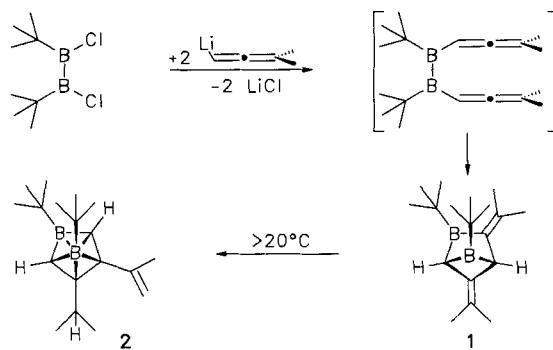


gleichzeitig ausgewertet werden. Das Programm übersetzt die zur Laufzeit eingegebenen Reaktionsgleichungen in das zugehörige Differentialgleichungssystem und dessen Ableitung nach den Konzentrationen (Jacobi-matrix). Die Integration kann wahlweise nach einem Runge-Kutta- oder einem modifizierten Gear-Algorithmus erfolgen. Zur nichtlinearen Optimierung (Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) steht der Simplex- sowie der Newton-Raphson-Algorithmus zur Verfügung. Als Ausgabedaten fallen die berechneten Kurven, die Geschwindigkeitskonstanten sowie deren Fehler und Covarianzen an. Das Programm unterstützt die Formulierung symbolischer Zuordnungen von Konzentrationen mechanistischer Spezies auf observable Konzentrationen (Summen- und Differenzausdrücke). Es eignet sich daher auch für die Untersuchung solcher Kinetiken, bei denen lediglich Gesamtkonzentrationen erfassbar sind (z. B. bei rasch gebildeten und zerfallenden Komplexen). SimFit hat sich in unserem Laboratorium bei einer Vielzahl von reaktionsmechanistischen Untersuchungen bewährt.

- [15] Als autokatalytische Effizienz ε haben wir den Faktor definiert, um den die Matrize im autokatalytischen Reaktionskanal schneller als im nicht-autokatalytischen Reaktionskanal gebildet wird, wenn die Reaktion bei einer Matrizenkonzentration von 1 M verfolgt wird [6].
- [16] Im Normalfall wird ein Quadratwurzelgesetz erwartet, da ein Matrizenkomplex vom Typ 5 aus entropischen Gründen stabiler als ein ternärer Komplex vom Typ 4 sein sollte.



Schema 1. ^{11}B -NMR-Daten für **1**: $\delta = 33, 66$; für **2**: $\delta = -42, 24$.

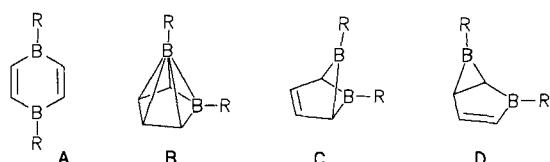
Während aminosubstituierte Diallenylboran- und Diallyldiboran(4)-Derivate stabil sind^[4], entsteht bei der Umsetzung von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichloroboran(4)^[5] mit 3,3-Dimethylallenyllithium unerwartet der Bicyclus **1** in 48% Ausbeute. Die Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 1)^[6] zeigt ein in 2,4-Position überbrücktes 1-Boretan. Die starke

Bildung eines 2,5-Diborabicyclo[2.1.1]hexan-Derivats und dessen Umwandlung in ein Tetracarbahexaboran**

Von Markus Enders, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Präparative und theoretische Untersuchungen zur Stabilität der C_4B_2 -Verbindungen **A**^[1], **B**^[2] und **C**^[3] haben gezeigt, daß der Übergang von der Organoboran- zur Carboranstruktur durch die borständigen Substituenten R kontrolliert wird. Bei der Koordination von einem Amino- und einem Methylsubstituenten ist das Carboran noch stabil, bei zwei Aminosubstituenten ($\text{R} = \text{NiPr}_2$) entsteht der Bicyclus **D**. Die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren deuten darauf hin, daß **C** und **D** im Gleichgewicht vorliegen^[3].



