

vorzugt S_2 - S_0 -Fluoreszenz, während S_1 - S_0 -Emission bei kürzerkettigen Polyenen auftritt. Diese allgemeine Beobachtung steht in Beziehung zu der exponentiellen Abnahme der Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung bei größer werdender S_1 - S_2 -Energiedifferenz^[13]. Bei kürzerkettigen Polyenen mit kleineren S_1 - S_2 -Energiedifferenzen (z.B. 4900 cm^{-1} bei Dodecahexaen^[11]) wird vorzugsweise S_1 - S_0 -Fluoreszenz beobachtet.

Die bekannten Verbindungen, die aus einem S_1 - und einem S_2 -Zustand emittieren, haben meistens einen großen Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen (z.B. 14000 cm^{-1} für Azulen^[14]). Gerade deshalb ist es sehr bemerkenswert, daß die hier untersuchte Verbindung **8** mit einer kleinen S_1 - S_2 -Energiedifferenz (3000–3300 cm^{-1}) duale Fluoreszenz zeigt.

Im längeren Carotinoid **9** wird die S_1 - S_2 -Differenz zu 3400–4000 cm^{-1} gemessen. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, daß bei wachsender Kettenlänge $\Delta E(S_2-S_1)$ zunimmt^[11]. Da für β -Carotin (elf π -Bindungen) $\Delta E(S_2-S_1)$ nicht genau bekannt, aber – nicht unumstritten – bei ca. 3500 cm^{-1} vermutet wird^[15], ist es interessant festzustellen, daß das Carotinoid **9** (ebenfalls mit elf π -Bindungen) einen experimentellen Wert dieser Größenordnung liefert.

Experimentelles

Die Emissionsspektren wurden durch Argon-Ionenlaser- (488.0 nm, 250 mW), Krypton-Ionenlaser- (647.1 nm, 300 mW) und Farbstofflaseranregung (Rhodamin 6G, 575, 588, 603 und 617 nm) erzeugt und mit einem Gitterspektrometer (Jarrell-Ash, Modell 25-400; Czerny-Turner-Doppelmonochromator, 1 m Brennweite; Peltier-gekühlter Photomultiplier RCA C31034 kombiniert mit einem Photonen-zähler^[16]) vermessen. Die Messungen wurden mit konstanten mechanischen Spaltbreiten durchgeführt. Die spektrale Spaltbreite betrug 9 cm^{-1} (488.0 nm) oder 6 cm^{-1} (647.1 nm). Die Spektren wurden mit einer Geschwindigkeit von 300 $\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ (100 $\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ bei Farbstofflaseranregung) bei einer Schrittweite von 2.25 cm^{-1} (1 cm^{-1} bei Krypton-Ionenlaser- und Farbstofflaseranregung) registriert.

Die Proben wurden in einer rotierenden Küvette vermessen, um lokale Erwärmungen durch den fokussierten Laserstrahl zu vermeiden^[17]. Da der fokussierte Strahl streifend an der Innenwand der Küvette vorbeigeführt wurde, konnten die Fluoreszenzsignale nicht reabsorbiert werden. Die Lumineszenz wurde in einem Winkel von 90° zum Erregerlicht beobachtet. Die Signalerfassung und -verarbeitung erfolgte rechnergekoppelt^[18]. Die Spektren wurden wie folgt korrigiert:

- Simultan zum Meßsignal wurde von einer Photodiode die Laserleistung registriert, um Laserschwankungen sichtbar zu machen.
- Die Spektren wurden mit der Kurve der spektralen Empfindlichkeit des Monochromator/Detektorsystems korrigiert.
- Die Schwächung des Anregungslichts durch Absorption in der Probenlösung wurde durch die Normierung der Spektren auf ein Raman-Signal des Lösungsmittels berücksichtigt.

Zur Kontrolle der photochemischen Stabilität der Proben wurden vor und nach jeder Messung UV/VIS-Spektren mit einem Diodenarray-Spektrometer (Hewlett-Packard, Modell 8452 A) aufgenommen. Bei 30 min Bestrahlung ($\lambda_{\text{ex}} = 488.0 \text{ nm}$, 250 mW, 10^{-5} M Lösung) betrug der photochemische Umsatz 4%.

Eingegangen am 28. Februar 1992 [Z 5218]

CAS-Registry-Nummern:

1, 5056-17-7; 2, 53163-53-4; 3, 502-70-5; 4, 34561-05-2; 5, 21983-72-2; 6, 141903-39-1; 7, 141290-97-3; 8, 141290-93-9; 9, 141290-92-8; 10, 141903-40-4; 11, 141290-96-2; 12, 141903-41-5; 13, 141290-91-7; 14, 141903-42-6.

