhielt man dagegen, wenn **11** eine Woche lang mit Kalium in THF^[13] unter Vakuum bei -78 °C behandelt wurde. Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der drei Redoxstufen 12^{2+} , **12** und 12^{2-} werden in Tabelle 1 verglichen^[14]. Besonders auffällig ist, daß trotz der Abschirmung

Tabelle 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen von 12^{2+} , **12** und 12^{2-} .

Proton	12^{2+} [a]	12 [b]	12^{2-} [c]
CH ₃	1.47	1.49 1.50 [d]	2.09
CH	3.40	3.67	5.45
H-1, 7, 9, 15	7.60	7.11 7.20 [d]	8.39
H-2, 6, 10, 14	8.22	6.99 7.01 [d]	6.95
H-3, 5, 11, 13	8.25	7.09	7.01
H-4, 12	7.50	6.95	7.14

[a] Gemessen in D₂SO₄ bei 60 °C, 400 MHz. [b] Gemessen in CS₂ + [D₆]Aceton (4:1) bei -80 °C, 500 MHz. [c] Gemessen in [D₆]THF bei 0 °C, 400 MHz. [d] Die Nichtäquivalenz dieser Protonen beruht vermutlich auf der eingeschränkten Rotation von zwei Isopropylgruppen. Natürlich sind die Spektren von 12^{2+} , **12** und 12^{2-} temperaturabhängig.

durch die zwei negativen Ladungen die Resonanzsignale der Isopropylprotonen (sowohl CH₃ als auch CH) sowie der Protonen an den 1-, 7-, 9- und 15-Positionen (siehe Schema 1) von 12^{2-} unerwarteterweise bei tieferem Feld erscheinen als die der entsprechenden Protonen im Dikation 12^{2+} . Trotzdem ähneln die chemischen Verschiebungen der verbleibenden Ringprotonen von 12^{2-} denen der Neutralverbindung **12**. Dies legt den dominierenden Einfluß eines diamagnetischen Ringstroms im Dianion 12^{2-} nahe, das eine durchgehend konjugierte 30π-Elektronenperipherie aufweist. Diese besteht aus einem durch zwei „innere“ Doppelbindungen schwach gestörten aromatischen System^[15].

Im Gegensatz dazu zeigt das Dikation 12^{2+} , die Zweielektronen-Oxidationsstufe des stark amphoteren Kohlenwasserstoffs **12**, Paratropie, obwohl es (4n + 2)π-Elektronen sowohl im Gesamtmolekül (30 π) als auch in der Peripherie hat (26 π).

London-McWeeny-Berechnungen des Ringstroms^[16] auf der Grundlage der Hückel-Näherung an den Stammverbindungen 1^{2+} , **1** und 1^{2-} legen nahe, daß im Dianion 12^{2-} die vorhergesagten diamagnetischen Ringströme hauptsächlich entlang der Peripherie des Moleküls auftreten^[15], während das Dikation 12^{2+} starke und schwache paramagnetische Ringströme an der zentralen s-Indacen-Einheit bzw. an den terminalen Benzolringen zeigt. Die Untersuchungen der höchst interessanten Festkörpereigenschaften von **12** und $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$ werden fortgesetzt.

Eingegangen am 16. August 1990 [Z 4138]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131435-46-6; 1^{2+} , 131435-59-1; 1^{2-} , 131435-60-4; **2**, 7267-03-0; **3**, 131435-47-7; **4**, 131435-48-8; **5**, 131435-49-9; **6**, 131435-50-2; **7**, 131435-51-3; **8**, 131435-52-4; **9**, 131435-53-5; **10**, 131435-54-6; **11**, 131435-55-7; **12**, 131435-56-8; 12^{2+} , 131435-57-9; 12^{2-} , 131435-58-0; $12\text{-(BF}_4\text{)}$, 131456-60-5; 5-Bromacenaphthen, 2051-98-1; 5-Bromacenaphthylen-1,2-dion, 26254-35-3; 2,6-Dimethyl-4-heptanon, 108-83-8.

[1] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1432–1433.

[2] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 969–970.

