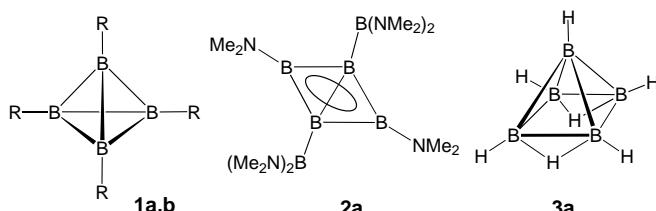


Topomerisierung eines verzerrt-rautenförmigen Tetraborans(4) und seine Hydroborierung zu einem *clos*-Pentaboran(7) mit *nido*-Struktur**

Carsten Präsang, Matthias Hofmann, Gertraud Geiseler,
Werner Massa und Armin Berndt*

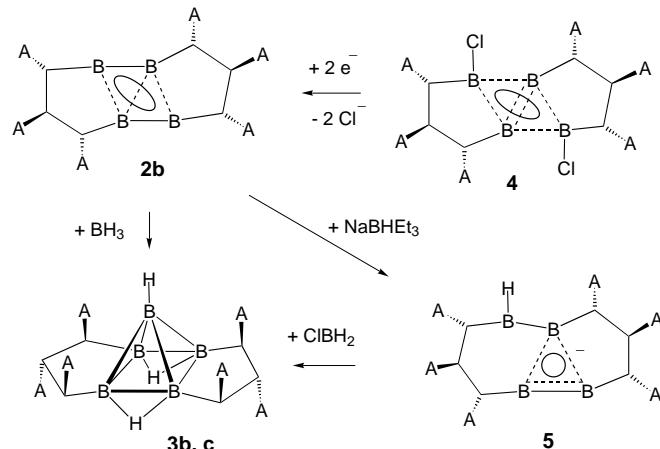
Bekannte Tetraorganyl-tetraborane(4) **1a,b** haben eine Tetraeder-Struktur,^[1,2] das vor kurzem beschriebene planare 1,3-Diamino-2,4-diboryltetraboran(4) **2a**^[3] hat die Gestalt einer Raute mit nahezu gleich langen Kanten (Schema 1). Wir



Schema 1. Bekannte tetraedrische Tetraorganyl-tetraborane(4) **1a** ($R=t\text{Bu}$)^[1] und **1b** ($R=2,4,6$ -Trimethylphenyl),^[2] das planare Tetraboran(4) **2a**^[3] sowie das unbekannte Pentaboran(7) **3a**. Die Ellipse symbolisiert zwei cyclisch-delokalisierte π -Elektronen.

stellen hier mit **2b** ein verzerrt-rautenförmiges Tetraalkyltetraboran(4) vor (Schema 2). Dichtefunktionalrechnungen^[4] für Tetramethyltetraboran(4) (**2c**; Schema 3) zeigen, dass diese Verzerrung eine charakteristische Eigenschaft planarer Tetraalkyltetraborane(4) ist. Der Austausch der kurzen und langen Diagonale einer Raute, der als Diamond-Square-Diamond(DSD, Raute-Quadrat-Raute)-Umlagerung^[5] bei Isomerisierungen von Boranen, Carboranen und Metalla-boranen eine zentrale Rolle spielt (Schema 4), kann über die Topomerisierung von **2b** erstmals an einer Raute untersucht werden, die nicht Teil eines Polyeders ist. **2b** öffnet außerdem den Zugang zum ersten Derivat **3b** des bisher unbekannten Pentaborans(7) (**3a**).

