

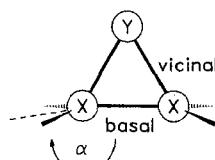
## HIGHLIGHTS

### Borhaltige Dreiringverbindungen

Von Hansjörg Grützmacher\*

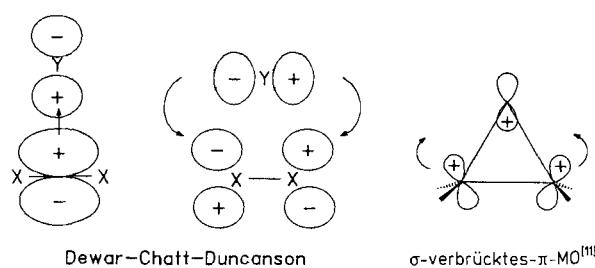
Neben den bereits länger bekannten Cyclopropanen konnte in den letzten Jahren auch die Reihe der homologen Cyclopropane nahezu vollständig dargestellt werden. Von diesen Verbindungen der allgemeinen Formel  $X_3$  ( $X = CR_2, SiR_2, GeR_2, SnR_2$ ) wurden auch einige Derivate, die sich durch Ersatz eines Ringbausteins X durch einen anderen Y (Y beispielsweise  $CR_2, SiR_2, NR, O, S, Se, Te$ ) ableiten, strukturell charakterisiert<sup>[1–6]</sup>.

Dabei wurden Gemeinsamkeiten der Molekülstrukturen festgestellt, die sich zusammenfassen lassen: Wird ein Ringbaustein X in einem  $X_3$ -Dreiring durch ein Heteroatom oder eine Gruppe Y höherer Elektronegativität ersetzt, so verkürzt sich die basale X-X-Bindung. Innerhalb einer Serie  $X_2Y$  nimmt diese Verkürzung mit zunehmender Elektronegativität des Ringbausteins Y zu. Gleichzeitig wird der Winkel  $\alpha$  aufgeweitet, der ein Maß für die Planarisierung an den basalen Atomen ist (Schema 1).



Schema 1.

Die ungewöhnlichen Moleküleigenschaften von Dreiringen haben zu zahlreichen quantenchemischen Untersuchungen angeregt. In Anlehnung an das für Übergangsmetall-Olefin-Komplexe entwickelte Dewar-Chatt-Duncanson-Modell kann die Bindung in Heterocyclopropanen durch einen  $\pi$ -Komplex aus X=X-Einheit und dem Ringbaustein Y vereinfacht beschrieben werden (Schema 2)<sup>[7]</sup>. Die beobachtete

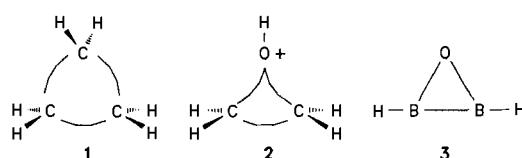


Schema 2.

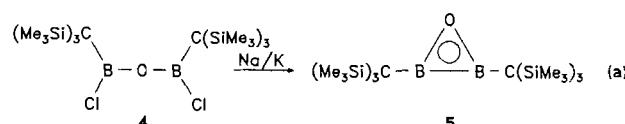
Verkürzung der basalen X-X-Bindung mit zunehmender Elektronegativität von Y ist danach als eine Folge verminderter Rückbindung aus einem besetzten p(Y)-Orbital in das  $\pi^*$ -Orbital der X=X-Einheit aufzufassen. Alternativ können die Molekülstrukturen von Dreiringen durch eine hohe Gewichtung des „ $\sigma$ -verbrückten- $\pi$ -Orbitals“ in den bindenden

Molekülorbitalen erklärt werden<sup>[11]</sup>. Diese „Molekül-orbital-Sprache“ haben Cremer und Kraka für dreigliedrige Ringe in eine „Elektronendichte-Sprache“ übersetzt<sup>[8]</sup>. In qualitativer Übereinstimmung mit dem  $\pi$ -Komplex-Modell wird auch bei dieser Betrachtung eine Deformation der  $\sigma$ -Elektronendichte gefunden. Die resultierende Elektronendichte erinnert an die einer  $\pi$ -Bindung und ist in der Ebene der Dreiringe delokalisiert (Oberflächen-Delokalisierung). Der Weg der maximalen (Valenz)Elektronendichte (MED) stimmt allerdings nicht mit den Kern-Kern-Verbindungsachsen Y-X und X-X überein, sondern nimmt einen gekrümmten Verlauf.