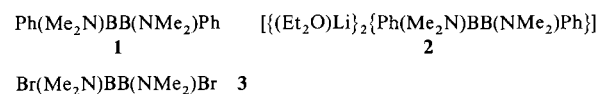
- [1] N. I. Krinsky, M. M. Mathews-Roth in *Carotenoids, Chemistry and Biology* (Hrsg.: R. F. Taylor), Plenum Press, New York, 1989.
- [2] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwieter in *Carotenoids*, (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser, Basel, 1971.
- [3] T. Gillbro, R. J. Cogdell, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 312.
- [4] S. L. Bondarev, S. M. Bachilo, S. S. Dvornikov, S. A. Tikhomirov, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, 46, 315.
- [5] R. J. Thrash, H. Fang, G. E. Leroi, *Photochem. Photobiol.* **1979**, 29, 1049.
- [6] N. E. Binnie, L. V. Haley, J. A. Koningstein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 564.
- [7] H. Hashimoto, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 163, 251.
- [8] T. Noguchi, S. Kolaczowski, C. Arbour, S. Armaki, G. H. Atkinson, H. Hayashi, M. Tasumi, *Photochem. Photobiol.* **1989**, 50, 603.

- [9] G. R. Holtom, W. M. McClain, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 44, 436.
- [10] B. S. Hudson, B. E. Kohler, K. Schulten in *Excited States*, Vol. 6 (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, 1982.
- [11] R. Snyder, E. Arvidson, C. Foote, L. Harrigan, R. L. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4117; S. A. Cosgrove, M. A. Guite, T. B. Burnell, R. L. Christensen, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8118.
- [12] A. P. Shreve, J. K. Trautman, T. G. Owens, A. C. Albrecht, *Chem. Phys.* **1991**, 154, 171.
- [13] R. Englman, J. Jortner, *J. Mol. Phys.* **1970**, 18, 145.
- [14] M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1390.
- [15] R. J. Thrash, H. Fang, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 5930.
- [16] E. J. Darland, J. E. Hornschuh, C. G. Enke, G. E. Leroi, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 245.
- [17] W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.* **1974**, 28, 115.
- [18] W. Rauch, K. Kelbert, H. Bettermann, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, 59, 376.

Reduktion eines Bor-Stickstoff-Analogons von 1,3-Butadien: Hinweise auf eine starke B-B- π -Bindung**

Von Afarin Moezzi, Ruth A. Bartlett und Philip P. Power*

Immer wieder wird in der Anorganischen und der Metallorganischen Chemie das Thema der oft engen Strukturverwandtschaft zwischen organischen Verbindungen und ihren anorganischen oder metallorganischen Analoga aufgegriffen^[1]. Eines der bekanntesten Beispiele sind Bor-Stickstoff-Verbindungen, die häufig in bezug auf physikalische Eigenschaften und Strukturen sehr stark ihren organischen Analoga ähneln^[2]. Ein Beispiel für die enge Beziehung zwischen B-N- und C-C-Systemen sind Diborverbindungen der allgemeinen Formel $R(R'_2N)BB(NR'_2)R$ ($R = \text{Alkyl-}, \text{Aryl-}$ gruppen), die als substituierte 1,3-Butadien-Analoga aufgefaßt werden können^[3–5]. Ihre Strukturen^[6, 7] belegen, daß die π -Wechselwirkung ausnahmslos in den B-N-Bindungen lokalisiert und daß die B-B-Bindungen Einfachbindungen mit einer Länge um 1.7 Å sind. Zwischen den Koordinationsebenen der Boratome liegt immer ein großer Winkel ($> 60^\circ$), während der Winkel zwischen den Bor- und Stickstoffebenen ca. 0° beträgt. Unsere jüngsten Arbeiten haben gezeigt, daß es möglich ist, die verwandten Tetraaryldiborverbindungen B_2Ar_4 unter Bildung der substituierten Ethen-Analoga $[B_2Ar_4]^{2-}$ mit nahezu planarem $B_2(\text{isopropyl})_4$ -Grundgerüst^[8] zweifach zu reduzieren; die B-B-Bindung des Produktes ist 1.636(11) Å lang. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einer früher postulierten B-B-Mehrfachbindung im hypothetischen $[B_2H_4]^{2-}$ ^[9]. Im folgenden werden wir einen unabhängigen Beweis für eine starke Bor-Bor-Doppelbindung im Dianion von **2**, das durch Reduktion des Butadien-Analogon **1** entsteht, liefern.



