

Beiträge zur Chemie des Bors, C¹⁾
 Radikationen, XXXI²⁾

NMR- und ESR-spektroskopische Untersuchungen zur Isomerisierung von Fünfring- und Sechsring-B/N-Heterocyclen³⁾

Heinrich Nöth^{*)*}, Wolfgang Winterstein^{*)⁴⁾}, Wolfgang Kaim^{**)5)} und
 Hans Bock^{**)*}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^{*)},
 Meiserstr. 1, D-8000 München, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^{**)},
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eingegangen am 9. November 1978

B/N-Heterocyclen mit B_2N_3 -Fünfring-Gerüst enthalten 6 π -Elektronen, entstehen bei Umsetzung bifunktioneller Borverbindungen RBX_2 mit Monoalkylhydrazinen *bevorzugt* und sind nach NMR-Untersuchungen planar. Demgegenüber weisen Tetraaza-dibora-cyclohexan-Derivate $RB(NR-NR)_2BR$ mit 8 π_N -Elektronen eine „Twist“-Konformation auf. – Einelektronen-Oxidation der isomeren Fünfring- und Sechsring-B/N-Heterocyclen $R_2N-N(BR-NR-)_2$ und $RB(NR-NR)_2BR$ mit $AlCl_3$ in H_2CCl_2 führt jeweils zum dunkelblauen, bei Raumtemperatur stabilen Radikalkation $RB(NR-NR)_2BR^+$, das als vermutlich planares 7 π -Elektronensystem mit Benzol-Radikalanionen iso- π -elektronisch ist. Sein hochaufgelöstes und durch Simulation sowie ENDOR-Messungen zugeordnetes ESR-Spektrum zeigt als Sätze äquivalenter Kerne 4 N, 12 H und 2 B. Im Einklang mit MO-Argumenten konzentriert sich die Spindichte überwiegend an den N-Atomen, die B-Atome liegen in π -Knotenflächen, und die $NR-NR^+$ -Brücken sind eingeebnet.

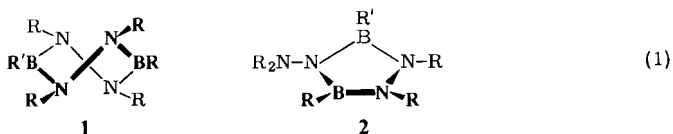
Contributions to the Chemistry of Boron, C¹⁾

Radical Ions, XXXI²⁾

NMR and ESR Spectroscopic Investigations on Five- and Six-membered B/N-Heterocycles³⁾

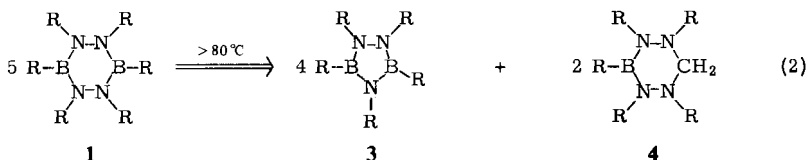
B/N-Heterocycles with a B_2N_3 ring skeleton contain 6 π electrons, form *preferentially* on reaction of bifunctional boron compounds RBX_2 with monoalkylhydrazines, and possess planar structures according to NMR spectroscopic investigations. In contrast, tetraazadiboracyclohexane derivatives $RB(NR-NR)_2BR$ with 8 π electrons exhibit a twist conformation. – One-electron oxidation of the isomeric five- and six-membered B/N-heterocycles $R_2N-N(BR-NR-)_2$ and $RB(NR-NR)_2BR$ using $AlCl_3$ in H_2CCl_2 yield each the dark-blue, thermodynamically favored radical cation $RB(NR-NR)_2BR^+$, which as a presumably planar 7 π -electron system is iso- π -electronic to benzene radical anions. Its high-resolution ESR spectrum has been assigned by simulation as well as ENDOR measurements, and shows as sets of equivalent nuclei 4 N, 12 H, and 2 B. In accord with MO arguments the spin density concentrates predominantly on the nitrogen atoms, while the boron atoms are located in π -nodal planes and the $NR-NR^+$ -bridges have been levelled.

Das $(4n + 2)\pi$ -Elektronenprinzip für Ring- π -Systeme läßt sich vorteilhaft auch auf B/N-Heterocyclen anwenden⁶⁾. Ein hübsches Beispiel bilden die beiden Isomeren Hexamethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan (**1**) und 4-Dimethylamino-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diboracyclopentan (**2**), welche bei Umsetzung von Boran-Derivaten RBX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NR}_2\text{SR}$) und Hydrazinen $\text{RNH}-\text{NHR}$ bzw. $\text{H}_2\text{N}-\text{NHR}$ entstehen⁷⁾.