Das Tetraalkyltetraboran(4) **2b** erhält man durch Umsetzung einer Lösung von **4**^[6] in Diethylether bei -100°C mit zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalenid in Tetrahydrofuran (Schema 2). Da **2b** thermisch beständig ist (Schmp.: 140°C ohne Zersetzung), lässt sich das gebildete Naphthalin nach



Schema 2. Synthese des Tetraalkyltetraborans(4) **2b** aus dem Tetraboran(6) **4** unter Erhaltung der Zweielektronen-Aromatizität sowie Umwandlung von **2b** in das Pentaboran(7) **3b** oder in das aromatische Triboracyclopropanat **5**. Die Ellipsen und der Kreis symbolisieren zwei cyclisch-delokalisierte π -Elektronen, drei gestrichelte Linien zwei σ -Elektronen, die über mehr als zwei Zentren delokalisiert sind. ($A=\text{SiMe}_3$, **3c**: $A=\text{H}$).

der Aufarbeitung leicht bei 55°C im Vakuum entfernen. **2b** reagiert mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ unter Bildung von etwa 11 % **3b**, das in 85 % Ausbeute erhalten wird, wenn **2b** zunächst mit NaBHEt_3 und danach mit $\text{H}_2\text{BCl-SMe}_2$ umgesetzt wird. Zwischenprodukt ist das Triboracyclopropanat **5**.^[7] Die Konstitution der neuartigen Verbindungen ist durch NMR-Daten (Tabelle 1) und Röntgenstrukturanalysen^[8] gesichert. Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **2b** und **3b** im Kristall, in Tabelle 2 sind ausgewählte Strukturdaten von **2b** und **3b** den-

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **2b**, **3b** und **5**· $\text{Na}(\text{THF})_2$.

2b: gelber Feststoff, Schmp. 140°C , Ausb. 95%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , C_6D_6 , 27°C): $\delta=2.60$ (m, 4 H, C_2CHSi und B_3BCHSi), 2.30 (m, 2 H, B_2BCHSi), 0.28, 0.26, 0.12 ppm (je s, je 18 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz , C_6D_6 , 27°C): $\delta=39.9$ (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})=122\text{ Hz}$, C_2CHSi), 31.8 (br. d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})=110\text{ Hz}$, B_2BCHSi), 23.1 (br. d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})=109\text{ Hz}$, B_3BCHSi), 0.5, 0.1, -3.7 ppm (je q, SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz , C_6D_6 , 27°C): $\delta=125$, 33 ppm.

3b: farbloser Feststoff, Schmp. 113°C (Zersetzung), Ausb.: 90% (aus 5) oder 11% (NMR-spektroskopisch, aus **2b**); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , CDCl_3 , 27°C): $\delta=2.51$ (br. q, 1 H, $^1\text{J}(\text{H},\text{B})=158\text{ Hz}$, BH), 2.34 (br. s, 2 H, BHB), 1.97 (t, 2 H, C_2CHSi), 0.91 (s, 4 H, BCHSi), 0.06, -0.09 ppm (je s, insg. 54 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz , CDCl_3 , 27°C): $\delta=38.3$ (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})=125\text{ Hz}$, C_2CHSi), 18.2 (br. d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})=115\text{ Hz}$, BCHSi), 0.3, -3.2 ppm (je q, SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz , CDCl_3 , 27°C): $\delta=8$ (s, 4 B), -14 ppm (d, 1 B, $^1\text{J}(\text{B},\text{H})=158\text{ Hz}$).

5· $\text{Na}(\text{THF})_2$: orangefarbener Feststoff, Schmp. 103°C (Zersetzung), Ausb.: 83%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , C_6D_6 , 27°C): $\delta=5.82$ (br. s, 1 H, BH), 3.44, 1.38 (THF), 2.96 (pseudo t, 1 H, C_2CHSi), 2.33 (d, 1 H, BCHSi), 2.22 (pseudo t, 1 H, BCHSi), 2.06 (pseudo t, 1 H, C_2CHSi), 1.58, 1.45 (je d, je 1 H, BCHSi), 0.49, 0.46, 0.41, 0.39, 0.18, 0.16 ppm (je s, je 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz , C_6D_6 , 27°C): $\delta=68.7$, 25.4 (THF), 44.3 (C_2CHSi), 38.0, 36.2, 30.2 (je br., BCHSi), 30.1 (C_2CHSi), 26.1 (br., BCHSi), 1.8, 1.6, 1.1, 0.9, -2.0 , -2.6 ppm (SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz , C_6D_6 , 27°C): $\delta=74$, 54 (2 B), 26 ppm.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. C. Präsang, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie
Universität Marburg

35032 Marburg (Deutschland)

Fax: (+49) 6421-282-8917

E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

Dr. M. Hofmann

Anorganisch-Chemisches Institut

Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

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

Tabelle 2: Ausgewählte Strukturdaten [pm] von **2a**, **2b** und **3b** (exp.), **2c**, **2d** und **3a**, **3c** (ber. B3LYP/6-31G*).