- [3] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5136–5137.
- [4] K. Hafner, *Angew. Chem.* **75** (1963) 1041–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 165–173; K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Strum, K. H. Vöpel, *ibid.* **75** (1963) 35–46 bzw. **2** (1963) 123–134; K. Hafner, H.-P. Krimmer, *ibid.* **92** (1980) 202–204 bzw. **19** (1980) 199–201; K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *ibid.* **98** (1986) 646–648 bzw. **25** (1986) 630–632.
- [5] G. P. Petrenko, E. N. Tel'nyuk, *Zh. Org. Khim.* **2** (1966) 722–727. **2** wurde aus 5-Bromacenaphthen durch Acetoxylierung (Pb₃O₄/HOAc, 81%), Hydrolyse (KOH/MeOH-H₂O, 98%) und Dehydratisierung (*p*-TosOH/Benzol, 86%) synthetisiert.
- [6] **3** wurde durch die Reaktion von 5-Bromacenaphthylen-1,2-dion (F. Dewhurst, P. K. J. Shah, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1737–1740) mit 2,6-Dimethyl-4-heptanon (KOH/THF-MeOH, dann H₂SO₄ in Aceton, 57%) dargestellt.
- [7] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse und/oder Massenspektrometrie charakterisiert.
- [8] R. J. Cregge, J. L. Herrmann, C. S. Lee, J. E. Richman, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2425–2428.
- [9] **12**: Dunkelgrüner kristalliner Feststoff (aus Benzol-Hexan) Fp > 300 °C. UV/VIS (Benzol): λ_{max} [nm] (log ε) = 344 (4.44), 359 (4.60), 401 (3.60), 440 (3.39), 484 (2.80), 528 (2.79), 576 (3.01), 762 (4.78).
- [10] Gemessen gegen SCE in DME mit 0.1 M Et₄NClO₄ als Hilfselektrolyt bei -40 °C unter Argon, Pt-Arbeits Elektrode, ν = 500 mV s⁻¹.
- [11] Kürzlich wurde über stark amphotere heterocyclische Systeme berichtet: T. Takahashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5483–5485.
- [12] Dieses stabile Radikalkationsalz, ein dunkelpurpurner Feststoff, wurde in nichtstöchiometrischer Zusammensetzung $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$ erhalten. Elementaranalyse: Gef.: C 85.54, H 5.47; ber. für C₁₈H₂₈(BF₄)_{0.6}: C 85.04, H 5.26; C₁₈H₂₈(BF₄)_{0.5}: C 86.44, H 5.34%. Analog zur Bildung von $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$ ergibt die Umsetzung von 1-Cyan-6-methylthiophenalen mit Tritylperchlorat ein paramagnetisches Kationsalz nichtstöchiometrischer Zusammensetzung: (1-Cyan-6-methylthiophenalenyl)₂(ClO₄)_{0.7}; K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Yamaguchi, T. Fueno, H. Ohya-Nishiguchi, T. Sugano, M. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9265–9267.
- [13] Die Reduktion mit Kalium wurde nach K.-U. Klabunde, K. Müllen, H. Vogler, *Tetrahedron* **43** (1987) 1183–1196, durchgeführt.
- [14] Für supergeladene polycyclische Ionen: M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 298–304, zit. Lit.
- [15] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1448–1455. Da die HMO-Berechnungen an **1** eine Knotenebene durch die zentralen sechs Kohlenstoffatome im LUMO des IDPL-Systems zeigen, ist das Molekülorbital, das die zwei zusätzlichen Elektronen im Dianion 12^{2-} enthält, rein peripherer Natur.
- [16] F. London, *J. Phys. Radium* **8** (1937) 397–409; R. McWeeny, *Mol. Phys.* **1** (1958) 311–325.

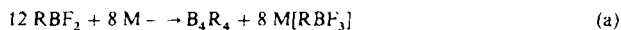
Tetra-tert-butyltetraborattetrahedran

Von Theo Mennekes, Peter Paetzold*, Roland Boese* und Dieter Bläser

Aus LiR (R = *t*Bu) und Tetrachlortetraborattetrahedran B₄Cl₄ erhielten Davan und Morrison^[1] die glasartige Verbindung B₄R₄ mit einem extrem entschirmten Boratom [δ(¹¹B) = 135.1]^[2]. Klusik und Berndt^[3] reduzierten Di-tert-butylchloridboran(4) Cl-B(R)-B(R)-Cl mit Na/K-Legierung und gelangten vorwiegend zu einem ESR-spektroskopisch untersuchten Radikalanion [B₄R₄]^{•-}, dem sie eine gefaltete Vierringstruktur zuschrieben. Die Reaktionslösung zeigte ein ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 135.7, das wohl dem ungeladenen Molekül B₄R₄ zuzuordnen ist. Die Struktur von B₄R₄ war bisher unbekannt, wenn auch seine Bildung aus dem Tetrahedran B₄Cl₄ einen tetraedrischen Bau nahelegt; die wechselseitige Umwandelbarkeit der Tetrahedran- und Cyclobutadien-Struktur des Carba-analogen C₄R₄^[4] schloß letztere auch für B₄R₄ nicht aus.