Das $8\pi_{\text{N}}$ -Elektronensystem von **1** besitzt nach Röntgenstrukturbestimmung am Derivat mit $\text{R}' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁸⁾ im festen Zustand eine Twist-Konformation. Diese liegt nach photoelektronen(PE)-spektroskopischen Untersuchungen z. B. an $\text{B}_2\text{N}_4(\text{CH}_3)_6$ ⁶⁾ auch in der Gasphase vor. Demgegenüber ist das 6π -Elektronensystem der isomeren Fünfringe **2** erwartungsgemäß planar, wie sowohl die PES-Ionisationsmuster⁹⁾ als auch die nachfolgend vergleichend diskutierten NMR-Spektren¹⁰⁾ belegen¹¹⁾.

Bildungs- und Zersetzungsreaktionen^{4, 7)} legen unterschiedliche thermodynamische Stabilität nahe, z. B. zersetzen sich die Sechsringe **1** ab 80°C rasch zu den Heterocyclen **3, 4**.



Hingegen sind die Fünfringe **2** bis mindestens 160°C thermisch stabil. Die isomeren B/N-Heterocyclen **1, 2** sollten sich aufgrund ihrer niedrigen ersten Ionisierungsenergien von nur 6.83⁶⁾ bzw. 7.65 eV⁹⁾ mit AlCl_3 in H_2CCl_2 ¹²⁾ oxidieren lassen. Über die dabei ESR-spektroskopisch nachweisbaren Strukturänderungen^{3, 5)} — es entsteht jeweils das dunkelblaue Radikalkation $\text{RB}(\text{NR}-\text{NR})_2\text{B}^{\bullet+}$ — berichtet der zweite Teil der vorliegenden Arbeit.



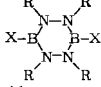

A) Vergleichende NMR-spektroskopische Untersuchungen

Nach PE-spektroskopischen Untersuchungen an 6π -Elektronen-Heterocyclen des Bors¹³⁾ besitzen 1,2,4-Triaza-3,5-diboracyclopentane in der Gasphase eine planare Ringstruktur⁶⁾. In Lösung kann letztere durch die nachfolgend diskutierten ^{11}B -, ^{14}N -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegt werden, welche durch die gemessenen chemischen Verschiebungen zugleich Informationen über die relativen Elektronendichten in den Molekül-Grundzuständen liefern.

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen korrelieren allgemein zufriedenstellend mit CNDO- π -Ladungsdichten q_{B}^{π} ¹⁰⁾: Dies gilt insbesondere für die planaren B_2N_3 -Fünfringe⁹⁾, aber auch für die Daten der Tetraazadiboracyclohexane **1**⁶⁾, welche trotz ihrer Twist-Konformation (1) planare NBN-Untereinheiten aufweisen. Werden in den Fünf- und Sechsring-Derivaten **1** und **2** mit jeweils *gleichem* Bor-Substituenten die ^{11}B -chemischen

Verschiebungen verglichen (Tab. 1), so zeigt sich, daß die B-Atome im B_2N_3 -System um 0.9 – 3.7 ppm besser abgeschirmt sind als im B_2N_4 -System, obwohl in letzterem das B:N-Verhältnis günstiger ist und daher formal mehr π_N -Elektronen angeboten werden sollten.

Tab. 1. ^{11}B -Chemische Verschiebungen¹⁰⁾ (in ppm bezogen auf $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$) von 1,2,4-Triaza-3,5-diboracyclopentanen, 1,3-Diaza-2-borolidinen, 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diboracyclohexanen und 1,3-Diaza-2-boracyclohexanen ($R = CH_3$)

X	 $\delta^{11}B$ $\Delta^a)$		 $\delta^{11}B$ $\Delta^a)$		 $\delta^{11}B$ $\Delta^a)$		 $\delta^{11}B$ $\Delta^a)$	
	$\delta^{11}B$	$\Delta^a)$	$\delta^{11}B$	$\Delta^a)$	$\delta^{11}B$	$\Delta^a)$	$\delta^{11}B$	$\Delta^a)$
CH_3	31.3	0	32.4	0	32.2	0	29.2	0
C_6H_5	30.5	0.8	32.2	0.2	32.4	-0.2	29.5	-0.3
$(CH_3)_2N$	28.7	2.6	26.5	5.9	28.7	3.5	25.1	4.1
CH_3O	26.1	5.2	24.1	8.3	25.8	6.4	—	—
CH_3S	30.8	0.5	31.2	1.2	34.5	-2.3	—	—
H	26.1	5.2	28.2	4.1	—	—	26.0	3.2
Cl	26.3	5.0	26.7	5.7	27.3	4.9	25.1	4.1
Br	24.9	6.4	26.0	6.4	26.1	6.1	24.8	4.4

^{a)} $\Delta = \delta^{11}B$ (CH_3B -Verbindung) – $\delta^{11}B$ (XB-Verbindung). δ -Skala: positives Vorzeichen für Signale feldab vom Standard.