Wir berichten hier über einen neuen Reaktionsweg zum Tetracarbahexaboran **B** aus dem ungesättigten Organoboran **1**, einem Gerüstisomer von **D** (Schema 1). In **1** wie in **D** sind jeweils zwei B- und C-Atome sp^2 sowie zwei C-Atome im C_4B_2 -Gerüst sp^3 -hybridisiert; eine *nido*-Carboranbildung wird nicht durch den Substituenten am Bor, sondern durch die beiden π -Systeme erschwert. Nach Umlagerung von **1** in ein durch die beiden Isopropylidengruppen in 2,4-Position überbrücktes 1,3-Diboretan und durch H-Wanderung bildet sich das Carboran **2** mit einem Isopropyl- und einem Isopropenylsubstituenten, dessen Konstitution durch Messung von Nuclear-Overhauser Effekten (NOE) im Protonen-NMR ermittelt wurde.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. M. Enders, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

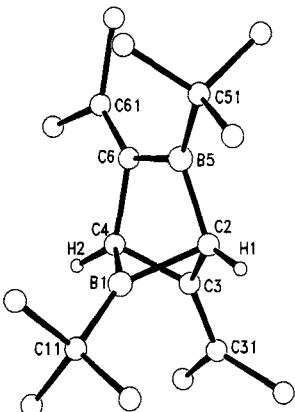


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B1-C3 1.744(9), B1-C2 1.658(8), B1-C4 1.595(9), C2-C3 1.491(7), C3-C4 1.501(7), C3-C31 1.370(6), C2-B5 1.521(7), C4-C6 1.483(7), B5-C6 1.584(8), C6-C61 1.344(6); C2-B1-C4 86.1(5), C2-C3-C4 95.9(5), B1-C2-C3 67.0(4), B1-C4-C3 68.5(4).

Faltung des Vierrings (Winkel zwischen den Ebenen C4-B1-C2 und C2-C3-C4 beträgt 105°) führt zu einem kurzen Abstand von 1.74 \AA zwischen B1 und C3. Dies signalisiert eine 1,3-transanulare Wechselwirkung zwischen dem freien p-Orbital an B1 und der exocyclischen Doppelbindung an C3, die auch die bemerkenswerte Hochfeldverschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = 33$) erklärt. Eine vergleichbare Wechselwirkung findet sich im Diels-Alder-Dimer von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-phenyl-borol^[7]. In Einklang damit steht auch, daß die exocyclischen Substituenten (C11 an B1, C31 und C3) nicht in einer Ebene mit den anderen Substituenten an B1 und C3 liegen (wie bei sp^2 -hybridisierten Atomen zu erwarten), sondern zur Ringmitte hin (8 bzw. 16°) abgeknickt sind, wodurch eine transanulare Wechselwirkung begünstigt wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** ergeben die Wasserstoffatome des Boretans zwei Doublets ($\delta = 3.62, 3.90$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 5.6$ Hz) und zwei der vier inäquivalenten Methylgruppen der Isopropyliden-Substituenten jeweils ein Quartett ($^4J(\text{H}, \text{H}) = 0.6$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind bei Raumtemperatur sechs primäre und drei quartäre C-Atome zu finden, die B-CH-Atome ergeben zwei breite Signale bei $\delta = 73.1$ und 56.6. Durch Abkühlen auf 250K findet man zusätzlich das

quartäre C3-Atom bei $\delta = 141$ und ein breites Signal für die an Bor gebundenen C-Atome der *tert*-Butylgruppen.

