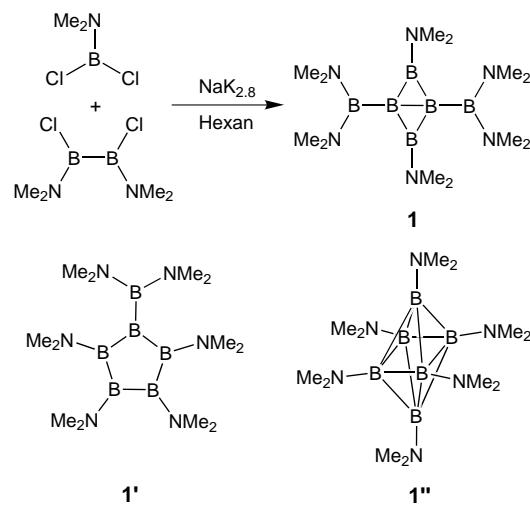


Ein planares, aromatisches *bicyclo*-Tetraboran(4)^{**}

Alexandra Maier, Matthias Hofmann, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Philipp Gütlich gewidmet

Kürzlich gelang uns durch Enthalogenierung von Bis(dialkylamino)dichlordinboran(4)-Verbindungen die Synthese farbiger Tetraborane(4) (BR_4). Das blaue Diisopropylaminoderivat liegt als gefalteter B_4 -Ring vor, während mit dem voluminöseren 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidino-Substituenten ein gelbes Tetrabora-tetrahedran gebildet wird.^[1] Die Existenz des planaren^[2] $(\text{BNMe}_2)_4$ konnte nicht bestätigt werden.^[3] Wir berichten hier über das *bicyclo*-Tetraboran(4) **1**, dessen B-Atome eine planare B_4 -Raute bilden (Schema 1).



Schema 1.

Bei der Umsetzung einer Mischung aus Me_2NCl_2 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ ^[4] mit $\text{NaK}_{2.8}$ -Legierung in Hexan entstand weder der konzipierte B_3 - noch ein B_5 -Ring, sondern neben öligem Produkten unbekannter Struktur überraschenderweise eine farblose Verbindung der Zusammensetzung $\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6$ (EI-MS, m/z 330). Es handelt sich um ein Konstitutionsisomer des orangefarbenen *cyclo*-($\text{BNMe}_2)_6$, einer sesselförmigen Verbindung, die erstmals von Nöth und Pommerening^[5] nach Enthalogenierung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ in geringer Ausbeute erhalten wurde. Farbloses $\text{B}_6(\text{NMe}_2)_6$ weist drei ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 6, 41$ und 63 auf.^[6] Das Signalmuster ist in Einklang mit der Struktur eines Vierrings mit zwei unterschiedlichen Substituenten. Die Isomere **1'** und **1''** können dagegen ausgeschlossen werden.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. A. Maier, Dr. M. Hofmann, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-5609
E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FSP Polyeder) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **1** belegt, dass ein planarer, rautenförmiger B_4 -Ring vorliegt, dessen kurze Diagonale ($1.633(2)$ Å) auf eine B-B-Bindung hinweist (Abbildung 1). Noch kürzere transannulare B-B-Bindungen ($1.524(3)$ und $1.511(3)$ Å)^[9] beobachtet man in dem rautenförmigen Tetraboran(6) **2** bzw. seinem Pyridin-Addukt (Schema 2). In **1** sind

