

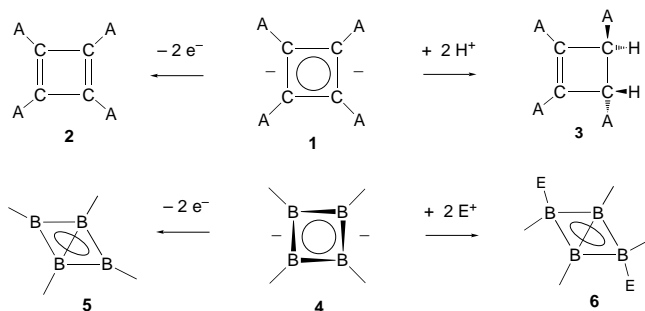
## Boraramaten

## Dianionen von Tetraboranen(4): gefaltete aromatische Vierringe und ihre Reaktionen unter Erhaltung der Aromatizität\*\*

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

Professor Gernot Boche zum 65. Geburtstag gewidmet

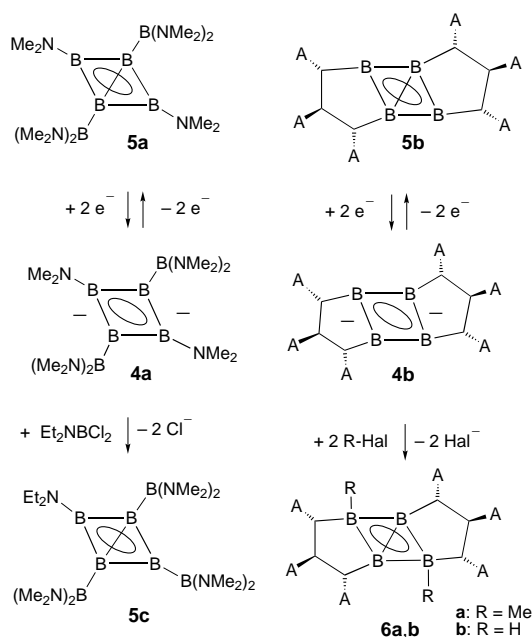
Das kürzlich von Sekiguchi et al. beschriebene planare aromatische Vierring-Dianion **1**<sup>[1a]</sup> (Schema 1) wird durch Zweielektronenoxidation in das *antiaromatische* **2** umgewan-



**Schema 1.** Reaktionen viergliedriger aromatischer Dianionen **1** und **4** unter Verlust (**1**→**2** und **3**) und Erhaltung (**4**→**5** und **6**) der Aromatizität. Kreise und Ellipsen symbolisieren die cyclisch delokalisierten Elektronen der Aromaten: sechs in **1**, zwei in **4–6**. Verbindungslinien zwischen Boratomen von **5** und **6** kennzeichnen Konnektivitäten; dem  $\sigma$ -Gerüst von **5** und **6** stehen nur sechs bzw. vier Elektronen zur Verfügung (A = SiMe<sub>3</sub>).

delt<sup>[1b]</sup> und durch zweifache Protonierung, die vier Elektronen zur Bindung der beiden Protonen erfordert, in das *nichtaromatische* **3**.<sup>[1a]</sup> Beide Reaktionen verlaufen somit unter Verlust der Aromatizität. Wir stellen hier mit **4a** und **4b** (Schema 2) gefaltete aromatische Vierring-Dianionen des Typs **4** vor, deren entsprechende Reaktionen zu Verbindungen des Typs **5** und **6** führen und somit unter Erhaltung der Aromatizität verlaufen.

Das Dianion **4a** ist durch Umsetzung von **5a**<sup>[2,3]</sup> mit Lithium in DME bei 25 °C zugänglich. **4a** wird durch



**Schema 2.** Synthese und Reaktionen der viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten **4a** und **4b**; alle Umsetzungen verlaufen unter Erhaltung der Zweielektronen-Aromatizität (A = SiMe<sub>3</sub>).

Hexachlorethan quantitativ zu **5a** reoxidiert. Mit Et<sub>2</sub>NBCl<sub>2</sub> reagiert **4a** einheitlich unter Bildung des Amino(triboryl)tetraborans(4) **5c**, das durch Reaktion von **5b**<sup>[4]</sup> mit Lithium in THF bei –78 °C erhalten wird, ist in Lösung nur bis ca. –30 °C beständig; oberhalb dieser Temperatur wandelt es sich unter Wanderung einer Trimethylsilylgruppe in ein kürzlich beschriebenes Produkt mit doppelaromatischem B<sub>3</sub>-Ring um.<sup>[5]</sup> Spuren von Sauerstoff oder Hexachlorethan reoxidieren **4b** zu **5b**. Mit zwei Äquivalenten Methyljodid reagiert **4b** zum Tetraboran(6) **6a** und mit zwei Äquivalenten HCl zum analogen Produkt **6b**, einem Stereoisomer des bekannten Tetraborans(6) mit Inversionszentrum.<sup>[3]</sup>