Verbindung **1**^[10] wurde durch Umsetzen von **3**^[11] mit zwei Äquivalenten LiPh in Hexan hergestellt. Die Kristallstrukturanalyse^[6] von **1** und **3** ergibt gemittelte B-N-Bindungslängen von 1.399 bzw. 1.36 Å sowie B-B-Abstände von 1.714(4) bzw. 1.682(16) Å. Die interplanaren Winkel der Borebenen sind mit 88.7° für **1** und 83.7° für **3** groß. Beide Strukturen von **1** und **3** können als B-N-Analoga von 1,3-

* Prof. P. P. Power, A. Moezzi, R. A. Bartlett
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.

Butadien beschrieben werden. **1** wird mit Li-Pulver im Überschuß in Et₂O/THF schnell reduziert, und nach entsprechender Aufarbeitung^[12] können aus dieser Lösung rote Kristalle des Produkts **2** erhalten werden, dessen Struktur^[13] Abbildung 1 zeigt. Jede asymmetrische Einheit in der Ele-

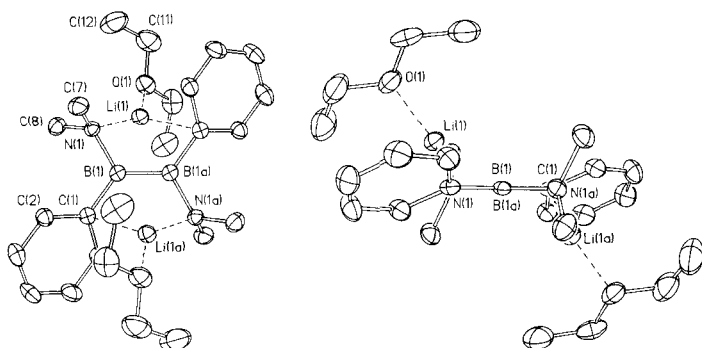
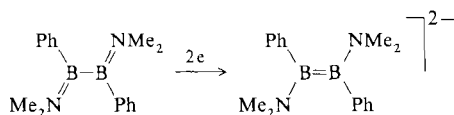


Abb. 1. Zwei Ansichten eines der Moleküle von **2**: H-Atome sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit dem entsprechenden Wert für das zweite Molekül in Klammern: B(1)–N(1) 1.560(5) [1.562(5)], B(1)–B(1a) 1.631(9) [1.623(8)], B(1)–C(1) 1.595(6) [1.591(6)], Li(1)···O(1) 1.920(7) [1.916(7)], Li(1)···N(1) 1.978(7) [1.977(7)], Li(1a)···C(1a) 2.251(7) [2.249(8)], Li(1)···B(1) 2.281(8) [2.251(8)], Li(1)···B(1a) 2.337(8) [2.304(8)], N(1)–B(1)–C(1) 114.2(3) [114.9(3)], N(1)–B(1)–B(1a) 119.4(4), C(1)–B(1)–B(1a) 126.4(4); Winkel zwischen der Ebene B(1)–N(1)–C(1) und der Ebene des Phenylrings an C(1) 31.5.

mentarzelle enthält zwei halbe Moleküle, die ein Inversionszentrum haben. Das B₂N₂(*ipso*-C)₂-Gerüst ist planar, die B–B-Abstände der Moleküle sind mit 1.623(8) und 1.631(9) Å deutlich kürzer als die der Vorstufe. Die wichtigsten Strukturmerkmale sind jedoch die langen B–N-Bindungen von 1.560(5) und 1.562(5) Å sowie die Orientierung der NMe₂-Gruppen bezüglich des Grundgerüsts (ca. 90°-Winkel). Dies zeigt, daß die B–N- π -Wechselwirkungen nach der Reduktion nicht mehr vorhanden sind, denn die B–B- π -Bindung wird auf Kosten der B–N- π -Bindung gebildet. Die Solvation des Li⁺-Ions durch Ether, das freie Elektronenpaar am Stickstoff und das elektronenschiebende *ipso*-Kohlenstoffatom liefern die Triebkraft für die Reduktion^[14]. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **2** weist ein breites Singulett bei $\delta = 33$ auf, während das entsprechende Signal für **1** bei $\delta = 49.3$ erscheint. Die Hochfeldverschiebung des Signals der reduzierten Verbindung zeigt trotz des Wegfalls der starken π -Donorwirkung der NMe₂-Substituenten eine Zunahme der Elektronendichte an den Borzentren an. Die spektroskopischen und Strukturdaten lassen folgende schematische Beschreibung des Reduktionsvorgangs zu^[15] (Schema 1).



Schema 1. Schematisierte Reduktion.