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, T. Mennekes
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen
Dr. R. Boese, D. Bläser
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen

Wir haben jetzt RBF_2 in Pentan mit Na/K-Legierung (M) reduziert und dabei B_4R_4 als gelbe, feste Substanz in 79 % Ausbeute erhalten [Gl. (a)].



Unser Produkt ergibt in CDCl_3 für jedes Element nur ein NMR-Signal: $\delta(^1\text{H}) = 1.00$ (s), $\delta(^{11}\text{B}) = 135.4$, $\delta(^{13}\text{C}) = 28.2$ (q); das erfahrungsgemäß sehr breite NMR-Signal der B-gebundenen ^{13}C -Atome wird nicht aufgelöst. Eine breite UV-Absorption mit Maximum bei 282.8 nm ($\epsilon = 5012$, in Isooctan) verursacht die gelbe Farbe.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) ergab, daß es sich bei B_4R_4 um ein Tetraeder handelt^[5]. Die Molekülsym-

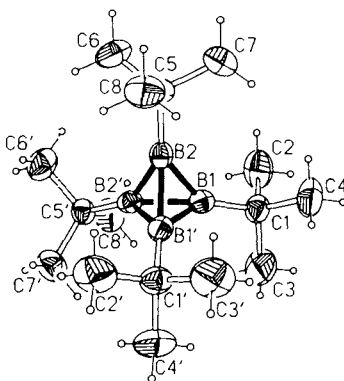


Abb. 1. Struktur von B_4R_4 im Kristall. C_2 -Achse senkrecht zu den Bindungen B1-B1' und B2-B2' . Ausgewählte Abstände und Winkel ($[\text{\AA}]$ bzw. $[\circ]$, Standardabweichungen in Klammern): B1-B1' 1.699(6), B2-B2' 1.705(6), B1-B2 1.708(4), B1-B2' 1.714(4), B1-C1 1.570(4), C1-C2 1.537(4), C1-C3 1.538(4), C1-C4 1.536(4), B2-C5 1.576(4), C5-C6 1.543(4), C5-C7 1.527(4), C5-C8 1.530(4), B2-B1-B1' 60.4(2), B2-B1-B2' 59.8(2), B1'-B1-B2' 60.1(2), B1-B2-B1' 59.5(2), B1-B2-B2' 60.3(2), B1'-B2-B2' 59.9(2), B2-B1-C1 145.0(2), B1'-B1-C1 143.9(1), B2'-B1-C1 145.2(2), B1-B2-C5 143.9(2), B1'-B2-C5 143.5(2), B2'-B2-C5 146.8(1).

metrie C_2 des zentralen B_4C_4 -Gerüsts weicht von der idealen T_d -Symmetrie nur geringfügig ab: die Werte für die B-B-Bindungslängen [1.699(6)–1.714(4) Å], die Winkel in den Cluster-Dreiecken [59.5(2)–60.4(2)°] sowie die Winkel zwischen den Polyederkanten und den B-C-Bindungen [143.5(2)–146.8(1)°, ideal: 144.74°] unterscheiden sich jeweils nur wenig. Im Tetraeder B_4Cl_4 (Punktgruppe im Kristall: D_{2d}) liegen die zwei verschiedenen B-B-Abstände mit 1.69(4) und 1.71(4) Å in demselben Bereich wie bei B_4R_4 ^[6]. Die im Gaszustand sicherlich strukturanaloge Moleküle B_4R_4 und C_4R_4 ^[7] weisen auch in den jeweils isolierten und charakterisierten kristallinen Modifikationen Ähnlichkeiten auf^[8]. So sind die Schwingungsamplituden in den zentralen B_4C_4 - und C_4C_4 -Gerüsten relativ klein und nahezu isotrop, für die peripheren zwölf C-Atome aber groß und stark anisotrop. Konformative Wechselwirkungen zwischen den *t*Bu-Gruppen spielen bei B_4R_4 wegen des mittleren B-B-Abstands 1.707 Å eine geringere Rolle als bei C_4R_4 mit einem mittleren C-C-Abstand im Tetraeder von 1.485 Å. Wir führen die anisotropen Schwingungen der Methylgruppen von B_4R_4 daher auf normale Torsionsschwingungen um die B-C-Achse zurück. Eine „enantiomere Fehlordnung“, die im Falle von C_4R_4 eine Struktur mit angenäherter T - in eine mit angenäherter T_d -Symmetrie verwandeln könnte, schließen wir bei B_4R_4 aus.