Dabei kann zwischen Fällen mit nach außen (konvex) und nach innen (konkav) gebogenen Bindungen unterschieden werden. Cyclopropan **1** ist ein Beispiel für den ersten, protoniertes Oxiran **2** ein Beispiel für den zweiten Fall<sup>[8a]</sup>. Daher ist ein kurzer Kern-Kern-Abstand in der X-X-Einheit nicht unbedingt auf einen besonders hohen  $\pi$ -Charakter in dieser Bindung, sondern auf eine starke Krümmung zurückzuführen. Tatsächlich stimmt die berechnete Länge der gekrümmten C-C- und Si-Si-Bindung in der Serie der Heterocyclopropane gut mit denen der entsprechenden Einfachbindungen überein<sup>[11]</sup>. In beiden „Sprachen“ ist es möglich, einfache Regeln aufzustellen, die es unter anderem gestatten, die Geometrien von Heterocyclopropanen sowie Substituenteneffekte vorherzusagen<sup>[8b, 10]</sup>.



Nach Rechnungen von Allen et al. weist die Stammverbindung der Oxadiborirane  $(HB)_2O$  **3** eine bemerkenswerte Geometrie auf<sup>[11]</sup>. Die berechnete B-B-Bindungslänge in **3** beträgt nur 1.594 Å und die H-B-B-H-Gruppierung ist nahezu linear ( $\alpha = 173.9^\circ$ ). Paetzold et al. ist es nun gelungen, auf erdenklich einfachem Weg ein erstes alkylsubstituiertes Oxadiboriran **5** zu synthetisieren [Gl. (a)]<sup>[12]</sup>.

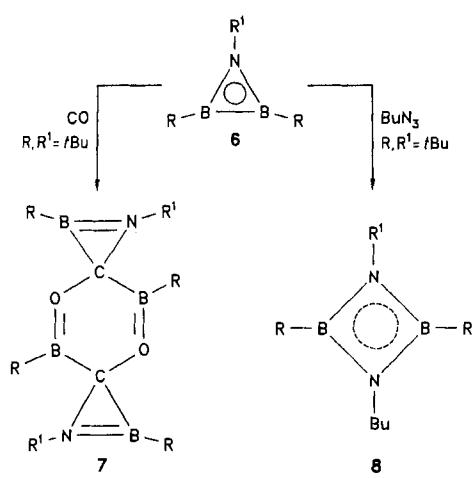


Sie gingen dabei von einem chlorsubstituierten Diboryloxid **4** aus, das mit Natrium/Kalium-Legierung reduktiv zu **5** gekuppelt wurde. Zuvor war es Nöth et al. und gleichfalls Paetzold et al. gelungen, Azadiborirane **6** herzustellen<sup>[13]</sup>, die jedoch entweder an den Boratomen Aminogruppen (Isopropylamino; 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) tragen, die starke Wechselwirkungen mit den elektronisch ungesättigten

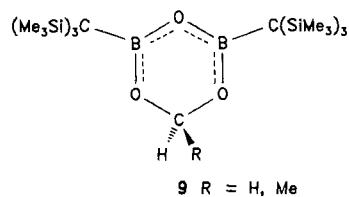
[\*] Priv.-Doz. H. Grützmacher

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

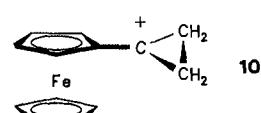
Boratomen eingehen, oder aber einer exakten Strukturuntersuchung nicht zugänglich waren. Auch in **5** ist das Sauerstoffatom bezüglich der kristallographischen  $C_2$ -Achse fehlgeordnet, dennoch kann die Ringgeometrie hinreichend genau ermittelt werden. In guter Übereinstimmung mit den Rechnungen wird eine sehr kurze B-B-Bindung ( $1.60 \text{ \AA}$ ) und ein nahezu lineares C-B-B-Gerüst ( $177.7^\circ$ ) gefunden. Weniger gut werden die B-O-Abstände reproduziert (gef. B-O  $1.55$ ,  $1.52 \text{ \AA}$ ; ber. B-O  $1.409 \text{ \AA}$ ). Die Verpackung des B-O-B-Dreirings in die sehr sperrige lipophile Ligandenhülle der  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ (, Trisyli“)-Substituenten verwandelt ihn allerdings in einen „chemischen Backstein“: Im Unterschied zum bemerkenswert reaktiven Azadiboriran **6**,  $\text{R} = \text{R}' = t\text{Bu}$ , reagiert **5** nicht mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO, Aziden,  $\text{BH}_3$ , Phosphanen oder Alkinen. Die Umsetzung von **6**,  $\text{R} = \text{R}' = t\text{Bu}$ , mit CO führt zu dem tricyclischen Produkt **7**, dessen Struktur mit zwei B-N-C-Dreiringen durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist<sup>[14]</sup>. Mit Aziden lässt sich der Azadiboriran-Ring



