

- [3] a) P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8260; b) S. Steenken, R. A. McClelland, *ibid.* **1989**, *111*, 4967.
 [4] J. P. Dinnocenzo, W. P. Todd, T. R. Simpson, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2462.
 [5] J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8973; J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*, 151.
 [6] S. S. Shaik, J. P. Dinnocenzo, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3434.
 [7] a) L. Eberson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3192; *New. J. Chem.* **1988**, *16*, 151; b) E. Baciocchi, M. Crescenzi, E. Fasella, M. Mattioli, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4684. c) Das Oxidationspotential von **1** kann dem von Benzylphenylsulfid ($E^\circ = 1.79$ V gegen NHE) [8] gleichgesetzt werden, und **1** kann daher sicherlich einen Elektronentransferprozeß mit $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$ ($E^\circ = 1.0$ V gegen NHE) eingehen [7a,b] (NHE = Normalwasserstoffelektrode).
 [8] E. Baciocchi, D. Intini, A. Piermattei, C. Rol, R. Ruzziconi, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 649.
 [9] E. Baciocchi, C. Rol, E. Scamosci, G. V. Sebastiani, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5498.
 [10] S. Saukararam, W. A. Harley, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7824.
 [11] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum, New York, **1977**, Kap. 5.
 [12] a) Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der C-S-Bindung in **1⁺** wird durch einen thermochemischen Kreisprozeß festgestellt mit $\text{BDE}(\text{1}^+) = \text{BDE}(\text{1}) + I_p(\text{Rad}) - I_p(\text{1})$, wobei $\text{BDE}(\text{1})$ und $I_p(\text{1})$ die C-S-Bindungsdissoziationsenergie bzw. das Ionisationspotential von **1** und $I_p(\text{Rad})$ das Ionisationspotential des 1-Phenylethyl-Radikals sind. $\text{BDE}(\text{1})$ wurde auf ca. 50 kcal mol⁻¹ geschätzt, indem die Differenz zwischen den C-H-BDE-Werten von PhCH_2-H (88 kcal mol⁻¹) [12b] und $\text{PhCH}(\text{CH}_3)-\text{H}$ (85.4 kcal mol⁻¹) [12c] von der C-S-BDE von PhCH_2-SPh (52.6 kcal mol⁻¹) [12c] abgezogen wurde. Der letztergenannte Wert ergab sich als C-S-BDE von PhCH_2-SH (58.8 kcal mol⁻¹) [12c] abzüglich der Differenz zwischen den C-S-BDE-Werten von CH_3-SH (73.9 kcal mol⁻¹) [12c] und CH_3-SPh (67.7 kcal mol⁻¹) [12c]. $I_p(\text{Rad})$ beträgt 6.9 eV [12d], und $I_p(\text{1})$ wurde I_p von Benzylphenylsulfid (8.36 eV) [12e] gleichgesetzt. Der auf diese Weise erhaltene Wert für $\text{BDE}(\text{1}^+)$ gilt für die Gasphase, häufig ähneln aber die Gasphasen-BDE-Werte von Radikalkationen den in Lösung erhaltenen [12f]; b) D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 4390; c) D. Griller, J. A. Martinho Simões, D. D. M. Wayner in *Sulfur-Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology (NATO ASI Ser.* **1990**, *43–44*); d) S. G. Lias, G. E. Bartmess, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. n°1* **1988**, *17*; e) photoclektronenspektroskopisch bestimmt; E. Baciocchi et al., unveröffentlichte Ergebnisse; f) D. D. M. Wayner, J. J. Dannenberg, D. Griller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 189.
 [13] M. L. Di Vona, C. Lillocci, G. Illuminati, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *380*; L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1.
 [14] P. Müller, M. P. N. Thi, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2168.
 [15] Für das strukturell sehr ähnliche Benzylphenylsulfid-Radikal ist ein n-Charakter nachgewiesen worden [9]. Wir danken einem der Gutachter, der unsere Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gelenkt hat.