Die Konstitutionen der neuen Verbindungen folgen aus ihren NMR-Daten (Tabelle 1) und sind, mit Ausnahme derer von **4b** und **6b**, durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> und **5c** im Kristall.<sup>[6]</sup>

Das Dianion **4a** bildet ein Kontaktionentripel mit zwei Lithiumionen, die „side-on“ an gegenüberliegende B-B-Bindungen sowie zusätzlich an je eine Aminogruppe und ein Molekül DME koordiniert sind. Die Koordination der Lithiumionen an B-B- $\sigma$ -Bindungen in **4c**·Li<sub>2</sub> (Schema 3) ist nach Rechnungen<sup>[7]</sup> um 7.1 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als  $\pi$ -Koordination in **4d**·Li<sub>2</sub>.<sup>[8]</sup> Die Lithium-Gegenionen des von Sekiguchi et al. beschriebenen Cyclobutadien-Dianions **1** befinden sich dagegen oberhalb und unterhalb des planaren Vierrings.<sup>[1a]</sup> Wie für einen viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten (Schema 4) zu erwarten, ist der B<sub>4</sub>-Ring von **4a** im Unterschied zu dem des planaren **1** gefaltet (121°).<sup>[9–11]</sup> Rechnungen<sup>[7]</sup> für das Dianion **4c** ergeben einen Faltungswinkel von 131°.

Die chemischen Verschiebungen der Boratome der Dianionen **4a** ( $\delta$  = 35 und 46 ppm) und **4b** ( $\delta$  = 35 und 50 ppm)

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, W. Mesbah, 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 1:** Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>, **4b**·Li<sub>2</sub>(THF)<sub>n</sub>, **5c** und **6a**.

**4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>: farblose Kristalle, Schmp. > 200 °C, Ausbeute 85%; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 27 °C): δ = 3.44, 3.28 (je s, 8 H bzw. 12 H, DME), 2.62 (s, 24 H, NMe<sub>2</sub>), 2.49 ppm (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 27 °C): δ = 72.6, 58.9 (DME), 48.4 (q, 4 C, NMe<sub>2</sub>), 43.7 ppm (q, 8 C, NMe<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 27 °C): δ = 48 (2 B), 37 ppm (4 B); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, DME, 27 °C): δ = 48 (2 B), 38 (2 B), 31 ppm (2 B).

**4b**·Li<sub>2</sub>(THF)<sub>n</sub>: roter Feststoff, Ausbeute 90% (NMR-spektroskopisch ermittelt); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -20 °C): δ = 2.25 (pseudo-t, 2 H, C<sub>2</sub>CHSi), 1.44, 0.39 (je d, je 2 H, BCHSi), 0.17, 0.08, -0.02 ppm (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -30 °C): δ = 43.3 (d, C<sub>2</sub>CHSi), 29.1, 26.0 (je br. d, BCHSi), 2.5, 1.8, 1.0 ppm (je q, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 0 °C): δ = 50, 35 ppm.

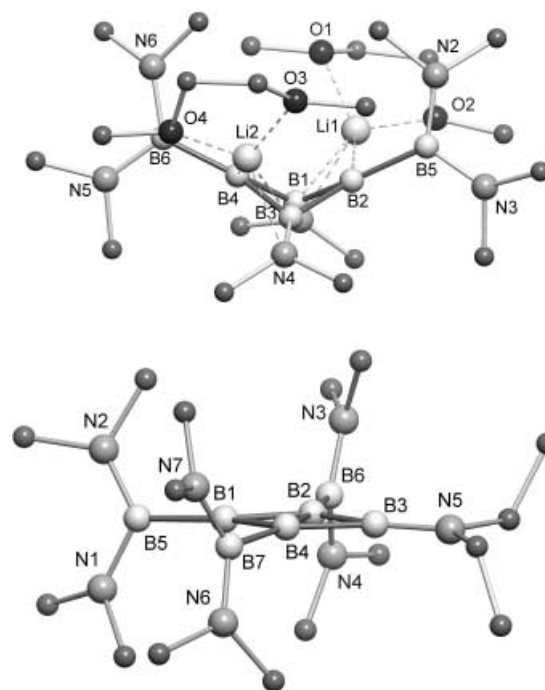
**5c**: farbloser Feststoff, Schmp. 80–82 °C, Ausbeute 95%; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C): δ = 3.33 (q, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 2.75 (s, 24 H, NMe<sub>2</sub>), 1.17 ppm (t, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C): δ = 48.4 (t, 2 C, CH<sub>2</sub>), 42.0 (q, 4 C, NMe<sub>2</sub>), 41.9 (q, 8 C, NMe<sub>2</sub>), 15.9 ppm (q, 2 C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C): δ = 87 (1 B), 76 (1 B), 41 (2 B), 37 (1 B), 15 ppm (2 B).