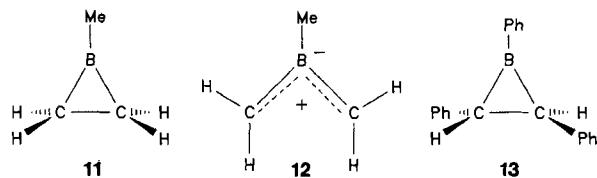
zum Diazadiboretidin **8** erweitern. Lediglich Reaktionen von **5** mit Ameisen- oder Essigsäure zu **9** ( $\text{R}^2 = \text{H}$  bzw. Me) wurden beobachtet.



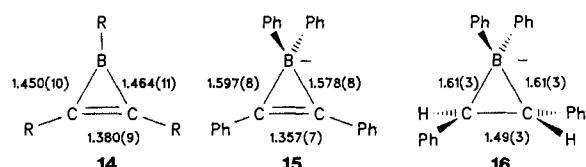
Aufgrund der Isolobal-Analogie  $\text{B} \leftrightarrow \text{C}^+$  sind Borirane mit Cyclopropylkationen verwandt. Letztere isomerisieren in der Regel exotherm ( $\Delta G = -38 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zu Allylkationen. Eine Ausnahme ist das jüngst hergestellte Cyclopropylkation **10**, das, stabilisiert durch einen Ferrocenyl-Rest, in Lösung bei  $-60^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht werden kann<sup>[15]</sup>. Methylboriran **11** ist dagegen  $27.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als sein Isomeres **12**<sup>[16]</sup>. Hinweise auf 1,2,3-Triphenyl-



boriran **13** und dessen thermische Stabilität ( $> 150^\circ\text{C}$ ) konnten kürzlich Denmark et al. erbringen<sup>[17]</sup>.

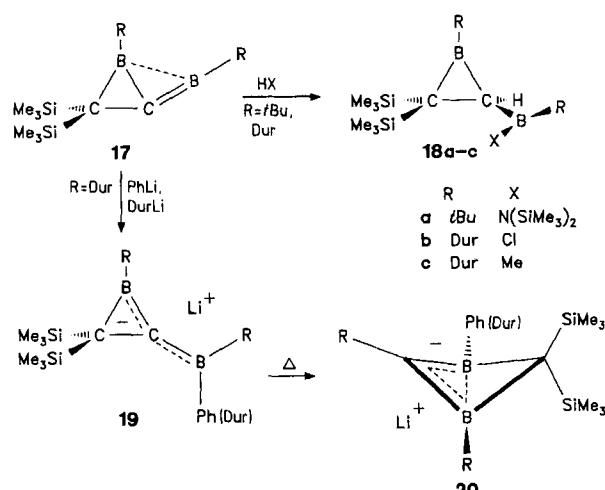


Nach der Synthese und vollständigen Charakterisierung der borhaltigen Dreiringverbindungen **14**, **15** und **16** (Schema 3)<sup>[18, 19]</sup>, gelang Berndt et al. nun die Darstellung der ersten Borirane **18a–c** aus den Borandiyboriranen **17a, b** (Schema 4); die Molekülstrukturen von **18a** und **18c** konnten durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden<sup>[20]</sup>.



Schema 3. Die  $\text{C}_2\text{B}$ -Ringverbindungen **14**–**16** mit Angabe der experimentell bestimmten B-C-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].  $\text{R} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl.

Die neuen Dreiringe **18a–c** ergänzen die Familie der Heterocyclopropane um ein fehlendes Mitglied, in dem ein deutlich elektropositiverer Ringbaustein  $\text{Y} = \text{BR}$  einen elektonegativeren  $\text{X} = \text{CR}_2$  ersetzt. Außerdem ist eine  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe als starker  $\pi$ -Acceptor an ein Ringkohlenstoffatom geknüpft. Die experimentell bestimmte Struktur mit stark gedehnter basaler C-C-Bindung ( $1.636 \text{ \AA}$ ) ist mit den theoretischen Ergebnissen im Einklang. Thermisch ( $60^\circ\text{C}$ , 46 h) lagert sich

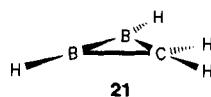


Schema 4. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

**18a** in ein *C*-Borylaminomethylenboran, das Boriran **18c** bei höherer Temperatur ( $120^\circ\text{C}$ , 4 h) in ein 1,2,3,4-Tetrahydro-1,3-diboranaphthalin um. Die Autoren erklären diese Befunde durch Bruch einer Ringbindung (basale C-C-Bindung oder C-B-Bindung mit gegenüberliegendem  $\text{R}_2\text{B}$ -Substituenten), aber in beiden Fällen werden Umlagerungen diskutiert, die genügend Raum für Spekulationen lassen.