Durch Gerüstumlagerung und Wanderung eines Wasserstoffatoms von einer Isopropylidengruppe zur anderen und gleichzeitiger Erhöhung der Koordinationszahlen an den Boratomen von drei auf vier oder sechs entsteht das Racemat von **2**. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 24.1$ und -41.9 für das basale und das apicale Boratom. Das Vorliegen einer Isopropenyleinheit ($\delta = 5.20$ (m, 1 H), 5.05 (m, 1 H), 1.85 (m, 3 H)) und einer diastereotopen Isopropylgruppe ($\delta = 3.01$ (sept, 1 H), 1.02 (d, 3 H), 0.99 (d, 3 H)) im ^1H -NMR-Spektrum beweist die erfolgte H-Wanderung. Die beiden H-Atome am Carborangerüst ergeben zwei Doublets bei $\delta = 4.38$ und 4.33. Wird auf die Methylprotonen der Isopropylgruppe eingestrahlt, so zeigt ein H-Atom ($\delta = 4.38$) der basalen CH-Gruppen und ein H-Atom der Isopropenylgruppe ($\delta = 5.20$) einen NOE (8 % und 3 %), beim Einstrahlen auf die CH_3 -Gruppe des Isopropenylsubstituenten ist es genau umgekehrt (NOE bei $\delta = 4.33$ (9 %) und 5.05 (6 %)). Dies zeigt, daß die C_3H_5 - und C_3H_7 -Gruppen benachbart sind und je einen H-Substituenten als Nachbarn haben.

Die hier vorgestellte Reaktion ist neuartig, da vor der Bildung des *nido*-Tetracarbahexaborans **2** das Organoboran **1** isolierbar ist, dessen exocyclische Doppelbindungen im Vergleich zu den endocyclischen im 1,4-Diboracyclohexadien eine rasche Umlagerung in das Carboran verhindern. Je ein Elektron der lokalisierten π -Bindungen kann erst nach Gerüstumlagerung und Wanderung eines H-Atoms in die Clusterbildung einbezogen werden; somit ist **1** kinetisch stabilisiert. Die überraschende Bildung von **1** und die Umlagerung in **2** sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

1: Zu 4.41 g (30 mmol) 1-Brom-3,3-dimethylallen in 20 mL Diethylether werden bei -78°C 12 mL einer 2.5 molaren Lösung *n*-Butyllithium addiert. Nach 30 min werden 3.10 g (15 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) in 30 mL Pentan zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, abgefiltert und nach Entfernen des Lösungsmittels **1** als grüngelbe Flüssigkeit destilliert. Ausb.: 1.93 g (47.6 %). $K_p = 70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, $F_p = 65^\circ\text{C}(\text{Pentan})$. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.98$ (s, 9 H), 1.28 (s, 9 H), 1.55 (q, 3 H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 0.6$ Hz), 1.66 (q, 3 H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 0.6$ Hz), 1.85 (s, 3 H), 1.98 (s, 3 H), 3.62 (d, 1 H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz), 3.90 (d, 1 H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz). ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 33$, 66 (1:1). ^{13}C -NMR ([D_8]Toluol, 250 K): $\delta = 18.5$ (B-C₁), 22.6 (CH₃C), 22.7 (CH₃C), 23.9 (CH₃C), 26.5 (CH₃C), 29.2 ((CH₃)₃C), 29.3 ((CH₃)₃C), 56.5 (B-CH), 73.4 (B-CH), 115.7 (C_q), 126.3(C_q), 141 (B-C_q), 148.2 (C_q). $-\text{EI-MS}$: m/z 270 (M^+ , 3.0), 57 (C₄H₉⁺, 85.6), 56 (C₄H₈⁺, 100), 41 (C₃H₅⁺, 88.2).

2: Eine Lösung von 30 mg (0.11 mmol) **1** in [D_8]Toluol wird in einem NMR-Röhrchen auf 100°C erhitzt. Nach 90 Minuten sind im ^1H -NMR-Spektrum nur noch Signale des Carborans **2** vorhanden. Die Halbwertszeit beträgt etwa 15 Minuten. ^1H -NMR(C_6D_6): $\delta = 0.85$ (s, 9 H), 0.99 (d, 3 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz), 1.02 (d, 3 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz), 1.36 (s, 9 H), 1.85 (m, 3 H), 3.01 (sept, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz), 4.33 (d, 1 H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 3.5$ Hz), 4.38 (d, 1 H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 3.5$ Hz), 5.05 (m, 1 H), 5.20 (m, 1 H). ^{11}B -NMR(C_6D_6): $\delta = 24.1$, -41.9 (1:1). ^{13}C -NMR ([D_8]Toluol, 230 K): $\delta = 12$ (B-C_q), 17.5 (B-C_q), 21.5 (CH₃), 24.2 (CH₃), 24.4 (CH₃), 26.4 (CH(CH₃)₂), 31.7 ((CH₃)₃C), 32.1 ((CH₃)₃C), 79.5 (B-CH), 80.5 (B-CH), 110.1 (C_q), 117.3 (=CH₂), 119.7 (C_q), 136.8 (CCH₃). $-\text{EI-MS}$: m/z 270 (M^+ , 100), 255 ($M^+ - \text{CH}_3$, 22.1), 227 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 26.9), 213 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 66.2).