**6a**: gelber Feststoff, Schmp. 125 °C (Zersetzung), Ausbeute 80%; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C): δ = 2.18, 1.87 (je d, je 2 H, BCHSi), 1.71 (pseudo-t, 2 H, C<sub>2</sub>CHSi), 1.30 (s, 6 H, BMe), 0.28, 0.25, 0.10 ppm (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C): δ = 47.7 (br. d, MeBCHSi), 28.6 (d, C<sub>2</sub>CHSi), 26.8 (br. d, B<sub>3</sub>BCHSi), 12.7 (br. q, BMe), 2.4, 0.4, -3.0 ppm (je q, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C): δ = 62, 29 ppm.

stimmen gut mit den berechneten Verschiebungen<sup>[7]</sup> von **4c**·Li<sub>2</sub> überein (δ = 31.3 und 48.4 ppm): Offenbar ist auch das Dianion **4b** ein gefalteter viergliedriger Ring. Für das verzerrt-tetraedrische Dianion des Tetramethyltetraborans(4) wurde δ(<sup>11</sup>B) = 6.8 ppm berechnet,<sup>[12]</sup> für seinen gefalteten Vierring wird auf dem gleichen Niveau δ(<sup>11</sup>B) = 51.4 ppm erhalten. Rechnungen ergeben auch, dass das Dianion des Tetramethyltetraborans(4) als viergliedriger Ring um 4.9 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer ist als in verzerrt-tetraedrischer Geometrie.<sup>[12]</sup>

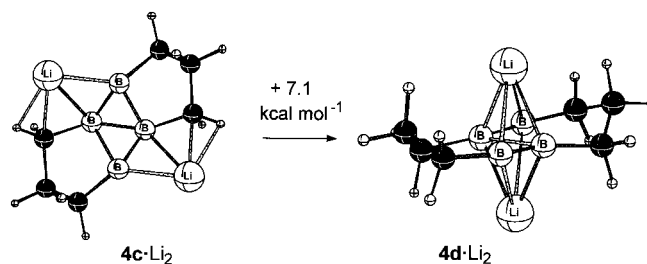
**4a** und **4b** ergänzen die Reihe der bekannten viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten **7**,<sup>[9]</sup> **8**<sup>[10]</sup> und **9**<sup>[11]</sup> um die ersten Beispiele des lange gesuchten<sup>[13]</sup> Endgliedes, das bisher nur durch Rechnungen bekannt war.<sup>[14]</sup>

Die Reaktion **4b**→**6b** ist die erste experimentelle „Eckenprotonierung“<sup>[15]</sup> eines Zweielektronen-Aromaten. Dabei werden die zur Bindung von zwei Protonen benötigten vier Elektronen dem Reservoir der σ-Gerüst-Elektronen entnommen, und der Aromat bleibt erhalten. Bei der Protonierung des Cyclobutadien-Dianions **1** unter Bildung von **3**<sup>[1a]</sup> werden dafür vier π-Elektronen verwendet, und der Aromat wird zerstört. Bei den Oxidationen **4a,b**→**5a,b** werden unter Erhaltung der Zweielektronen-Aromatizität je zwei Elektronen aus dem Reservoir der σ-Gerüst-Elektronen entnommen, bei der Oxidation von **1** unter Bildung des Antiaromaten **2** dagegen aus dem Reservoir der π-Elektronen.<sup>[1b]</sup> Hauptsache des unterschiedlichen Verhaltens der Vierring-Dianionen **1** und **4** ist die erheblich größere aromatische Stabilisierungsenergie von Zweielektronen-Aromaten gegenüber Sechselektronen-Aromaten, auf die Schleyer

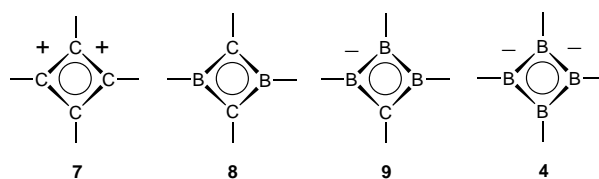


**Abbildung 1.** Strukturen von **4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> (oben) und **5c** (unten) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

