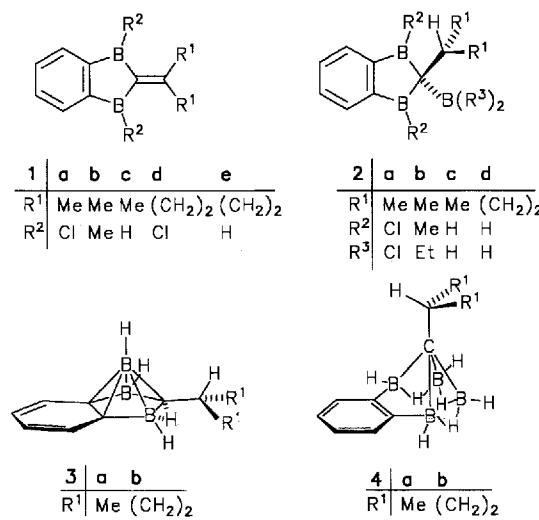


1-Alkyl-2,5-(*ortho*-phenylen)-1-carapenta-borane(10)**

Bernd Gangnus, Harald Stock, Walter Siebert*,
Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Egon Uhlig zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir haben kürzlich über die Synthese von 2,3,5-Tricarba-*nido*-hexaboranen durch zweifache Hydroborierung von 1,4-Dibora-1,4-dihydro-pentafulvenen und 4,5-Bis(isopropyliden)-1,3-diborolanen mit Diethylboran unter Eliminierung von Triethylboran berichtet^[1, 2]. Die analoge Umsetzung der benzoanellierten Pentafulvene **1a** mit $\text{HBCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und **1b**^[3] mit $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ führt nur zu **2a** bzw. **2b**, da die C-C-Bindung des Benzolrings zwischen den Boratomen in **2a**, **b** nicht hydroboriert wird. Durch Cl/H-Austausch in **2a** mit LiH oder durch Umsetzung von **1c**^[4] mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ sollte intermediär **2c** gebildet werden, mit dessen Umlagerung in das *nido*-Carboran **3a** wir rechneten. Wir berichten hier über die unerwartete Bildung der neuen 1-Carapentaborane **4**.



Die Umsetzung von **2a** mit LiH ergab kein definiertes Produkt^[4], aber mit LiBH_4 im Überschuß reagierten **1a**, **d** überraschend zu deprotonierten **4a**, **b**, deren Protonierung mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ die Carborane **4a**, **b** lieferte. Gemäß GC-MS-Befund bildet sich dabei **4** zu mehr als 80%, die isolierte Ausbeute an sublimiertem **4a** beträgt 36%. Die Konstitution von **4a** folgt aus den spektroskopischen Daten, und sie wird durch die Ergebnisse kombinierter ab-initio/IGLO/NMR-Rechnungen gestützt^[5]. Charakteristisch ist das breite ¹³C-NMR-Signal des apikalen C-Atoms bei $\delta = 12$; die *ipso*-Kohlenstoffatome des Benzolrings ergeben ebenfalls ein breites Signal, dessen chemische Verschiebung ($\delta = 147$) eine Beteiligung dieser Atome am Clustergerüst ausschließt.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. B. Gangnus, Dipl.-Chem. H. Stock
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Hofmann
Computer-Chemie-Centrum des Instituts I für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum von **4a** treten zwei Doublets mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten auf, wobei die Kopplungen mit den verbrückenden Wasserstoffatomen nicht aufgelöst sind. Das deprotonierte 1-Carapentaboran, das durch Umsetzung von **4a** mit NaH oder BuLi erhalten wurde, liefert ebenfalls zwei Signale. Auffällig ist die Tieffeldverschiebung eines Signals um ca. 5 ppm ($-5.7 \rightarrow -0.5$). Das ¹H-NMR-Spektrum von **4a** zeigt ein AA'BB'-Muster im aromatischen Bereich sowie ein Septett und ein Doublet für die Isopropylgruppe. Im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum erscheinen vier Signale für borgebundene Wasserstoffatome, von denen die beiden Tieffeldsignale den terminalen, die beiden anderen den Brücken-Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Das IR-Spektrum liefert im Bereich terminaler BH-Streckschwingungen drei breite Banden (siehe Experimentelles).