Eingegangen am 18. Oktober 1991 [Z 4975]

CAS-Registry-Nummern:

1, 139565-05-2; **2**, 139565-06-3; (CH_3)₃CB(Cl)B(Cl)C(CH₃)₃, 12428-47-8; (CH_3)₂C=C=CHBr, 6214-32-0.

[1] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589; G. E. Herberich, B. Heßner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C36–C40; *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127.

[2] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680; S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A.L.M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* **1984**, *3*, 271–280; R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781–6783.

[3] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975–976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969.

[4] M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.*, eingereicht.

[5] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56; H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.

[6] 1: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.123(6)$, $b = 9.664(9)$, $c = 12.261(10)$ Å, $\alpha = 95.04(7)$, $\beta = 91.82(6)$, $\gamma = 115.88(6)$ °; $V = 966$ Å³, $Z = 2$; 1347 beobachtete Reflexe ($I > 1.5 \sigma$), $R = 0.089$, $R_w = 0.089$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56006, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

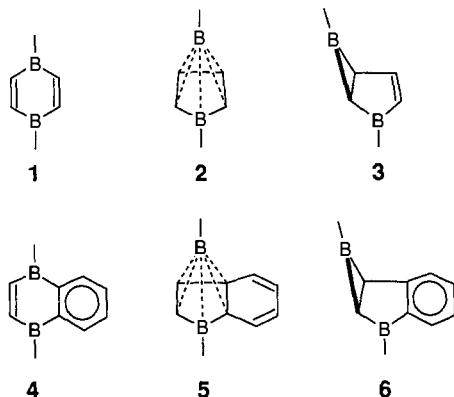
[7] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.

Gleichgewichte zwischen nichtklassischen und klassischen Borverbindungen, Konkurrenz zwischen Aromatizität in zwei und drei Dimensionen**

Von Holger Michel, Dirk Steiner, Sigrid Wočadlo, Jürgen Allwohn, Nicolaos Stamatis, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet

Die nichtklassischen Borverbindungen **2** sind erheblich energieärmer^[1] als die klassischen **1** und **3**^[2, 3]. Dies läßt sich mit der dreidimensionalen Aromatizität^[1, 4] von **2** erklären. Umwandlungen der Benzoderivate **4** in **5**, bei denen die zweidimensionale Aromatizität des ankondensierten Benzolrings verloren gehen würde, konnten bei Verbindungen vom Typ **4**^[5] nicht beobachtet werden^[6]. Kann die dreidimensionale Aromatizität in Tetracarbahexaboranen(6) also nicht mit der zweidimensionalen in Benzolringen konkurrieren?



Wir berichten hier über sich rasch einstellende Gleichgewichte zwischen den nichtklassischen und den klassischen Borverbindungen **5a,b** bzw. **6a,b**, die auf der Konkurrenz dieser zwei Arten von Aromatizität basieren.

5a und **5b** entstehen bei der Umsetzung von **7a**^[8] bzw. **7b**^[9] mit Bogdanović-Magnesium^[11, 12]. Die Konstitution

[*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Michel, D. Steiner, S. Wočadlo, Dr. J. Allwohn, N. Stamatis, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. B. Bogdanović, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, für Informationen zur Herstellung von hochreaktivem Magnesium (vgl. [11]).