**4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>: B1–B2 162.7(3), B2–B3 163.4(3), B3–B4 162.0(4), B4–B1 163.9(3), B1–B3 190.6(4), B1–N1 150.2(3), B2–B5 168.4(4), B3–N4 150.0(3), B4–B6 168.6(4), B5–N2 144.9(3), Li1–O1 198.7, Li1–B1 215.7, Li1–B2 235.4, Li1–N1 216.7(4); B1–B2–B3 71.5(2), B2–B1–B4 89.4(2), B2–B1–B3–B4 120.6(2). **5c**: B1–B2 160.5(3), B2–B3 162.2(3), B3–B4 161.3(3), B4–B1 160.5(3), B2–B4 160.5(3), B1–B5 169.4(3), B2–B6 167.9(3), B4–B7 170.8(3), B3–N5 138.7(3), B6–N3 142.9(3); B1–B2–B6 113.6(2), B3–B4–B7 138.8(2), B2–B3–N5 147.0(2), B1–B4–B7 100.3(1), B1–B2–B4–B3 177.7(2).



**Schema 3.** Berechnete<sup>[7]</sup> Strukturen von **4c**·Li<sub>2</sub> und **4d**·Li<sub>2</sub> und ihre Energiedifferenz: Die Koordination der Lithium-Ionen an B–B-σ-Bindungen ist gegenüber der π-Koordination bevorzugt. In **1**·Li<sub>2</sub> sind die Lithiumionen dagegen π-koordiniert.



**Schema 4.** Gefaltete Gerüste viergliedriger Zweielektronen-Aromaten.

wiederholt hingewiesen hat.<sup>[16]</sup> Äquivalent dazu ist die Erklärung: Die HOMOs von **4** und **5** sind  $\sigma$ -Orbitale,<sup>[17]</sup> die von **1** dagegen  $\pi$ -Orbitale.

Eingegangen am 5. Dezember 2002 [Z50700]

**Stichwörter:** Anionen · Aromatizität · Bor · Dichtefunktionalrechnungen

- [1] a) A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5652; b) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1675.
- [2] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529.
- [3] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526.
- [4] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1049.
- [5] C. Präsang, A. Młodzianowska, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3380.
- [6] Kristallstrukturanalysen: **4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>: Ein farbloser Kristall (0.45 × 0.20 × 0.10 mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit MoK $\alpha$ -Strahlung vermessen. C<sub>20</sub>H<sub>56</sub>B<sub>6</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>, *Z* = 4, *a* = 1808.5(1), *b* = 1217.7(1), *c* = 1525.0(1) pm,  $\beta$  = 91.78(1)°, *V* = 3356.8(4) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.036 Mg m<sup>-3</sup>, 25510 Reflexe bis  $\theta$  = 25.91°, 6493 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.1173), 2179 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle *F*<sup>2</sup>-Daten mit voller Matrix verfeinert. H-Atome auf berechneten Lagen „reitend“, *wR*<sub>2</sub> = 0.0969 für alle Reflexe, *R* = 0.0431 für die beobachteten. **5c**: Ein farbloser Kristall (0.55 × 0.30 × 0.20 mm) C<sub>16</sub>H<sub>46</sub>B<sub>7</sub>N<sub>7</sub>, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *Z* = 2, *a* = 887.2(1), *b* = 1018.8(1), *c* = 1703.6(1) pm,  $\alpha$  = 98.08(1),  $\beta$  = 91.02(1),  $\gamma$  = 114.73(1)°, *V* = 1379.7(2) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 0.992 Mg m<sup>-3</sup>, 13684 Reflexe bis  $\theta$  = 25.93°, 5022 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.0898), 2805 mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*). Die Struktur wurde analog zu **4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> behandelt, wobei *wR*<sub>2</sub> = 0.1340 für alle Reflexe und *R* = 0.0503 für die beobachteten resultierten. CCDC-198895 (**4a**·Li<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>) und CCDC-198896 (**5c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [7] Alle Geometrien wurden mit dem 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) 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**; 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.
- [8] In Li<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>3</sub> ist Side-on-Koordination der Lithiumionen an B-B- $\sigma$ -Bindungen nach Rechnungen um 17.0 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als  $\pi$ -Koordination: A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961.
- [9] M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147, zit. Lit.
- [10] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759, zit. Lit.; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2723; M. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206, zit. Lit.
- [11] Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 669.
- [12] 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. Die dort vorgestellten verzerrtetetraedrischen Dianionen des Typs B<sub>4</sub>R<sub>4</sub><sup>2-</sup> sind keine lokalen Minima.
- [13] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17.
- [14] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1569; A. Dreuw, N. Zint, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10903.
- [15] T. Clark, R. Weiss, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1790; M. W. Wong, L. Radom, *J. Mol. Struct.* **1989**, *198*, 391; K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7935.
- [16] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *112*, 3967, zit. Lit.
- [17] Siehe hierzu das für rautenförmiges B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> in Lit. [2] berechnete Orbitalschema.