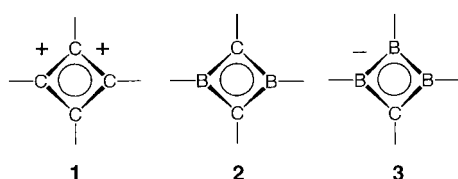


Fluktuierende Gerüst-Bindungen

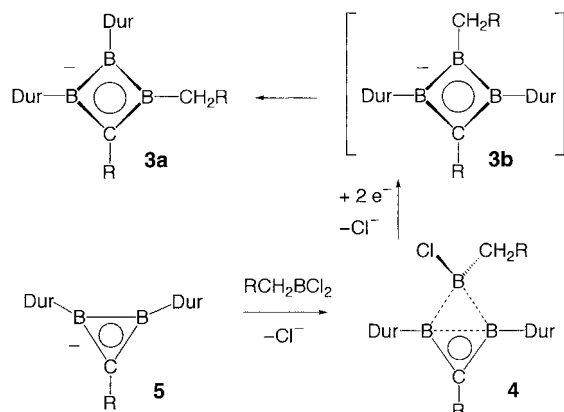
Triboracyclobutanide: viergliedrige Zweielektronen-Aromaten mit fluktuierenden Gerüst-Bindungen**

Yüksel Sahin, Carsten Präsang, Peter Amseis, Matthias Hofmann, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt*

Aus der Reihe der isoelektronischen viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten **1–3** (Schema 1) sind experimentell bisher Derivate des Dikations **1**^[1] und des nichtgeladenen **2**^[2–4] realisiert worden. Die Barrieren ihrer Ringinversionen, die ein Maß für die Stabilisierung der gefalteten gegenüber den planaren Ringen sind, konnten experimentell in keinem Fall ermittelt werden. Wir stellen hier die Synthese, Kristall-



Schema 1. Gerüste isoelektronischer viergliedriger Zweielektronen-Aromaten **1–3**. Kreise symbolisieren zwei cyclisch delokalisierte Elektronen.



Schema 2. Synthese des Triboracyclobutanids **3a** durch Ringerweiterung des Diboracyclopropanids **5** über **4**. Das als Primärprodukt der Umsetzung von **4** mit Lithium zu erwartende **3b** konnte nicht nachgewiesen werden. (R = SiMe₃, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. Y. Sahin, Dr. C. Präsang, Dr. P. Amseis, 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.

struktur und Ringinversionsbarriere des Anions **3a** (Schema 2) vor und zeigen anhand von Linienformanalysen seiner temperaturabhängigen NMR-Spektren, dass seine Gerüstbindungen fluktuieren, und zwar über ein verzerrtes Triboratetrahedran-Anion **6a** (siehe Schema 3) als Übergangszustand. B3LYP-Rechnungen^[5] für Modellmoleküle stützen diesen Vorschlag.

Das unsymmetrisch substituierte Triboracyclobutanid **3a** erhält man durch Umsetzung von Lithium in Diethylether mit dem symmetrisch substituierten Derivat **4**, das aus **5**^[6] und Dichlor(trimethylsilylmethyl)boran zugänglich ist. Versuche, das symmetrisch substituierte **3b** durch Reaktion von **4** mit Lithiumnaphthalenid in [D₈]THF bei –80 °C NMR-spektroskopisch nachzuweisen, waren erfolglos. Die Konstitutionen