Die π -Elektronendichte an den B-Atomen der Triazadiboracyclopentan-Derivate ist nach den chemischen Verschiebungen $\delta^{11}B$ sogar größer als in den 1,3,2-Diaza-borolidinen (Tab. 1); Ausnahmen finden sich nur für starke π -Donorsubstituenten wie $N(CH_3)_2$ und OCH_3 . Dies kann als Hinweis darauf betrachtet werden, daß es für das 6π -Elektronen-System des B_2N_3 -Ringes keiner Hilfe durch exocyclische Substituenten bedarf, um eine befriedigende elektronische Absättigung des Bors zu erreichen. Für die B_2N_4 -Sechsringe wurde bereits gezeigt¹⁰⁾, daß ihre $\delta^{11}B$ -Werte gut mit einer Twist-Konformation vereinbar sind.

Die ^{14}N -NMR-chemischen Verschiebungen stützen die vorstehenden Folgerungen für die permethylierten Verbindungen: Die jeweils eingeebneten Hydrazin-N-Atome sind im B_2N_3 -System stärker entschirmt ($\delta^{14}N = -265$ ppm relativ zu gesättigter $NaNO_3$ -Lösung) als im B_2N_4 -Derivat ($\delta^{14}N = -280$ ppm). Übereinstimmend sagen CNDO/S-Rechnungen für die Hydrazin-N-Atome im B_2N_4 -System eine höhere π -Ladungsdichte voraus⁶⁾.

Die 1H -NMR-Resonanzen der $CH_3-N-N-CH_3$ -Gruppen spiegeln den aus den ^{11}B -NMR-Spektren ablesbaren Trend ebenfalls wider. Selbst bei tiefen Temperaturen wird für beide Verbindungsreihen nur ein einziges 1H -NMR-Signal beobachtet (Tab. 2).

Bezogen auf die jeweils permethylierten Derivate führen B-Substituenten wie Cl, Br, SCH_3 mit $-I$ -Effekt und/oder mit paramagnetischem Effekt zu einer Entschirmung, π -Donatoren wie $N(CH_3)_2$, OCH_3 hingegen zu verstärkter Abschirmung. Die Annahme einer planaren B_2N_3 -Ringstruktur¹¹⁾ auch in Lösung und damit einer optimalen π -Delokalisierung stützt sich vor allem darauf, daß sich die 1H -Resonanzen der Methylhydrazino-Gruppen im B_2N_3 -System mit den einzelnen B-Substituenten stärker ändern

als im B_2N_4 -System (Tab. 2). Da $(CH_3)_2N$ -Substituenten am Bor bei beiden Systemen zu identischer Abschirmung $\delta^{11}B$ führen (Tab. 1), ist möglicherweise im Dimethylamino-Derivat 2 der B_2N_3 -Fünfring nicht völlig planar. Dasselbe könnte beim Methoxy-Derivat der Fall sein, für das die Differenz $\Delta = \delta^1H(B_2N_3\text{-System}) - \delta^1H(B_2N_4\text{-System})$ ebenfalls wesentlich kleiner ausfällt als für Substituenten mit nur schwacher π -Donatorwirkung (Tab. 2: $\Delta \approx 0.25 \pm 0.05$). Die entgegengesetzte Abweichung bei den *B*-Phenyl-Derivaten ist vermutlich auf eine verschiedenartige Orientierung der H_3CN -Protonen zu den Phenylgruppen und deren Anisotropieeffekt zurückzuführen: In beiden Fällen beobachtet man erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung des betreffenden 1H -Kernresonanzsignals. Diese sollte für den Fünfring stärker ausfallen, da aus geometrischen Gründen die Protonen der CH_3NNCH_3 -Gruppe weniger stark in den Außenkegel des Magnetfeldes der Phenylgruppen gelangen als im B_2N_4 -Sechsring.