Strukturbeweis der Aromatizität von Borepinen: ein Vergleich von 1-Chlorborepin und Tricarbonyl(1-chlorborepin)molybdän**

Von Arthur J. Ashe III*, Jeff W. Kampf,
Wolfram Klein und Roger Rousseau

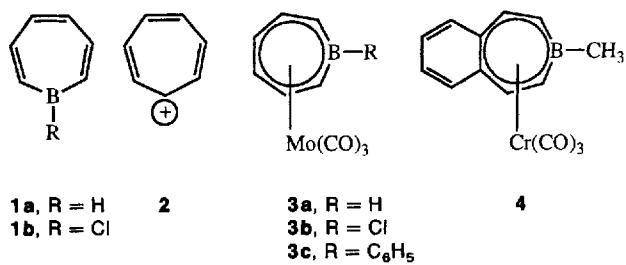
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Borepine **1** wurden als neutrale isoelektronische Analoga des Tropylium-Kations **2** intensiv untersucht^[1–9]. Ergebnisse einer theoretischen Arbeit deuten jedoch darauf hin, daß *1H*-Borepin **1a** eine geringere Aromatizität hat als **2**^[10]. Die Verfügbarkeit eines einfach substituierten Bore-

[*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. J. W. Kampf, Dr. W. Klein, R. Rousseau
Department of Chemistry, The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Telefax: Int. + 313/747-4865

[**] Diese Arbeit wurde aus dem Petroleum Research Fund gefördert, der von der American Chemical Society verwaltet wird. W. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium.

pins ermöglichte es, experimentelle Daten über die Borepin-Aromatizität zu erhalten^[8, 9]. Hier berichten wir über die Strukturen von 1-Chlorborepin **1b** und Tricarbonyl(1-chlorborepin)molybdän **3b**^[11].



Bei Raumtemperatur ist **1b** eine feuchtigkeits- und luftempfindliche Flüssigkeit (Schmp. -37 °C). An Kristallen von **1b**, die in reiner, in Kapillaren eingeschmolzener Flüssigkeit gewachsen waren, gelang eine Röntgenstrukturanalyse. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 1 aufgeführt, und Abbildung 1 zeigt die Struktur, die durch einen vollständig planaren Borepinring, wie er durch die theoretische Arbeit vorausgesagt wurde^[10], ausgezeichnet ist. Die

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Borepine **1b** und **3b**.

Bindung	1b (exp.)	1b (6-31G*)	3b (exp.)
B1-C11	1.802(2)	1.803	1.792(4)
B1-C1	1.514(1)	1.530	1.514(3)
C1-C2	1.369(2)	1.349	1.398(3)
C2-C3	1.424(1)	1.439	1.421(3)
C3-C3a	1.366(1)	1.346	1.413(3)
C-C-Bereich	± 0.058	± 0.093	± 0.023
Mo-B1	—	—	2.486(4)
Mo-C1	—	—	2.417(2)
Mo-C2	—	—	2.362(2)
Mo-C3	—	—	2.325(2)

B-C-Bindungslänge (1.51 Å) ist deutlich kleiner als bei nichtkonjugierten B-C-Bindungen (typischer Bereich 1.55–1.59 Å)^[12], was auf π -Bindungen im Borepin hinweist. Die C-C-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.37 bis 1.42 Å, wobei die formalen Einfachbindungen etwas kürzer sind als die formalen Doppelbindungen. Dieser Bindungslängenbereich (± 0.058 Å) ist jedoch wesentlich kleiner als bei Cycloheptatrienen (1.33–1.46 Å)^[13] und anderen cyclischen Polyenen. Der C-C-Bindungslängenbereich von **1b** gleicht dem von Naphthalinen (1.36–1.42 Å) und ist mit einem aromatischen Ring vereinbar^[14].

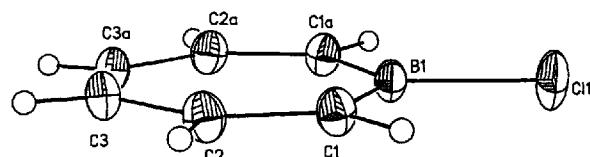


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall (ORTEP). Bindungswinkel [°]: C11-B1-C1 116.76(6), C1-B1-C1a 126.5, B1-C1-C2 127.42(9), C1-C2-C3 128.96(9), C2-C3-C3a 130.4(1).

Zum Vergleich haben wir eine Hartree-Fock-ab-initio-MO-Rechnung für **1b** unter Verwendung eines 6-31G*-Basisatzes durchgeführt^[15]. Die optimierten Strukturparameter (Tabelle 1) unterscheiden sich nicht signifikant von den

für **1a** auf demselben Niveau berechneten^[10]. Während die berechnete und die experimentelle Struktur von **1b** annähernd übereinstimmen (die Unterschiede in den entsprechenden Bindungslängen betragen $\pm 0.02 \text{ \AA}$), weist die berechnete Struktur einen größeren Bereich der C-C-Abstände ($\pm 0.093 \text{ \AA}$) auf. Folglich ist die Bindungsalternanz hier überbewertet.