2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c
B1-B2'	160.5(2)	153.6(3)	154.0	153.0	165.9	167.9(3)
B1-B2	163.2(2)	179.1(3)	175.6	182.3	192.1	187.3(3)
B1-B1'	163.3(2)	169.3(5)	165.8	168.9	168.6	246.3(3) ^[a]

[a] B1-B3 168.8(3); B2-B3 168.2(3).

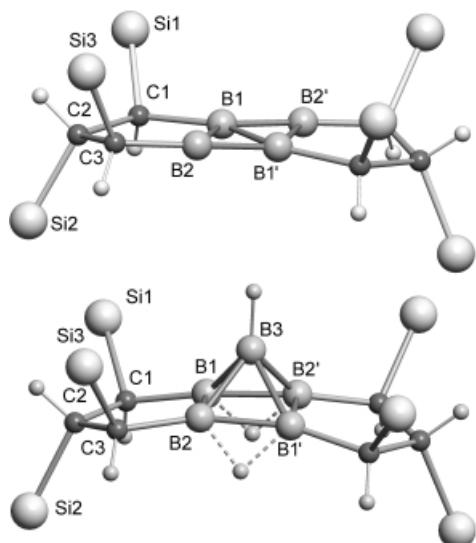
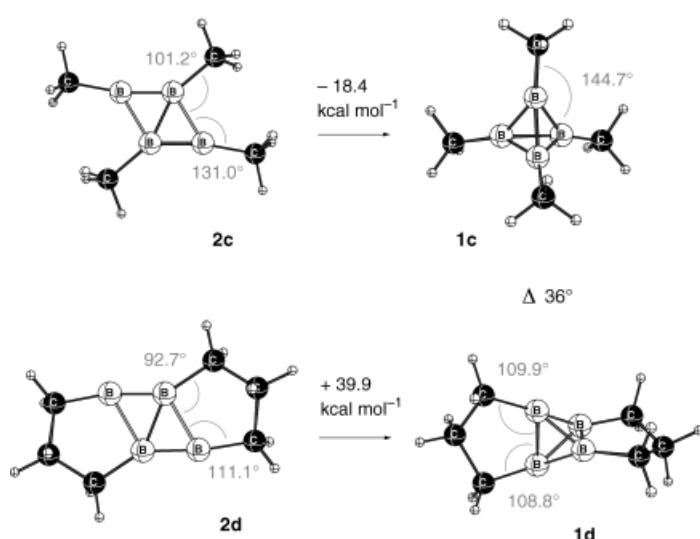


Abbildung 1. Strukturen von **2b** (oben) und **3b** (unten) im Kristall. Die Methylgruppen an den Si-Atomen wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslänge [pm] und -winkel [$^\circ$] ergänzend zu Tabelle 2. **2b**: B1-C1 161.1(3), B2-C3 152.9(3), C1-C2 158.1(3), C2-C3 156.9(3); B1'-B2-C3 174.6(2), B2'-B1-C1 145.9(2), C1-B1-B2 94.8(2), B1-B2-C3 114.1(1); B2'-B1-B1'-B2 – 177.1(2). **3b**: B1-C1 157.3(3), B2-C3 156.6(3) C1-C2 159.3(3), C2-C3 159.3(2); B1-B2-B1' 87.6(1), B2-B1-B2' 92.3(1), C1-B1-B3 137.5(2), C3-B2-B3 135.8(2); B1'-B2-B1-B2' – 4.5(2).