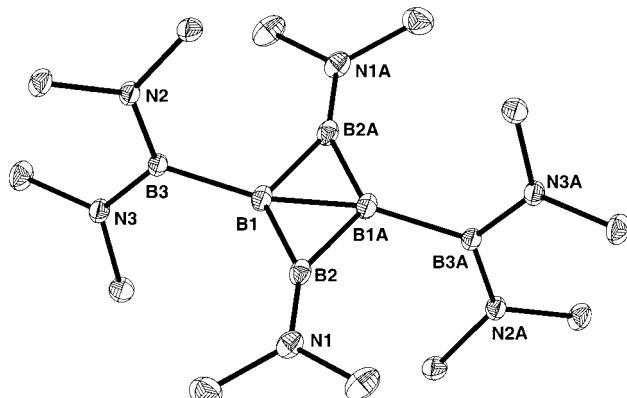
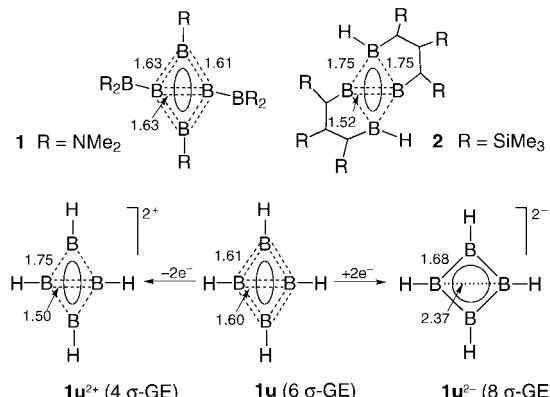


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall; Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-B2 1.605(2), B1-B2A 1.632(2), B1-B1A 1.633(2), B1-B3 1.691(2), N1-B2 1.381(2), N2-B3 1.426(1), N3-B3 1.430(1); B1-B2-B1A 60.58(9), B2-B1-B2A 119.42(9), B2-B1-B3 124.05(10), B2A-B1-B3 114.45(9).



Schema 2.

je zwei gegenüberliegende Kanten gleich lang (1.605(2) und 1.632(2) Å). Bemerkenswert ist, dass die B3- und B3A-Atome der exocyclischen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Substituenten etwas ober- und unterhalb der B_4 -Ebene liegen (0.4 Å) und die Ebenen N2,B3,N3 und N2A,B3A,N3A nahezu senkrecht (78.9°) zum B_4 -Ring stehen. Die Ebene N1,C1,C2 bildet einen Winkel von 11.4° zur Ringebene. Die B-N-Bindungslängen an den B2- und B2A-Atomen (1.381(2) Å) weisen auf eine π -Wechselwirkung zwischen den Bor- und den Stickstoffatomen hin, während die B-N-Bindungen der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Substituenten mit 1.430(1) Å deutlich verlängert sind. Da die Atome B1 und B1A jeweils Konnektivitäten zu vier Boratomen haben und für fünf „Bindungen“ der B_4 -Raute nur acht Elektronen zur Verfügung stehen, muss eine nichtklassische Bindungssituation vorliegen.

Zur Aufklärung der elektronischen Struktur von **1** wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt.^[10] Bei der B_4H_4 -

Stammverbindung ist ein D_{4h} -symmetrischer Zyklus mit klassischen Bindungsverhältnissen (Abbildung 2) kein Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche, sondern um 65 kcal mol^{-1} energiereicher als das Tetrahedranisomer (T_d , Minimum).^[11] Eine noch stabilere Struktur ergibt sich, wenn in *cyclo*-(BH)₄ das π -Molekülorbital (π -MO; b_{3u}) aus vier p_z -Atomorbitalen mit einem Elektronenpaar besetzt wird (Abbildung 2), das formal aus einem der insgesamt vier σ -MOs des B_4 -Gerüstes stammt. Jahn-Teller-Verzerrung erniedrigt die Symmetrie von D_{4h} nach D_{2h} , wodurch eines der ursprünglich entarteten MOs (e_u) zwar energetisch angehoben wird (b_{2u}), aber unbesetzt bleibt (Abbildung 2). Das zweite MO (b_{1u}) wird dafür ebenso wie das π -MO aufgrund günstiger 1,3-Wechselwirkungen zwischen B1 und B1A stark stabilisiert. Das dritte σ -MO (b_{3g}) liegt energetisch nur geringfügig höher als die D_{4h} -symmetrische Struktur und bildet damit das HOMO. Die Struktur mit D_{2h} -Symmetrie ist 81 kcal mol^{-1} stabiler als die mit D_{4h} -Symmetrie.