Schließlich berichten Berndt et al. über den ersten sicheren Nachweis eines negativ geladenen homoaromatischen Systems **20**, das sie durch Thermolyse des Additionsproduktes **19** von Aryllithium-Verbindungen an das Boranidylboriran **17b** erhielten (Schema 4)<sup>[21]</sup>. Daß in dieser Verbindung tatsächlich das cyclisch delokalisierte  $\pi$ -Bindungssystem einer homoaromatischen Verbindung mit  $2\pi$ -Elektronen vorliegt, wird NMR-spektroskopisch bewiesen. Verglichen mit **19** wird das dreifach koordinierte Kohlenstoffatom in **20** um ca.  $\Delta\delta = 60$  zu tieferem Feld verschoben (**20**:  $\delta = 162.9$ ; **19**:  $\delta = 106.0/110.6$ ). Die Molekülstruktur im Kristall wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Der  $C_2B_2$ -Ring ist um die B-B-Achse um ca.  $33^\circ$  gefaltet, der transanulare B-B-Abstand liegt mit  $1.792 \text{ \AA}$  im Bereich bindender B-B-Wechselwirkungen. Durch dynamische NMR-Spektroskopie läßt sich die Energiebarriere  $\Delta G^*$  (176 K) für die Ringinversion zu ca.  $7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  abschätzen. Die experimentellen Ergebnisse werden durch ab-initio-Rechnungen untermauert [Faltwinkel  $34^\circ$ , B-B-Abstand  $1.859 \text{ \AA}$ ,  $\Delta E(\text{Ring, gefaltet}) - \Delta E(\text{Ring, planar}) = -7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 169$  (IGLO)]. Die im Vergleich zum Homocyclopropenium-Ion etwas kleiner berechnete Bindungsordnung der 1,3-Wechselwirkung (0.40 vs. 0.23) kann auf die geringere Elektronegativität des Boratoms im Vergleich zum Kohlenstoffatom zurückgeführt werden.

Die Molekülchemie lebt – gemeinsam mit den Autoren freuen wir uns über die neuen borhaltigen Dreiringe und erwarten gespannt weitere. Insbesondere die Synthese eines Diborirans **21** ist jetzt in greifbare Nähe gerückt. Für diese



Verbindung sagen die Rechnungen ein planar umgebenes Kohlenstoffatom voraus<sup>[22]</sup>.

- [1] J. A. Boat, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3025, zit. Lit.
- [2] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902, zit. Lit.
- [3] R. Peng-Koon Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 546.
- [4] a) T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* **1990**, *9*, 2061; b) T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1159.
- [5] J. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 834.
- [6] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017.
- [7] A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, **1978**, S. 280–282, zit. Lit.
- [8] a) D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3800; b) D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* **1985**, *107*, 3811. Der Vorteil dieses auf Arbeiten von Bader et al. zurückgehenden Konzepts [9] beruht darauf, daß eine willkürliche Zuordnung der Elektronendichte auf Bindungen und nichtbindende Elektronenpaare vermieden wird. Der  $\pi$ -Charakter einer Bindung wird durch die Anisotropie  $\epsilon$  der Ladungskonzentration  $p(r_b)$  an ausgezeichneten Punkten  $r_b$  der Bindung (bond critical points) beschrieben.
- [9] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594, zit. Lit.
- [10] T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412.
- [11] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878.
- [12] P. Paetzold, L. Géret-Baumgarten, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1040.
- [13] a) F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 32; b) R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913; c) K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *ibid.* **1988**, *121*, 1045.
- [14] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900.
- [15] G. K. Surya Prakash, H. Buchholz, V. Prakash Reddy, A. de Meijere, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1097.
- [16] M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466, zit. Lit.
- [17] S. E. Denmark, K. Nishide, A.-M. Faucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6675.
- [18] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Ordon, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847.
- [19] M. A. Kropp, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2155.
- [20] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 10.
- [21] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238.
- [22] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843.

## Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

### Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 6940 Weinheim**