Scheme 3. Berechnete^[4] Strukturen planarer und tetraedrischer Tetraalkyltetraborane(4), relevante Winkel und Energieunterschiede.

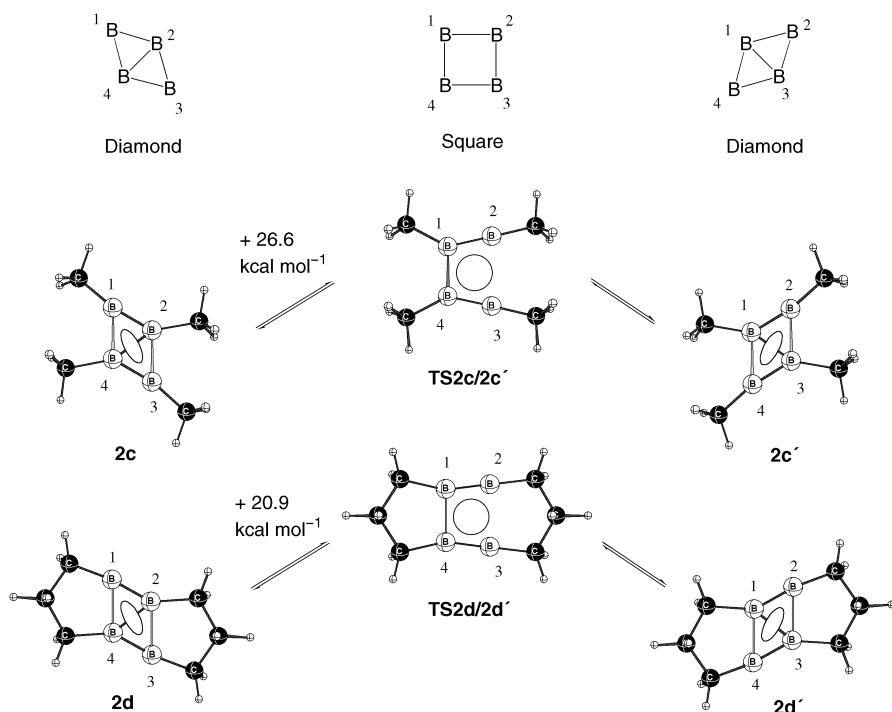
für die Modell-Moleküle **2c,d** (Schema 3) und **3a,c** (Schema 1 und 2) berechneten gegenübergestellt.

Das Pentaboran(7)-Derivat **3b** ist das erste strukturell charakterisierte neutrale *closo*-Boran.^[9,10] Mit sechs Gerüst-elektronenpaaren für fünf Zentren ist **3b** als *closo*-Form einzuordnen, hat aber als tetragonale Pyramide eine *nido*-Struktur.^[11,12] Die Abstände der Boratome in der Basis sind mit 167.9 (H-verbrückt) und 187.3 pm deutlich verschieden von 181.1 pm in *nido*-B₅H₉.^[13] Außerdem findet man für **3b** auffällige NMR-Verschiebungen: Das apikale Boratom ist mit $\delta = -13.6$ ppm stark entschirmt (gegenüber $\delta = -48.3$ ppm für *nido*-B₅H₉, $\delta = -53.1$ ppm für 2,3,4-Trime-thylpentaboran(9)),^[14] die verbrückenden Wasserstoffatome ($\delta = +2.34$ gegenüber $\delta = -2.28$ ppm in *nido*-B₅H₉) sind es auch. Die ungewöhnlichen Werte stehen im Einklang mit Rechnungen,^[4] die für **3a** und **3c** ¹¹B-NMR-Verschiebungen von $\delta = 1.0$ (1B) und 7.0 (4B) bzw. -16.9 (1B) und 3.9 (4B) ppm sowie NMR-Verschiebungen der Brücken-H-Atome von $\delta = 0.1$ bzw. 2.1 ppm ergeben. Für B₅H₉ berechnet man auf dem gleichen Niveau Verschiebungen in der Nähe der experimentell bestimmten (¹¹B NMR: $\delta = -60.8$ (1B), -18.1 ppm (4B), ¹H NMR: $\delta = -2.5$ ppm).