Trotz der geringeren sterischen Abschirmung des B_4 -Gerüsts von B_4R_4 gegenüber dem kleineren C_4 -Gerüst von C_4R_4 ist B_4R_4 für eine Organobor-Verbindung mit gespann-

ten B-B-Bindungen ungewöhnlich inert: An Luft ist es zumindest kurzfristig ohne Zersetzung handhabbar, in Wasser ist es unlöslich und wird auch von den Grenzflächen her nicht zersetzt, in Toluol läßt es sich von H_2 in Gegenwart von Pd auf Kohlenstoff nicht hydrieren und reagiert nicht mit CO oder 3-Hexin, auch mit PMe_3 in Hexan tritt keine Reaktion ein.

B_4R_4 kristallisiert aus Toluol, jedoch tritt eine Phasenänderung ein, wenn man die Mutterlauge entfernt. Deshalb mußte die Strukturanalyse mit einem in Toluol eingebetteten Kristall vorgenommen werden. Eine Fluktuation, bei der gegenüberliegende Tetraederkanten unter Planarisierung zum Quadrat geöffnet und auf der Quadratgegensseite wieder geschlossen würden („diamond-square-diamond“-Umlagerung), ist wohl kaum als Ursache der Instabilität des Kristalls anzusehen. Diese Planarisierung bedingt eine HOMO-LUMO-Kreuzung, die schon beim Grundkörper B_4H_4 , einer ab-initio-Rechnung zufolge, eine Aktivierungsschwelle von 85 kcal mol⁻¹ aufweist^[9].

Bei der Bildung von B_4R_4 nach Gleichung (a) halten wir eine Zwischenverbindung F-B(R)-B(R)-F für wahrscheinlich, aus der entweder ein Diboran(2) RB=BR oder eine längerkettenartige Verbindung $\text{F-(BR)}_n\text{-F}$ ($n = 3, 4$) und schließlich das Produkt entstehen. Läßt man die Alkalimetalllegierung nicht auf RBF_2 , sondern auf R'BCl_2 mit dem besonders sperrigen Rest $\text{R'} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ einwirken, dann erhält man als Zwischenverbindung wohl R'B=BR' , das aber nicht zum Tetraeder dimerisieren kann, sondern sich durch doppelte C-H-Insertion in die B-B-Bindung stabilisiert^[10].

Arbeitsvorschrift

Tetra-*tert*-butyltetraboratetetraeder: Zu 15.0 g *tert*-Butyldifluorboran [11] in 50 mL Pentan gibt man bei Raumtemperatur 9.50 g Na/K-Legierung (1/3). Die exotherme Reaktion bringt die Mischung für 10 min zum Refluxieren. Bei Raumtemperatur filtriert man von den ausgefallenen Salzen und wäscht zweimal mit je 5 mL Pentan. Das Filtrat wird zur Trockene eingedunstet und der Rückstand bei 80 °C/0.005 Torr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage sublimiert. Man erhält 2.52 g reines Produkt.

Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4140]

CAS-Registry-Nummern:

B_4tBu_4 , 78694-48-1; tBuBF_2 , 119366-59-5.

- [1] T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 250.
- [2] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 20 (1988) 61.
- [3] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C17.
- [4] G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [5] Ein Einkristall von B_4R_4 wurde in einer Kapillare aus einer gesättigten Toluollösung mit Hilfe fokussierter IR-Strahlung gezüchtet; $a = 14.686(7)$, $b = 14.830(10)$, $c = 9.434(7)$ Å, $\beta = 95.98(5)^\circ$, $V = 2043(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 0.883$ g cm⁻³, C2/c (Nr. 15); Meßtemperatur 190 K; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 1539 unabhängige Reflexe, davon 958 beobachtet mit $F_o \geq 4\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome; 97 verfeinerte Parameter; $R = 0.0568$, $R_w = 0.0513$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320147, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 547.
- [7] G. Maier, S. Friem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [8] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.
- [9] D. A. Kleier, J. Bicerano, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 216.
- [10] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* 102 (1990) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 899.
- [11] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1057.