Tab. 2. 1H -Chemische Verschiebungen der Hydrazinomethylgruppen von 1,2,4-Triaza-3,5-diboracyclopentanen und 1,2,4,5-Tetraaza-2,6-diboracyclohexanen (in CH_2Cl_2 -Lösung)

X			$\Delta^a)$
	$^1H(CH_3N)$	$^1H(CH_3N)$	
CH_3	3.00	2.72	0.28
C_6H_5	3.32	2.82	0.50
$(CH_3)_2N$	2.73	2.66	0.07
CH_3O	2.77	2.67	0.10
CH_3S	3.08	2.88	0.20
Cl	3.08	2.88	0.20
Br	3.17	2.92	0.25

^{a)} $\Delta = \delta^1H(B_2N_3\text{-System}) - \delta^1H(B_2N_4\text{-System})$.

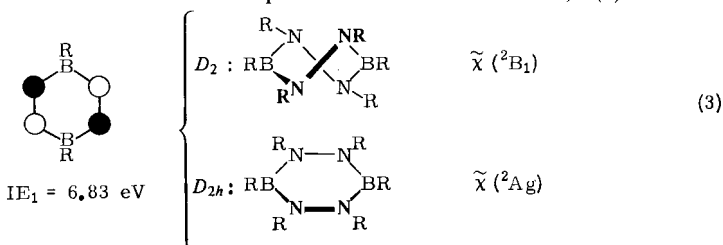
Die ^{13}C -Resonanzen des permethylierten B_2N_3 -Systems stehen gleichfalls im Einklang mit einer planaren Ringstruktur: Das breite ^{13}C -NMR-Signal der CH_3B -Gruppen findet sich bei -6.5 ppm (relativ zu TMS), die Signale der H_3CN - und der H_3CNNCH_3 -Gruppen bei 29.3 sowie 30.83 ppm. Die C-Atome der letzteren sind wie die bereits diskutierten zugehörigen H-Atome (Tab. 2) stärker entschirmt als in den B_2N_4 -Derivaten: Für das *B,B'*-Diphenylderivat $C_6H_5B(NCH_3NCH_3)_2BC_6H_5$ liegt das ^{13}C -Signal der H_3CNNCH_3 -Gruppen bei 36.0 ppm. Die ^{13}C -Resonanzen der Phenylgruppe (BC: 138.1, *o*-C 134.2, *m*-C 127.5, *p*-C 128.8 ppm) gleichen denen des *B,B',B''*-Triphenylborazins (138.0, 133.3, 127.6, 129.6 ppm)¹⁴⁾.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Festkörper- und Gasphasen-Strukturen der B_2N_4 -Sechsringe 1 und der B_2N_3 -Fünfringe 2 werden auch für Lösungen bestätigt. Die chemischen Verschiebungen liefern zusätzlich Anhaltspunkte für die Elektronenverteilung im Grundzustand der Neutalmoleküle. So nehmen die $\delta^{11}B$ -Werte in der Reihenfolge Diazaboracyclohexane \ll Triazadiboracyclopentane $<$ Diazaboracyclopentane \approx Tetraazadiboracyclohexane zu (Tab. 1). Der Unterschied zwischen den gesättigten Sechs- und Fünfringen mit $RB(NR)_2$ -Gruppierung-

gen kann auf verringerte π_B/n_N -Wechselwirkung in der schmetterlingsartig abgelenkten Fünfring-Struktur zurückgeführt werden, welche die σ -Akzeptoreigenschaft der NR_2 -Gruppen gegenüber der π -Rückbindung begünstigt¹⁰⁾. Das dazwischenliegende Triazadi-boracyclopentan-System gleicht durch cyclische Delokalisierung das verringerte Verhältnis B:N = 1.5 aus. Die geringste Elektronendichte am B-Zentrum und daher die höchste Elektronendichte in den Dimethylhydrazin-Brücken weist das Tetraazadi-boracyclohexan-System auf, das daher besonders geeignet sein sollte³⁾, bei Einelektronen-Oxidation ein stabiles Radikalkation zu bilden.

B) Einelektronen-Oxidation in Lösung und Diskussion der ESR-Spektren

Die Ionisation von Tetraaza-dibora-cyclohexan **1** ist PE-spektroskopisch untersucht⁵⁾ worden; danach läßt sich der ungewöhnlich niedrig liegende Radikalkation-Grundzustand mit der antibindenden N-Elektronenpaarkombination beschreiben, s. (3).