Das Molekül **2b** hat eine *C*₂-Achse senkrecht zur B₄-Ebene. Seine Boratome bilden eine nahezu planare Raute (B2,B1,B1',B2' = 177°) mit je zwei kurzen (153.6 pm) und langen Kanten (179.1 pm) und einer kurzen Diagonale (B1-B1') von 169.3 pm (**2a**: 160.5 und 163.2 sowie 163.3 pm). Die Richtungen der Bindungen zu den Substituenten an den Spitzen des B₄-Rings weichen in **2b** stark (um 37.6°) von der Verlängerungslinie der langen Diagonalen ab, in **2a** dagegen nur geringfügig (um 2.4°). Diese Verzerrungen sind aber keine Folge der an den B₄-Ring von **2b** kondensierten fünfgliedrigen Ringe: Für Tetramethyltetraboran(4) **2c** (Schema 3) ergeben Rechnungen^[4] eine ähnlich verzerrte Struktur (154.0 und 175.6 sowie 165.9 pm).^[15] Die Bindungen zu den Bor-gebundenen C-Atomen an der Spitze der B₄-Raute liegen auch in **2c** nicht auf der Verlängerungslinie ihrer langen Diagonalen ($\Delta = 21.2^\circ$).

Rechnungen^[4] zeigen auch, dass tetraedrisches **1c** (Schema 3) um 18.4 kcal mol⁻¹ energieärmer ist als planares **2c**, tetraedrisches **1d** dagegen um 40 kcal mol⁻¹ energiereicher als planares **2d**. Dies lässt sich erklären durch die starke Verzerrung (um ca. 36°) von vier B-B-C-Winkeln in **1d** (108.8 oder 109.9°) gegenüber dem Winkel von 145° im unverzerrten **1c**.

2b eröffnet erstmals die Möglichkeit, den Austausch tri- und tetrakoordinierter Boratome, d. h. der langen und kurzen Diagonale einer Raute, zu untersuchen, die nicht Teil eines Polyeders^[5] ist. In den ¹H-NMR-Spektren von **2b** werden bei Temperaturerhöhung zwei der drei Signale für Trimethylsilylgruppen breit. Über Linienformanalysen haben wir für den Austausch dieser Silylgruppen, die den tri- und tetrakoordinierten Boratomen benachbart sind, eine Barriere von 22 kcal mol⁻¹ ermittelt. Rechnungen^[4] für die Modelle **2c** und **2d** ergeben Barrieren von 26.6 bzw. 20.9 kcal mol⁻¹ und Übergangszustände **TS2c/2c'** und **TS2d/2d'** (Schema 4),



Schema 4. Austausch der kurzen und langen Diagonalen von Rauten. Oben: über die Diamond-Square-Diamond-Umlagerung in polyedrischen Boranen, Carboranen und Metallaboranen.^[5] Unten: in den Tetraboranen(4) **2c** und **2d**.

deren B₄-Gerüste gegenüber dem Quadrat der DSD-Umlagerung stark verzerrt sind.

Die Übergangszustände **TS2c/2c'** und **TS2d/2d'** sind nach Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analysen, wie die Grundzustände **2c** und **2d**, durch je sechs Elektronen für das σ-Gerüst und zwei cyclisch delokalisierte π-Elektronen charakterisiert. Die Topomerisierung von **2c** und **2d** – und damit auch die von **2b** – findet also unter Erhaltung der Aromatizität statt. Ein quadratischer Übergangszustand ist wegen der Kreuzung von π- und σ-Molekülorbitalen verboten.