Bei der Reaktion von **1b** mit Tricarbonyltris(pyridin)molybdän und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ wurde Komplex **3b** gebildet, aus dem eine Vielzahl anderer Borepin-Komplexe hergestellt werden können. Die Reduktion von **3b** mit Lithiumtriethylborat liefert *1H*-Borepin(tricarbonyl)molybdän **3a** in Form stabiler Kristalle. Dieser Komplex kann nicht direkt aus dem freien, sehr unbeständigen *1H*-Borepin dargestellt werden.

Die Struktur von **3b** im Kristall war von besonderem Interesse, um sie mit der von **1b** vergleichen zu können. Strukturdaten sind zwar für **3c**^[9] und **4**^[2c] bekannt, jedoch nicht für die entsprechenden freien Liganden. Die Struktur von **3b** (Abb. 2) ist durch einen nahezu planaren Chlorborepinliganden, der η^7 an die $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden ist, charakterisiert. Der B-Mo-Abstand (Tabelle 1) ist etwas größer als

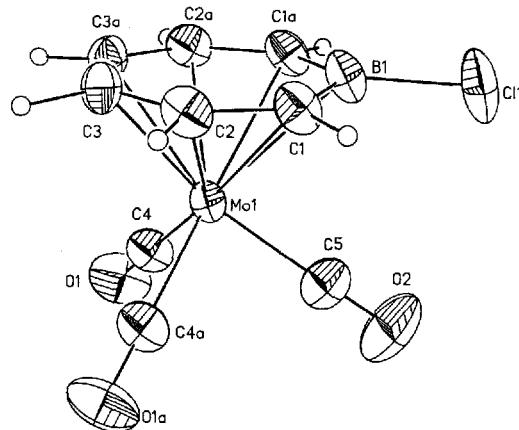


Abb. 2. Struktur von **3b** im Kristall (ORTEP). Ringbindungswinkel [$^\circ$]: Cl1-B1-C1 117.3(2), C1-B1-C1a 124.9(3), B1-C1-C2 128.5(2), C1-C2-C3 129.4(2), C2-C3-C3a 129.6(2).

die C-Mo-Abstände. Das Boratom ist vom Mo-Atom weg um 0.05 \AA aus der Ringebene verschoben. Folglich verursacht die Komplexbildung diese Verzerrung des planaren, freien Liganden. Gleichartige Verzerrungen wurden in den Strukturen von **3c** und **4** sowie in den meisten anderen komplexgebundenen Bor-Heterocyclen gefunden^[16, 17].

Bei der Komplexbildung verlängern sich die formalen Doppelbindungen (C1-C2, C3-C3a), während die formalen Einfachbindungen (B1-C1, C2-C3) unverändert bleiben. Dies weist darauf hin, daß das Mo-Atom vorwiegend die Elektronendichte der elektronenreichen Regionen des Borepins verringert, welche sich in *trans*-Stellung zu den CO-Liganden befinden. Die B-Cl-Einheit und ein CO-Ligand sind ekliptisch angeordnet. Die bevorzugten Konformationen ähnlicher Komplexe wurden detailliert anhand von EH-MO-Modellen diskutiert^[18]. Die Komplexbildung reduziert die Längendifferenz der alternierenden C-C-Bindungen von $\pm 0.058 \text{ \AA}$ in **1b** auf $\pm 0.023 \text{ \AA}$ in **3b**. Demzufolge ist der Anteil der delokalisierten π -Bindungen in **3b** höher.

Experimentelles

3b: Eine Lösung von **1b** (140 mg, 1.1 mmol) in 2 mL Pentan wurde bei 25°C zu einer Suspension von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (480 mg, 1.1 mmol) in 20 mL Diethylether gegeben. Danach wurde unter Rühren innerhalb von 2 min $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.84 mL, 6.8 mmol) zugetropft. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend der erhaltene Rückstand mit Hexan

extrahiert. Die Kristallisation bei -20°C lieferte 220 mg (0.7 mmol) Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus Hexan erhielt man orange Würfel, Schmp. $132-135^\circ\text{C}$. Hochauflösende Elektronenstoßionisations(EI)-Massenspektrometrie: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{B}^{35}\text{Cl}^{198}\text{MoO}_3$: 305.9153; gefunden: 305.9146; IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2024, 1974, 1947 \text{ cm}^{-1}$ (vs, CO); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.84$ (brd, H_p), 4.45 (d, $J_{pp} = 11.4 \text{ Hz}$, H_a), 4.26 (m, $J_{pa} = 7.8 \text{ Hz}$, H_p); $^{11}\text{B-NMR}$ (115.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.5$ (br); $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 213.9$ (CO), 109.4 (C_p), 95.9 (C_p), 92.0 (br, C_s).