Die geometrische Verzerrung ist von einer Umhybridisierung an den B2- und B2A-Atomen von sp^2 zu sp begleitet. Die Erhöhung des s-Anteils in den besetzten MOs resultiert für die B2- und B2A-Atome in einem hohen p-Charakter des unbesetzten σ -MO, das als Acceptor niveau für die *exo*- σ -Bindungen mit den B1- und B1A-Atomen wirkt. Im Fall von B_4H_4 führt diese hyperkonjugative Wechselwirkung zur Bildung einer 3c2e-B-H-B-Brücke,^[11] bei weniger guten σ -Elektronendonoren dagegen nur zu einer Auslenkung der terminalen Substituenten an B1 und B1A in der Molekülebene in Richtung B2 bzw. B2A (Tabelle 1). Für die in **1** beobachtete Abweichung des B_6 -Gerüstes von der Planarität können Kristallpackungs- und sterische Effekte ausgeschlossen werden, denn Rechnungen ergeben sowohl für **1** als auch für Modellverbindungen mit weniger anspruchsvollen Substituenten eine Nichtplanarität. Nach den in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen scheinen Aminosubstituenten an B2 und B2A für die Nichtplanarität maßgeblich zu sein.

Der Unterschied zwischen den Gerüsten von **1** und **2** beruht auf der unterschiedlichen Zahl von Gerüstelektronen (GEs).

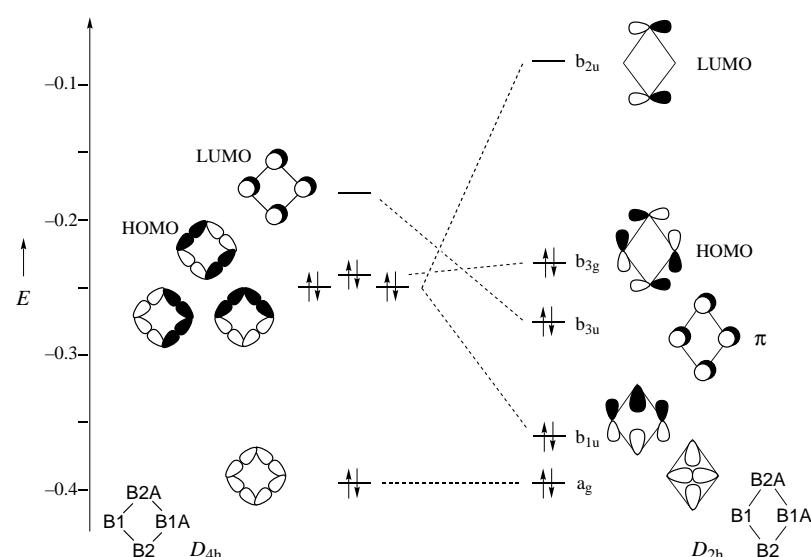
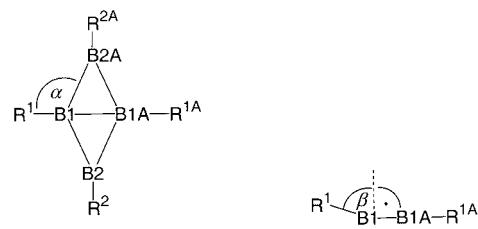


Abbildung 2. Für die B_4 -Bindungen relevante Molekülorbitale für B_4H_4 mit D_{4h} - und D_{2h} -Symmetrie.

Tabelle 1. Winkel α und β als Maß der Verzerrung von *bicyclo*-Tetraboranen(4) mit zwei unterschiedlichen Substituenten.



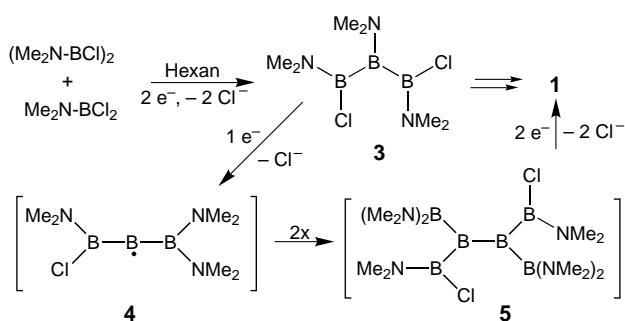
R^1, R^{1A}	R^2, R^{2A}	α	β
H	H	73.4	90.0
BH_2	H	87.2	90.0
$B(NH_2)_2$	H	94.4	90.0
H	NH_2	100.3	52.9
BH_2	NH_2	91.8	73.6
$B(NH_2)_2$	NH_2	95.2	74.7
$B(NMe_2)_2$	NMe_2	113.2	70.4
$B(NMe_2)_2^{[a]}$	$NMe_2^{[a]}$	114.4 ^[a]	75.7 ^[a]

[a] Experiment.