Die Stammverbindung von **4**, 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10) CB_4H_{10} , wurde als instabil beschrieben und konnte nicht vollständig charakterisiert werden^[6]. Die Bildung eines CB_4 -Carborans wurde im Gemisch der Reaktionsprodukte aus $\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_3\text{B}$ in THF vermutet^[7]; durch die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ mit $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ konnten zwei 1-Carba-*arachno*-pentaborane(10) in 61% Ausbeute erhalten werden^[8], deren spektroskopische Daten mit denen von **4a**, **b** übereinstimmen.

In Tabelle 1 sind berechnete chemische Verschiebungen für Derivate von Carapentaboran(10) aufgeführt. Am einfachsten

Tabelle 1. Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen für Carapentaborane(10).

Brücke zwischen B2 und B5	R an C1	$\delta(^{13}\text{C}1)$	$\delta(^{11}\text{B}, 5)$	$\delta(^{11}\text{B}, 3, 4)$	Methode
H^+	H	-15.9	-11.2	-11.2	IGLO(DZ)
H, H	H	-15.9	+21.3	+10.6	IGLO(DZ)
Ethylen	H	-15.4	+9.1	-8.3	IGLO(DZ)
		-18.5	+12.9	-4.9	GIAO-SCF/tzpdz
		-10.1	+12.3	-8.1	GIAO-MP2/tzpdz
Ethylen	Me	-13.5	+11.8	-6.8	IGLO(DZ)
<i>ortho</i> -Phenylen	H	-9.3	+9.2	-7.9	IGLO(DZ)
<i>ortho</i> -Phenylen	iPr	+14.2	+14.2	-7.2	IGLO(DZ)/ BLYP/6-31G* [a]
<i>ortho</i> -Phenylen	iPr	+12	+10.0	-5.7	Experiment [a]
<i>ortho</i> -Phenylen	Cyclopentyl	+14	+9.7	-5.1	Experiment [b]

[a] Verbindung **4a**. [b] Verbindung **4b**.

Modell für die Titelverbindungen (Ethylenbrücke und Wasserstoff als Substituent an C1) können außer IGLO(DZ)^[9] auch GIAO/tzpdz-Rechnungen auf SCF- und MP2-Niveau^[5b, 10] durchgeführt werden. Die berechneten $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte stimmen in allen Fällen recht gut mit den experimentellen überein. Dagegen liefern die Rechnungen an den einfacheren Modellverbindungen für das apikale C1 jeweils eine Hochfeldverschiebung. Erst Rechnungen an **4a** selbst können das ungewöhnliche NMR-Signal des apikalen C-Atoms zufriedenstellend reproduzieren und stützen damit die in Abbildung 1 gezeigte Struktur. 1-Carapentaborane **4** weisen somit die Besonderheit auf, daß das C-Atom die höchstkoordinierte Position im *arachno*-Cluster besetzt.

Experimentelles

4a: Zu einer Suspension von 1.36 mg (6.1 mmol) **1a** [3] in 10 mL Pentan werden bei -78°C 20 mL THF gegeben, und die erhaltene Suspension von **1a** · 2 THF wird bei -78°C portionsweise innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 0.53 g (24.3 mmol) LiBH_4 in 20 mL THF gegeben. Danach wird 2 h bei 20°C gerührt, anschließend werden bei -40°C tropfenweise 1.98 g $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (12.2 mmol) zugegeben. Nach beendeter H_2 -Entwicklung wird auf 20°C erwärmt, und bei 1 Torr werden die Lö-