Auf eine Ladungsdelokalisierung über alle 4 Stickstoffe im Radikalkation-Grundzustand weist auch die große Aufspaltung $\Delta IE_{1,4} = 10.15 \text{ eV} - 6.83 \text{ eV} = 3.22 \text{ eV}$ der 4 N-Ionisierungsenergien hin^{6, 13)}, welche im zugehörigen MO-Modell starken n_N/n_N -Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren n_N entspricht. Während für den Grundzustand des an den Bor-Atomen R_2N -substituierten Neutramoleküls (5) röntgenographisch eine D_2 -Konformation (3) bestimmt wurde⁸⁾, aus der sich als Torsionswinkel zwischen benachbarten N-Elektronenpaaren 70° abschätzen läßt, sollte der Ring im Radikalkation bei optimalem Ladungsausgleich bevorzugt planar (D_{2h}) sein (3). Die erforderliche Strukturänderung läßt sich bei „vertikaler“, d. h. für Molekülverformung zu rasch erfolgender Ionisation in der Gasphase nicht beobachten, wohl aber bei Redoxreaktion in Lösung, die „adiabatisch“ zur energetischen Vorzugskonformation D_{2h} des Oxidationsprodukts führt.

Dank ihrer niedrigen ersten Ionisierungsenergien von 6.83 und 7.65 eV lassen sich die beiden Isomeren **1** und **2** mit $AlCl_3$ in H_2CCl_2 ^{3, 12)} zu dunkelblauen beständigen Radikalkationen oxidieren, welche nach ihren ESR-Spektren (Abb. 1, A oder C) identisch sind.

Das temperaturabhängige ESR-Spektrum (Abb. 1, A und C) der identischen Radikalkationen 1^{\oplus} und 2^{\oplus} weist eine große Anzahl von Linien auf. Das komplizierte Aufspaltungsmuster wird hervorgerufen durch 4 äquivalente Stickstoffatome ($I_{4N} = 1$), 12 äquivalente Protonen ($I_{1H} = 1/2$) und durch die beiden Borkerne. Bor kommt in der Natur als Isotopengemisch vor: Das Isotop ^{10}B besitzt eine Häufigkeit von 19.78% und den Kernspin $I = 3$, das Isotop ^{11}B (80.22%) einen Kernspin von $I = 3/2$. Zwei chemisch äquivalente Boratome haben somit drei verschiedene Isotopenkombinationen zur Folge; überdies besitzen die Isotope verschiedene Kopplungskonstanten. Zur Spektreninterpretation wird angenommen, daß sich diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten

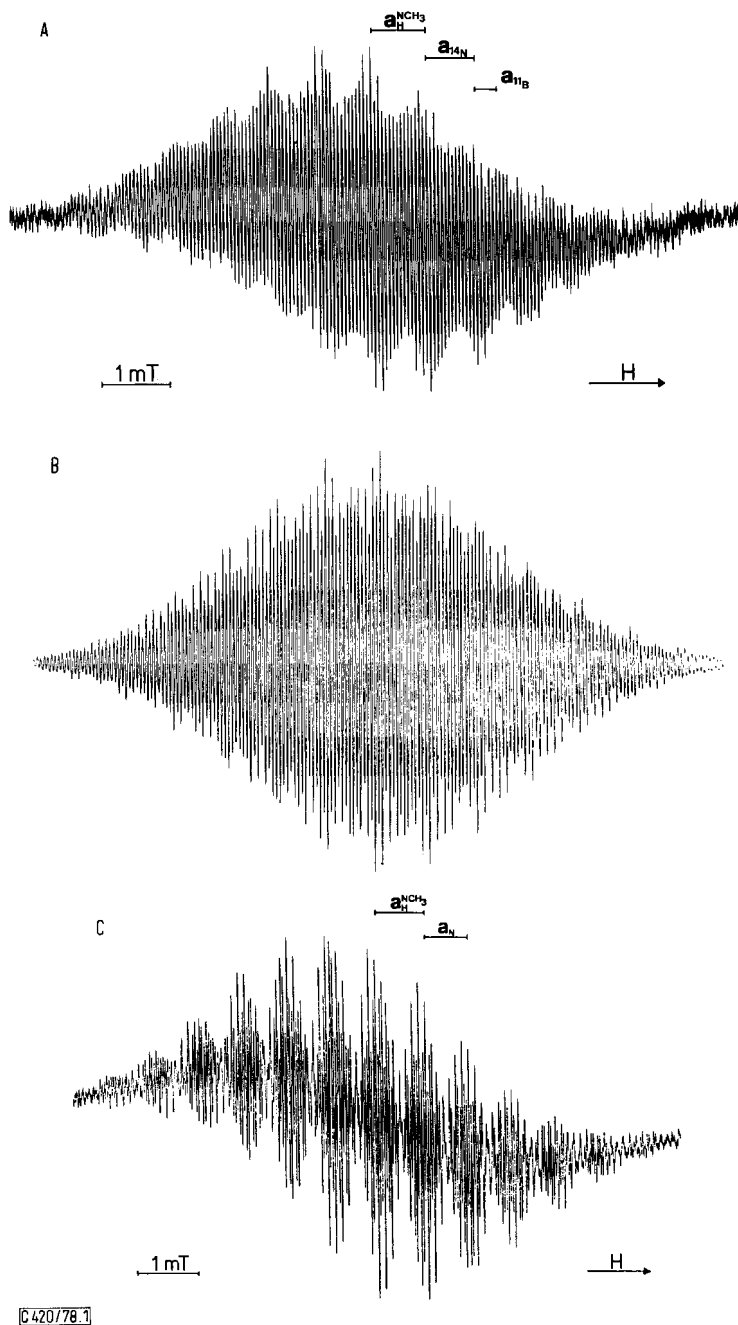


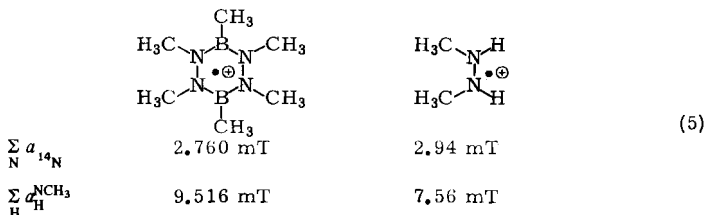
Abb. 1. Hochaufgelöstes ESR-Spektrum des Radikalkations von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan ($1^{\bullet\oplus}$) bei 300 K (A) mit Simulation (B) sowie bei 225 K (C)

zueinander verhalten wie die magnetischen Kernmomente der einzelnen Isotope $\mu(^{10}\text{B}) = +1.8007$, $\mu(^{11}\text{B}) = +2.6885$ (in Einheiten des Kernmagnetons). Die Analyse des ESR-Spektrums (Abb. 1) ergibt zunächst Aufschluß über die Stickstoff- und Wasserstoff-Kopplungskonstanten. Die getroffenen Zuordnungen ($a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3} > a_{\text{N}}$ und $a_{\text{H}}^{\text{BCH}_3} = 0$) konnten durch ENDOR-Untersuchungen¹⁵⁾ bestätigt werden, bei denen nur ein einziges Signal einer Wasserstoff-Kopplungskonstante von etwa 0.80 mT beobachtet wurde. Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums (Abb. 1, A und C) kommt durch geringfügige Variation der Kopplungskonstanten, aber auch durch Verbreiterung der äußeren Bor-Signale bei tiefer Temperatur zustande. Aus diesem Grunde konnte nur das 300 K-Spektrum (Abb. 1, A) zur Simulation herangezogen werden. Unglücklicherweise zeigt dieses ESR-Spektrum wegen zufälliger Entartung nur äquidistante Linien mit wenig charakteristischer Intensitätsvariation. Die Optimierung der Computer-Simulation (Abb. 1, B) mußte daher grob anhand der Gesamtausdehnung des experimentellen Spektrums erfolgen, und die so ermittelte Kopplungskonstante $a_{\text{H}} = 0.32$ mT ist mit einer Unsicherheit von etwa ± 0.05 mT behaftet.

Die ESR-Kopplungskonstanten des Hexamethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan-Radikalkations ($1^{\bullet\oplus}$)

$$a_{\text{N}} = 0.690 \text{ mT} \quad a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3} = 0.793 \text{ mT} \quad a_{\text{H}} = 0.32 \text{ mT} \quad (4)$$

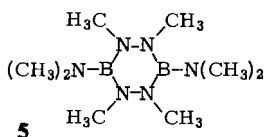
lassen sich wie folgt diskutieren: Ein Vergleich mit den Kopplungskonstanten-Summen des Dimethylhydrazin-Radikalkations¹⁶⁾ (s. (5)) zeigt, daß sich die Spindichte über-



wiegend in den Dimethylhydrazin-Brücken befindet. Die Spinpopulation an den Bor-Zentren ist demgegenüber klein; so ergibt Dividieren von $2a_{\text{H}}(4)$ durch die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\text{H}}^{\text{iso}} = 72.0 \text{ mT}^{17)}$ für die effektive (s-)Spindichte am Kernort nach (6) nur einen geringen Beitrag, der mit dem MO-Postulat einer π -Knoten-ebene im obersten, einfach besetzten π -Orbital (3) in Einklang ist.