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **2** in Et₂O zeigt eine intensive Bande bei 320 nm. Nimmt man an, daß diese Absorption dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der B–B- π -Bindung zuzuordnen ist, läßt sich ein Energieunterschied von ca. 90 kcal mol^{–1} zwischen den π - und π^* -Niveaus abschätzen. Die Energie der π -Bindung ist vermutlich weniger als halb so groß und liegt im Bereich von 40 kcal mol^{–1}. Auch wenn diese Schätzung in Anbetracht des geringen Unterschieds in den B–B-Bindungsängen von **1** und **2** (ca. 0.09 Å) groß erscheint, sollte man bedenken, daß zwei nahe beieinan-

derliegende negative Ladungen zu einer Bindungsverlängerung aufgrund der Coulomb-Abstoßung führen sollten. Die Einfachbindung zwischen zwei negativ geladenen Borzentren in [Li₂{(Me₃Si)₂CB(Mes)(Mes)BC(SiMe₃)₂}]^[16] ist 1.859(8) Å lang. Dieser B–B-Abstand sollte eher als Referenzwert in bezug auf die relative B–B-Bindungsverkürzung herangezogen werden. Die Differenz beträgt etwa 0.23 Å, ein Vergleich der Bindungsängen von **1** und **2** ergibt lediglich eine Differenz von 0.09 Å. Diese Bindungsverkürzung um 0.23 Å liegt im Bereich derjenigen beim Übergang von H₃C–CH₃ (1.54 Å) zu H₂C=CH₂ (1.34 Å) und belegt das Vorhandensein einer starken B–B- π -Bindung.

Experimentelles

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von **1** (0.485 g, 1.8 mmol) in Diethylether (25 mL) und Tetrahydrofuran (10 mL) zu einer Suspension von Lithiumpulver (0.07 g, 10 mmol) in Diethylether (10 mL) getropft. 3 h Rühren bei Raumtemperatur liefert eine tiefrote Lösung. Die Solventien werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (25 mL) extrahiert. Filtration und Einengen der Lösung auf 10–12 mL und Kühlung auf –20 °C liefern nach etwa 15 h in 70% Ausbeute (0.54 g) tiefrote Kristalle von **2**. Fp = 105–110 °C; ¹¹B-NMR (96.25 MHz, Et₂O): $\delta = 33$; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.99$ (t, 12 H), 2.55 (s, 12 H), 3.11 (q, 8 H), 7.3 (m, 10 H); UV/VIS (Et₂O): $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm.

Eingegangen am 21. Januar 1992 [Z 5140]

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1980; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984.
- [2] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Boron Nitrogen Compounds*, Springer, Berlin, 1964.
- [3] H. Nöth, P. Fritz, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 408.
- [4] R. J. Brotherton, H. M. Manasevit, A. L. McCloskey, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 749.
- [5] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 129.
- [6] Verschiedene Strukturen mit der R₂N–B–B–NR₂-Einheit als Bestandteil eines Rings wurden bereits publiziert; siehe beispielsweise M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 759; H. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *ibid.* **1988**, 100, 963 bzw. **1988**, 27, 926. Die in [7] und im Text erwähnten Strukturen sind wohl die ersten Beispiele für acyclische Verbindungen mit dieser Struktureinheit.
- [7] Die beiden Strukturen von **1** und **3** wurden von uns ermittelt und werden in nächster Zukunft an anderer Stelle publiziert. Die wichtigsten Details sind im Text erwähnt.
- [8] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. Frühere Arbeiten von Berndt et al. haben gezeigt, daß eine Reduktion der Tetraalkyldiborverbindungen zu Radikalanionen [B₂R₄][–] möglich ist: H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1980**, 93, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 870; A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, 25.
- [9] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3987.
- [10] Eine Synthese dieser Verbindung wird in [3] und [4] beschrieben.
- [11] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401.
- [12] Ringverbindungen, die oberflächlich betrachtet **2** ähneln (z.B. [Li(TMEDA)]₂·1,2-C₆H₄(BNMe₂)₂), sind beschrieben worden. Sie wurden jedoch durch Deprotonierung der an Bor gebundenen CH₃-Gruppen erhalten und nicht durch Reduktion der Borzentren: G. E. Herberich, B. Hessler, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 642.
- [13] Kristalldaten für **2** wurden bei 130 K mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) an einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer mit modifizierter Tieftemperaturvorrichtung gesammelt. $a = 9.721(3)$, $b = 11.192(3)$, $c = 12.893(4)$ Å, $\alpha = 87.78(3)$, $\beta = 81.30(3)$, $\gamma = 89.41(2)^\circ$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.021$ g cm^{–3}, $V = 1385.5(8)$ Å³, 2990 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.084$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56195, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Die Lithiumatome liegen dicht an den Borzentren (ca. 2.3 Å), aber diese „Wechselwirkung“ kommt durch die Koordination von Li an N und C(*ipso*) zustande.
- [15] Dieser Vorgang läßt sich mit der 2-Elektronen-Oxidation von (Me₂N)CC(NMe₂)₂ vergleichen: H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1989**, 102, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1684.
- [16] M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1030.