3a: Zu einer Lösung von 40 mg (0.1 mmol) **3b** in 6 mL Toluol wurden bei -60°C unter Rühren 0.32 mL einer 1.0 M Lösung von $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in THF gegeben. Nach dem Erwärmen auf 25°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt einen braunen Rückstand, der mit Hexan extrahiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein orangefarbenes Öl zurück, welches bei 25°C kristallisierte. Umkristallisieren aus Hexan lieferte leuchtend orange Kristalle, Schmp. 165°C (Zers.). Hochauflösende El-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{B}^{39}\text{MoO}_3$: 271.9542; gefunden: 271.9546. IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2018, 1966, 1943$ (vs, CO), 2512 cm^{-1} (w, BH); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.16$ (brd, H_p), 4.62 (dd, $J_{pp} = 11.4 \text{ Hz}$, H_a), 4.42 (m, $J_{pa} = 7.8 \text{ Hz}$, H_p), BH (nicht beobachtet); $^{11}\text{B-NMR}$ (115.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.1$ (brd, $J_{BH} = 94 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 214.0$ (CO), 112.8 (C_p), 97.4 (C_p), C_s (nicht beobachtet).

Eingegangen am 27. Januar 1993 [Z 5834]

- [1] E. E. van Tamelen, G. Brieger, K. G. Untch, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 14.
- [2] a) A. J. Leusink, W. Drent, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1263; b) G. Axelrad, D. Halpern, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 291; c) A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, C. M. Kausch, H. Konishi, M. O. Kristen, J. Kroker, *Organometallics* **1990**, 9, 2944.
- [3] A. T. Jeffries, III, S. Gronowitz, *Chem. Scr.* **1973**, 4, 183.
- [4] a) J. J. Fisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4436; b) siehe auch: A. Geisberger, Dissertation, Universität Gießen, 1990.
- [5] W. Schacht, D. Kaufmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 665.
- [6] a) A. J. Ashe, III, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1879; *ibid.* **1988**, 110, 6599; b) A. J. Ashe, III, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Al-Tawee, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 513.
- [7] Y. Sugihara, T. Yagi, I. Murata, A. Imamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1479.
- [8] Y. Nakadaira, R. Sato, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1987**, 1451.
- [9] A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, Y. Nakadaira, J. M. Pace, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1255.
- [10] a) J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3785; *ibid.* **1984**, 106, 7696; b) *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1863; c) J. M. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **1989**, 8, 733.
- [11] **1b:** monokline Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit $a = 11.338(6)$, $b = 8.597(5)$, $c = 7.493(4) \text{ \AA}$, $\beta = 121.61(4)^\circ$, $V = 622.1(6) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ gcm}^{-3}$), $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 4.88 \text{ cm}^{-1}$, 1133 unabhängige Reflexe, 1094 mit $F_o \geq 0.6\sigma(F)$ wurden verfeinert; $R = 0.0365$, $R_w = 0.0662$; GOF = 1.20. **3b:** orthorhomatische Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) mit $a = 8.057(1)$, $b = 10.632(2)$, $c = 12.718(3) \text{ \AA}$ und $Z = 4$ ($\rho_{\text{ber.}} = 1.855 \text{ gcm}^{-3}$), $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 14.02 \text{ cm}^{-1}$, 1329 unabhängige Reflexe, 1314 mit $F_o \geq 2\sigma(F)$ wurden verfeinert: $R = 0.0260$, $R_w = 0.0457$; GOF = 2.56. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] BMe_3 (1.58 Å): L. S. Bartell, B. L. Caroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3076.
- [13] M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4265; S. S. Butcher, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1833; R. E. Davis, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4583.
- [14] D. W. J. Cruicksank, R. A. Sparks, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1960**, 258, 270.
- [15] a) Gaussian 90, Revision I: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Tuck, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seager, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, S. Topiol, J. A. Pople, Gausian Inc. Pittsburgh, PA, USA 1990; b) 6-31G*-Basisatz: P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213; M. M. Francil, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Brinkley, M. S. Gordon, D. J. DiFries, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- [16] Zu Komplexen anderer Bor-Heterocyclen siehe: G. E. Herberich, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 381.
- [17] a) G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 153; b) W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1410; c) G. Huttner, W. Gartke, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3786; d) G. E. Herberich, B. Hessner, S. Beswetherick, J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 421; e) G. E. Herberich, B. Hessner, M. Negele, J. A. K. Howard, *ibid.* **1987**, 336, 29.
- [18] a) T. A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7546; b) T. A. Albright, R. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1578; c) T. A. Albright, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 149.