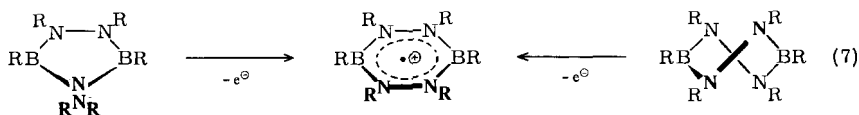
$$\rho_{\text{B}} = \frac{2a_{\text{H}}}{A_{\text{H}}^{\text{iso}}} = \frac{0.64 \text{ mT}}{72.0 \text{ mT}} = 0.0089 \quad (6)$$

In die Untersuchungen wurde als weiteres Derivat 3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan (**5**) einbezogen, welches eine erste Ionisierungsenergie von 7.09 eV besitzt⁵⁾ und daher bei der Oxidation mit AlCl_3 in H_2CCl_2 erwartungsgemäß ebenfalls ein blaues Radikalkation $5^{\bullet\oplus}$ liefert. Seine ESR-Kopplungskonstanten stimmen mit $a_{\text{N}} = 0.67 \text{ mT}$ und $a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3} = 0.82 \text{ mT}$ nahezu überein mit denen des 3,6-dimethylsubstituierten Derivats $1^{\bullet\oplus}$; die ^{11}B -Kopplung beträgt wieder-



um etwa 0.3 mT (4). Kopplungskonstanten der 3,6-Dimethylamino-Substituenten werden in Übereinstimmung mit den ESR-Befunden für $1^{\bullet\oplus}$ nicht beobachtet: In beiden Fällen wird die Spindichte am Bor nicht in die Substituenten weitergegeben.

Allgemein ergeben Berechnungen – z. B. solche nach dem INDO open shell-Verfahren^{3,18)} für den Grundkörper $N_2H_4^{\bullet\oplus}$ – daß Radikalkationen von Hydrazin-Derivaten immer dann bevorzugt planare Struktur aufweisen, wenn diese sterisch nicht behindert wird. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß sich auch die „twist“-Konformation des Tetraaza-dibora-cyclohexan-Gerüsts während der Oxidation eibebnet. Dies erscheint plausibel, denn die dunkelblauen Oxidationsprodukte wie $1^{\bullet\oplus}$ oder $5^{\bullet\oplus}$ sind als cyclische π -Elektronen-Systeme mit den Benzol-Radikalanionen iso- π -elektronisch; die niedrige D_{2h} -Gerüstsymmetrie hebt die Entartung auf. In diesem Zusammenhang sei auch auf die spontane Isomerisierung des R_2N -substituierten B_2N_3 -Fünfringes bei Elektronenentnahme hingewiesen, Gl. (7).



Da allgemein Bor-Fünfringe mit $6\pi_N$ -Elektronen im Vergleich zu Sechsringen mit $8\pi_N$ -Elektronen bevorzugt sind (2)⁷⁾, muß das Radikalkation $R_6B_2N_4^{\bullet\oplus}$ energetisch begünstigt sein. Hierfür spricht auch die Beständigkeit der blauen Lösungen bei 300 K (Abb. 1, A).

Die analytische Verfolgbarkeit anhand der blauen Farbe und die Beständigkeit der 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diboracyclohexan-Radikalkationen lassen Isolierungsversuche aussichtsreich erscheinen: Interessant wären insbesondere die Strukturdaten des Radikalkations, da deren Vergleich mit denjenigen des Neutramoleküls die Veränderungen bei der Oxidation sichtbar machen würden²⁰⁾.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Freistaat Bayern* und dem *Land Hessen* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften⁷⁾ gewonnen und wie folgt analytisch charakterisiert:

1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan (**1**, $R = R' = CH_3$)⁷⁾: Sdp. 80°C/15 mbar. – 1H -NMR: $\delta = 0.11$ (6H), 2.72 (12H).

$C_6H_{18}B_2N_4$ (167.9) Ber. C 42.93 H 10.81

1 Gef. C 42.61 H 10.33

2 Gef. C 42.05 H 10.59

4-Dimethylamino-1,2,3,5-tetramethyl-1,2,4-triaza-3,5-diboracyclopentan (**2**, $R = R' = CH_3$)⁷⁾: Sdp. 74°C/15 mbar. – 1H -NMR: $\delta = 0.48$ (6H), 2.66 (6H), 3.01 (6H).

3,6-Bis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diboracyclohexan (**5**)⁷⁾: Schmp. 84–86°C. – 1H -NMR: $\delta = 2.53$ (12H), 2.66 (12H).

$C_8H_{24}B_2N_4$ (225.9) Ber. C 42.53 H 10.71 Gef. C 42.84 H 10.75

^{11}B -, ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Untersuchungen wurden mit den Spektrometern Varian A 60- und HA-100 sowie Bruker WP 200 an ca. 50proz. Lösungen in CH_2Cl_2 bzw. $CDCl_3$ vorgenommen. TMS diente als interner Standard, $BF_3 \cdot OR_2$ und eine gesättigte wäßrige $NaNO_3$ -Lösung als

externe Standards. Positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung zeigt Signallagen feldab vom Standard an.