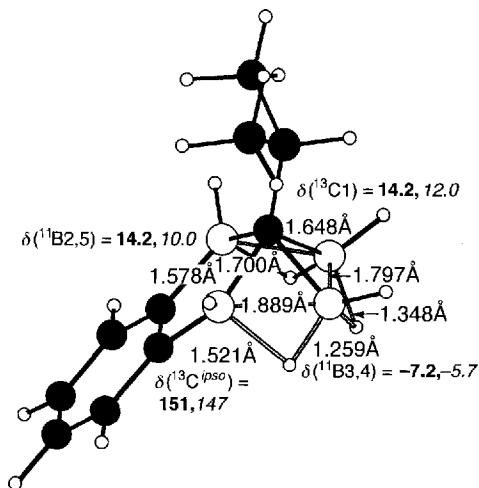


Abb. 1. Die mit BLYP/6-31G*-Rechnungen optimierte Geometrie (C_1) von **4a** sowie die mit IGLO(DZ) dazu berechneten chemischen Verschiebungen (fett gedruckt) und die gemessenen Daten (kursiv gedruckt).

sungsmittel entfernt. Der ölige, gelbe Rückstand wird mit 50 mL Hexan versetzt und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 1 Torr wird der Rückstand bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Ausbeute: 0.4 g (36%), Schmp. 47°C . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.7$ (sbr. s, 1H), 0.98 (d, 6H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz), 1.97 (sept. 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz), 2.1 (sbr. s, 2H), 3.3 (br. q, 2H, $^1J(\text{B},\text{H}) = 106$ Hz), 4.1 (br. q, 2H, $^1J(\text{B},\text{H}) = 145$ Hz), 7.30 (m, 2H), 7.53 (m, 2H). $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.0$ (d, 2B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 106$ Hz), -5.7 (d, 2B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 145$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , 240 K): $\delta = 12$ (C1), 24.5 (CH₃), 30.9 (CH), 129.6 (C_{ar}), 131.5 (C_{ar}), 147 (*ipso*-C). - IR (Hexan): $\tilde{\nu}_{\text{BH}} = 2502$ s, 2576 m, 2594 cm^{-1} . - EI-MS: m/z (%): 182 (M^+ , 88), 181 ($M^+ - \text{H}$, 100), 165 ($M^+ - \text{CH}_3$ - 2H, 10), 137 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ - 2H, 33), 125 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CB}_3\text{H}_4^+$, 57).

4b: Die Synthese erfolgt analog zu der von **4a** aus **1d** [4]. Ausbeute 45%, Sdp. $55^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.7$ (d, 2B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 112$ Hz), -5.1 (d, 2B, $^1J(\text{B},\text{H}) = 136$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14$ (C1), 28.7 (CH₂), 37.0 (CH₂), 44.0 (CH), 129.2 (C_{ar}), 131.2 (C_{ar}), 147 (*ipso*-C).

Deprotoniertes **4a**: Zu einer Lösung von 0.36 g (2 mmol) **4a** in 15 mL THF wird bis -78°C eine Suspension von 48 mg (2 mmol) NaH in 10 mL THF gegeben, oder es werden 0.8 mL einer 2.5 M Maßlösung von n-BuLi in n-Hexan zugespritzt. Es wird 2 h bei -78°C gehalten, anschließend auf 20°C erwärmt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das gebildete Anion zeigt im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{THF}$) folgende Signale: $\delta = 9.9$ (s, 2B), -0.5 (s, 2B).

Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6947]

- [1] A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2205–2210.
- [2] W. Siebert, R. Hettrich, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 215–216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 203–204.
- [3] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278.
- [4] B. Gangnus, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [5] a) M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491; b) M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1993**, *115*, 12385–12390.
- [6] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2472–2475.
- [7] R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 187–209; siehe dort vor allem Seite 196.
- [8] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 22; siehe auch M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1994**, *106*, 2384 bzw. **1994**, *33*, Nr. 22.
- [9] Zur IGLO-Methode siehe W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165. DZ steht für Huzinaga-Basisätze von Double-zeta-Qualität: S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wavefunctions*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [10] a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) J. *Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das GIAO-MP2-Verfahren wurde in ACESII implementiert. ACESII, An Ab initio program system: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, **1991**.

Die Strukturen von Alkylderivaten des arachno-1-CB₄H₁₀ aus der Reaktion von B₄H₁₀ mit Alkinen**

Mark A. Fox, Robert Greatrex*, Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer*

Diese Arbeit wurde durch Untersuchungen von Grimes et al. in den späten sechziger Jahren inspiriert^[11]. Damals wurden durch Umsetzung von B₄H₁₀ mit Alkinen Derivate der *nido*-Carborane CB₅H₉, C₂B₄H₈ und C₃B₃H₇ bei Temperaturen von 25–50 °C synthetisiert. Die Bildung von Verbindungen wie 2,3- und 2,4-Me₂-2,3,4-C₃B₃H₅ und 4-Me-2-CB₅H₈ bei der Reaktion von B₄H₁₀ mit HC≡CH war besonders bemerkenswert, da sie darauf hindeutete, daß C-C-Bindungsspaltung unter sehr milden Bedingungen und ohne Metallkatalysator stattfand. Da die Mechanismen dieser Reaktionen immer noch nicht verstanden werden, haben wir nach Intermediaten gesucht, die Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf bringen können. Die „Heiß-kalt“-Reaktion von MeC≡CH mit B₄H₁₀, die eine instabile Verbindung der Zusammensetzung C₃B₄H₁₂ mit unbekannter Struktur lieferte, ist beispielhaft für die Komplexität dieser Chemie^[12]. Aufgrund der NMR-Daten und der Beziehung zur *clos*-Struktur von B₁₀H₁₀²⁻ wurde diesem C₃B₄H₁₂-Produkt eine Tricarba-*hypho*-heptaboranstruktur mit intakter (wenn auch umgelagerter) C₃H₄-Einheit zugeordnet (1)^[12]. Dieser Vorschlag konnte aber durch nachfolgende ab-initio-Rechnungen nicht gestützt werden. Die Optimierung einer Startgeometrie 1 konvergierte vielmehr zu der vierfach verbrückten Form CH₂(CH₂BH₂)₂ 2 (Abb. 1), die aber sowohl wegen der hohen Symmetrie (C_{2v}) als auch wegen der berechneten NMR-chemischen Verschiebungen (IGLO) ausgeschlossen werden mußte.

Wir untersuchten nun die Gasphasenreaktion von B₄H₁₀ mit den Alkinen HC≡CH, MeC≡CH, EtC≡CH und MeC≡CMe

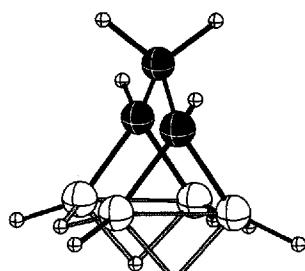
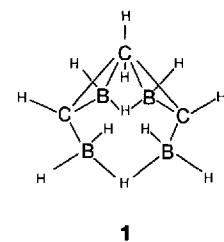


Abb. 1. Berechnete Struktur von **2**. Ausgewählte Abstände [Å]: C-C 1.522, B-C 1.567, B-B mit C-Brücke 1.830, B-B ohne C-Brücke 2.274.

[*] Dr. R. Greatrex, Dr. M. A. Fox
School of Chemistry, University of Leeds
GB-Leeds LS2 9JT (Großbritannien)
Telefax: Int. + 532/336-565

Prof. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Hofmann
Computer-Chemie-Centrum des Instituts I für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Grant GR/H03667) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Royal Society und der Borax Consolidated Ltd. unterstützt.