Eingegangen am 2. September 2002 [Z50092]

- [1] T. Davan, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 250; T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 173; D. Hnyk, *Polyhedron* **1997**, 16, 603; A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, U. Englert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 289, 58.
- [2] Tetramesyltetraboran(4): H. Nöth, persönliche Mitteilung; W. Ponikwar, Dissertation, Universität München, **2000**.
- [3] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1529.
- [4] Alle Geometrien wurden durch das B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes optimiert. Relative Energien beruhen auf Energierechnungen mit 6-311+G(d,p) und sind auf Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. a) 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, 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, Gaussian98 (Revision A.7), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [5] W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, 153, 373; S. Wu, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5373, zit. Lit.; A. J. Welch, A. S. Weller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1205, zit. Lit.; R. B. King, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5151, zit. Lit.
- [6] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1526.
- [7] C. Präsang, A. Młodzianowska, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3380.
- [8] Kristallstrukturanalysen: **2b**: Ein hellgelber Kristall ($0.50 \times 0.05 \times 0.05$ mm) wurde bei 193 K auf einem Flächendetektorsystem (IPDS) von Stoe mit Mo_{Kα}-Strahlung vermessen. $C_{24}H_{60}B_4Si_6$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, $Z=4$, $a=1914.3(1)$, $b=1451.0(1)$, $c=1335.7(1)$ pm, $V=3710.1(4) \times 10^{-30}$ m³, $\rho_{\text{ber.}}=1.003$ Mg m⁻³. 20960 Reflexe bis $\theta=25.94^\circ$, 3613 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.1105$), 2206 mit $I>2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle F^2 -Daten mit voller Matrix verfeinert. Die H-Atome der SiMe₃-Gruppen wurden nach dem Reiter-Modell, die übrigen frei mit isotropen Auslenkungsfaktoren verfeinert. $wR_2=0.0825$ für alle Reflexe, $R=0.0383$ für die beobachteten. **3b**: Unter ähnlichen Bedingungen wurde ein farbloser Kristall ($0.40 \times 0.15 \times 0.15$ mm) vermessen. $C_{24}H_{63}B_5Si_6$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, $Z=4$, $a=1993.1(1)$, $b=1425.2(1)$, $c=1336.8(1)$ pm, $V=3797.3(4) \times 10^{-30}$ m³, $\rho_{\text{ber.}}=1.005$ Mg m⁻³. 20957 Reflexe bis $\theta=25.96^\circ$, 3675 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.0801$), 2258 mit $I>2\sigma(I)$. Die Struktur wurde analog zu **2b** behandelt. Auch hier konnten die H-Atome H1-H6 frei verfeinert werden, wobei $wR_2=0.0680$ für alle Reflexe und $R=0.0341$ für die beobachteten resultierten. CCDC-192460 (**2b**) und CCDC-192459 (**3b**) enthalten 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 CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Das neutrale *closo*-Boran $B_4tBu_4H_2$ wurde spektroskopisch und durch Rechnungen für Modelle eindeutig charakterisiert, seine deprotonierte Form auch strukturell.^[10]

- [10] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117.
- [11] Für $\text{B}_5\text{H}_5^{2-}$, die zweifach deprotonierte Form von B_5H_7 , wurde die *closo*-Struktur einer trigonalen Bipyramide berechnet.^[12] Eigene Rechnungen ergeben für B_5H_6^- eine verzerrte trigonale Bipyramide. Offensichtlich ist die Anwesenheit zweier zusätzlicher Protonen der Grund für die Öffnung der nach den Regeln zu erwartenden *closo*- zur *nido*-Form. Für ein- oder zweifach deprotoniertes **3c** werden für die *nido*-Struktur gegenüber der *closo*-Struktur relative Energien von +7.7 bzw. +19.0 kcal mol⁻¹ berechnet.
- [12] M. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781, zit. Lit.; S. Kalvoda, B. Paulus, M. Dolg, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 514.
- [13] R. Greatrex, N. N. Greenwood, D. H. Rankin, H. E. Robertson, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1849, zit. Lit.
- [14] P. M. Tucker, T. Onak, J. B. Leach, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1430.
- [15] Rechnungen^[4] ergeben, dass Tetramethyltetraboran(4) in der verzerrten Form **2c** nur um 3.7 kcal mol⁻¹ energieärmer ist als eine regelmässige Form mit C_{2v} -Symmetrie, die allerdings einem Sattelpunkt 5. Ordnung entspricht.