In **1** stehen acht GEs ($6\sigma + 2\pi$) zur Verfügung, in **2** nur sechs, da zwei zur Bindung der beiden zusätzlichen H-Atome benötigt werden (Schema 2). Diese sechs Elektronen bilden zwei 3c2e- σ -Bindungen (gestrichelte Dreiecke) und eine Vierzentren- π -Bindung (Ellipse). Weiterhin liegt in **1** eine 4c2e- π -Bindung vor. Zusätzlich zu zwei 3c2e- σ -Bindungen (repräsentiert in Abbildung 2 durch die a_g - und b_{3g} -MOs und in Schema 2 durch zwei gestrichelte Dreiecke) ist ein weiteres σ -MO (b_{3g}) besetzt, das bindenden Charakter entlang der Kanten ($1.61, 1.63 \text{ \AA}$ in **1** gegenüber 1.75 \AA in **2**), aber antibindenden Charakter bezüglich der kürzeren Diagonalen (1.63 \AA gegenüber 1.52 \AA in **2**) aufweist (gestrichelte Raute). Die σ -Bindungsverhältnisse liegen in **1** also zwischen denen von **2** und einem klassischen B_4 -Ring, in dem acht Elektronen vier 2c2e- σ -Bindungen bilden. Die Bindungsverhältnisse und die elektronischen Zusammenhänge zwischen **1** und **2** werden durch Rechnungen^[12] an **1u**²⁺ gestützt, dessen Kanten (1.75 \AA) und kurze Diagonale (1.50 \AA) denen von **2** entsprechen. Ebenso korrelieren die Ergebnisse für **1u** (Kantenlängen 1.61 \AA , Diagonallänge 1.60 \AA) mit den Werten für **1**. Für **1u**²⁻ wurden Kantenlängen von 1.68 \AA und eine Diagonallänge von 2.37 \AA berechnet.

McKee beschrieb einen D_{3d} -symmetrischen B_6 -Ring als das stabilste $B_6(NH_2)_6$ -Isomer, berücksichtigte bei seinen Rechnungen aber nicht das von **1** abgeleitete Isomer.^[13] Für dieses Isomer berechneten wir eine um $10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstigere Energie als für das D_{3d} -symmetrische. Allerdings kehren sich die relativen Stabilitäten im Fall der Me_2N -substituierten Derivate um: Der D_{3d} -symmetrische $B_6(NMe_2)_6$ -Ring ist hier um $8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **1** (C_i).

Für den Bildungsmechanismus^[14] von **1** schlagen wir entsprechend Schema 3 einen Reaktionsverlauf vor, der durch neueste Ergebnisse (Umsetzung von **3**^[15] mit Na/K-Legie-

Schema 3. Vorschlag für den Bildungsmechanismus von **1**.

rung in Pentan oder mit Lithiumnaphthalenid in THF zu **1**, 40–50% Ausbeute) von Berndt et al.^[9] gestützt wird. Wir nehmen an, dass durch Enthalogenierung der Edukte in Hexan das Triboran **3** gebildet wird, aus dem unter Chlorid-Eliminierung und Me₂N-Wanderung das Radikal **4** entsteht. Nach Dimerisierung von **4** zu **5** könnte unter erneuter Chlorid-Eliminierung die Cyclisierung zu **1** erfolgen.

Experimentelles

1: 2 mL NaK_{2,8}-Legierung werden in 100 mL Hexan vorgelegt. Anschließend gibt man langsam eine Mischung von 4.17 g (23 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) und 2.90 g (23 mmol) Dichlordimethylaminoboran zu. Es wird 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert und das braune Filtrat eingengegnet. Aus Hexanolösung des ölichen Rohprodukts (2.3 g) kristallisiert **1** bei –80°C (20 mg 0.5%), Schmp. 105°C.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 96 MHz): δ = 6 (Linienbreite 330 Hz), 41 (350 Hz), 63 (350 Hz); HR-EI-MS *m/z*: ber. für ¹²C₁₂¹H₃₆¹¹B₆¹⁴N₆: 330.3560, gef.: 330.3516.