Radikalkationen der Verbindungen **1**, **2** und **5** konnten nach folgendem Verfahren erzeugt werden: In die ESR-Küvette (Duran-Glasröhrchen mit Innendurchmesser 2 mm) wird unter Stickstoff etwa 1 mg Substanz eingebracht und nach Eintauchen in ein Kältebad (-80°C) 0.1 ml sauerstoff-freies, vorgereinigtes und über AlCl_3 trocken gehaltenes Methylenchlorid (Uvasol) zuge tropft. Gegebenenfalls werden noch etwa 5 mg AlCl_3 zugegeben und die Meßzelle vom Kältebad direkt in den vorgekühlten ESR-Meßbereich gebracht.

ESR-Spektren wurden von einem Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257 registriert (Meßfrequenz 9.5 GHz, Magnetfeldstärke 330 mT, Feldmodulation 100 KHz). Zur Eichung diente $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{NO}^{\bullet}$ ($2a_N = 2.618$ mT).

ESR-Spektrensimulation konnte mit dem Programm ESPLIT erreicht werden, welches unter Verwendung von Teilen eines Optimierungsprogrammes ESOP – freundlicherweise überlassen von A. v. Zelewsky und C. Daul, Universität Fribourg/Schweiz – erstellt worden ist. Das Programm wurde wegen der auftretenden ungewöhnlichen Hyperfeinaufspaltungen^{5,19)} mit folgender Kapazität ausgestattet: 10000 theoretische Linien, 100 äquivalente Kerne, 8 verschiedene Kerngruppen, Isotopenkombinationen. Die Berechnungen erfolgten auf der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt, die graphischen Simulationen wurden auf einem Calcomp-Plotter 763 gezeichnet.

Literatur

- ¹⁾ XCIX. Mitteil.: H. Nöth und N. S. Sze, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1313 (1978).
- ²⁾ XXX. Mitteil.: H. Bock, W. Kaim, M. Kiva und R. West, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- ³⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, Angew. Chem. **90**, 308 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978).
- ⁴⁾ Dissertation W. Winterstein, Univ. München 1976.
- ⁵⁾ Dissertation W. Kaim, Univ. Frankfurt 1977.
- ⁶⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 476 (1974).
- ⁷⁾ D. Nölle und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 469 (1978). Vgl. auch Dissertation D. Nölle, Univ. München 1975, sowie Lit.⁴⁾.
- ⁸⁾ J. C. Huffman, H. Fußstetter und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 289 (1976).
- ⁹⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975); vgl. auch J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **71**, 165 (1974).
- ¹⁰⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 14 (Editors P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld), Springer Verlag, Heidelberg 1978; vgl. hierzu auch Lit.⁴⁾ sowie D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).
- ¹¹⁾ Eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse von $\text{B}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_5$ ergibt ebenfalls einen planaren B_2N_3 -Ring; vgl. Dissertation H. Fußstetter, Univ. München 1977.
- ¹²⁾ Vgl. z. B. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern, Angew. Chem. **88**, 765 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 669 (1976); H. Bock, W. Kaim und J. W. Conolly, Angew. Chem. **88**, 766 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 700 (1976); H. Bock und W. Kaim, Tetrahedron Lett. **1977**, 2343; H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, J. Organomet. Chem. **135**, C 14 (1977), oder Lit.³⁾.
- ¹³⁾ Vgl. hierzu die Zusammenfassung von H. Bock in Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 8/22, Teil 4, S. 170f., Springer, Berlin-Heidelberg 1975.
- ¹⁴⁾ J. Odom, R. Goetze, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., im Druck.
- ¹⁵⁾ Die Messungen wurden gemeinsam mit Prof. Dr. F. Gerson und Dr. Ch. Wydler an der Universität Basel durchgeführt.
- ¹⁶⁾ P. Smith, R. D. Stevens und R. A. Kaba, J. Phys. Chem. **75**, 2048 (1971).
- ¹⁷⁾ P. B. Ayscough, Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen, London 1967.
- ¹⁸⁾ H. Bock, W. Kaim, H. Nöth und A. Semkow, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- ¹⁹⁾ Vgl. z. B. H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. **111**, 3573 (1978), oder J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- ²⁰⁾ Vgl. z. B. S. F. Nelsen, W. C. Hollinsed, C. R. Kessel und J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7876 (1978).