Ein eingegangen am 5. November 2001 [Z18159]

- [1] C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772–1774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668.
- [2] G. Urry, A. G. Gerret, H. I. Schlesinger, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396–400.
- [3] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
- [4] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [5] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482.
- [6] Die mit GIAO-B3LYP/6-311 + G**/B3LYP/6-31G* berechneten chemischen Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum stimmen gut mit den experimentellen Werten für **1** überein: B₆(NH₂)₆: δ = 5.4 (B1), 37.1 (B3), 63.4 (B2); B₆(NMe₂)₆: δ = 7.4 (B1), 38.2 (B2), 63.1 (B3).
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: triklin, *P*1, C₁₂H₃₆B₆N₆, a = 7.286(2), b = 8.069(3), c = 9.720(6) Å, α = 85.42(2)°, β = 72.73(5)°, γ = 74.16(3)°, V = 525.0(4) Å³, Z = 1. Die untersuchten Kristalle waren verzwilligt. Intensitätsmessung mit Bruker-AXS-SMART 1000 Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler (Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), –83°C), 11335 Reflexe (θ_{\max} = 32°); Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ; ^[8] Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Wasserstoffatome lokalisiert und isotrop verfeinert; 192 Parameter mit $R1$ = 0.0556 (beobachtete Reflexe), $wR2$ = 0.1497 (alle Reflexe). CCDC 167559 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL NT 5.1, Bruker AXS, Madison, WI, **1999**.

[9] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529.

[10] Alle Energien wurden in den angegebenen Punktgruppen auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau minimiert und durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Relative Energien beruhen auf nachfolgenden Energierrechnungen mit B3LYP/6-311 + G**, wobei Korrekturen durch unskalierte Nullpunktsschwingungsenergien berücksichtigt wurden. Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 98 durchgeführt: Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

[11] Das globale B₄H₄-Minimum wurde als B₃-Ring mit einer verbrückenden BH-Gruppe beschrieben: P. Mach, I. Hubač, A. Mavridis, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 469–474.

[12] **1u²** ist in D_{4h}-Symmetrie ein Übergangszustand, **1u** und **1u⁺** (jeweils D_{2h}) sind stationäre Punkte dritter Ordnung. Die elektronischen Strukturen entsprechen den schematischen Darstellungen.

[13] Sowohl B_nH_n als auch B_n(NH)_n (n = 3–6) wurden berechnet: M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 321–330.

[14] Wir danken einem der Gutachter für die Anregung, einen Bildungsmechanismus vorzuschlagen. Aufgrund der geringen Ausbeute an **1**, das anstelle des konzipierten *cyclo*-Triborans entstanden war, hatten wir ursprünglich keinen Mechanismus formuliert.

[15] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčíkova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.

Charakterisierung und Photochemie des Silan-Aluminium-Komplexes Al·SiH₄ und der Photoprodukte HAlSiH₃ und AlSiH₃ in einer festen Argonmatrix**

Benjamin Gaertner und Hans-Jörg Himmel*

Die Aktivierung von C-H- oder Si-H-Bindungen ist eine sowohl unter grundlegenden als auch industriellen Gesichtspunkten intensiv erforschte Reaktion.^[1] 1995 konnte der erste Übergangsmetallkomplex mit η^2 -gebundenem SiH₄, *cis*-[Mo(η^2 -SiH₄)(CO)(R₂PC₂H₄PR₂)₂] **1** (R = Ph, iBu, Et),^[2] synthetisiert werden. Wie mit ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt werden konnte, steht **1** in Lösung im Gleichgewicht mit dem Komplex [MoH(SiH₃)(CO)(R₂PC₂H₄PR₂)₂], der ein siebenfach koordiniertes Mo-Zentrum aufweist. Seitdem wurden weitere Komplexe gefunden, z.B. [(PR₃)₂H₂Ru(SiH₄)RuH₂(PR₃)₂]

[*] Dr. Dr. H.-J. Himmel, Dipl.-Chem. B. Gaertner
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: himmel@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. H. Bürger, Wuppertal, für die großzügige Spende einer SiH₃D-Probe.