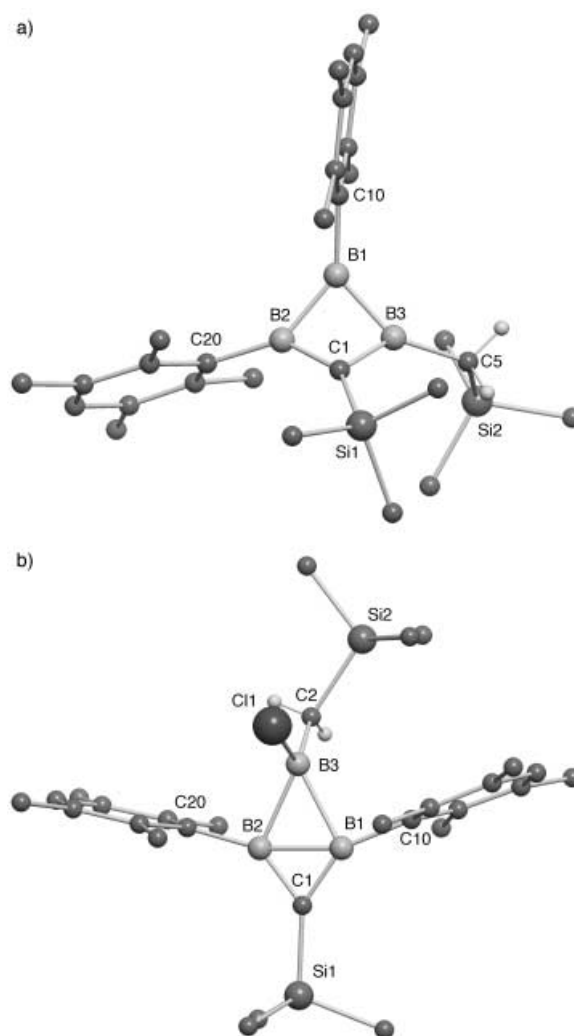


Abbildung 1. Strukturen des Anions **3a** (a) und von **4** (b) im Kristall. H-Atome wurden, bis auf die der Methylengruppen, der besseren Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. **3a**: C1–B2 150.6(5), B2–B1 162.7(5), B1–B3 162.8(5), B3–C1 152.2(5), C1–B1 199.8(4), B2–B3 214.0(5), C1–Si1 182.7(3); C1, B2, B3/B3, B2, B1 59.3(3)°. **4**: C1–B1 142.8(8), C1–B2 145.4(7), B2–B1 169.5(9), B1–B3 192.6(8), B2–B3 189.0(9), C1–Si1 183.7(5), B1–C10 156.9(8), B2–C20 156.8(8), B3–C2 153.9(8), B3–Cl1 179.0(6); C1, B1, B2/B3, B2, B1 0.8(6)°.

von **3a** und **4** stehen im Einklang mit ihren NMR-Daten (Tabelle 1) und folgen zweifelsfrei aus den Strukturen im Kristall^[7] (Abbildung 1).

Das Anion **3a** bildet ein solvens-getrenntes Ionenpaar mit einem Lithiumion, das durch drei Moleküle Diethylether koordiniert wird. Der Vierring des Triboracyclobutanids **3a** ist, wie für ein Isoster der 1,3-Dihydro-1,3-diborete^[2–4] **2** und der Cyclobutadienyl-Dikationen^[1] **1** zu erwarten, stark (um 59°) gefaltet. Das Substitutionsmuster der Boratome von **3a** entspricht nicht dem symmetrischen seiner Vorstufe **4**. Offensichtlich isomerisiert das primär gebildete, symmetrisch substituierte Triboracyclobutanid **3b** rasch zu **3a**. Einen Hinweis auf den Mechanismus dieser Isomerisierung liefern Linienbreiten-Phänomene, die in den NMR-Spektren von **3a** auftreten. Bei tiefer Temperatur beobachtet man ¹H- und ¹³C-NMR-Signale für zwei verschiedene Durylsubstituenten, bei höheren Temperaturen deren Verbreiterung und Koaleszenz. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **3a** in [D₈]THF zeigt bei 27°C drei Signale bei $\delta = 16, 38$ und 42 ppm, von denen bei höheren Temperaturen das bei $\delta = 42$ ppm unverändert bleibt, während sich die beiden anderen verbreitern. Dies zeigt, dass am Austausch nicht nur die Durylsubstituenten sondern auch die Boratome, an die sie geknüpft sind, beteiligt sind. Die Barriere für den Austausch der Umgebungen der Durylsubstituenten, d. h. die Topomerisierung in **3a**, wurde anhand von Linienformanalysen der Signale der *o*-Me-, *m*-Me- und *p*-H-Atome zu 19.9 kcal mol⁻¹ ermittelt.^[8] Für die diastereotopen Methylenprotonen des Me₃SiCH₂-Substituenten, die planare Chiralität von **3a** anzeigen, ergibt sich aus der Linienformanalyse ihrer Signale ein schnellerer Austausch als der der Durylsubstituenten. Dies wird plausibel, wenn man berücksichtigt, dass für die Enantiomerisierung von **3a** zwei Wege zur Verfügung stehen: einer durch Ringinversion über den planaren Übergangszustand **7a** (Schema 3b) und ein zweiter durch Gerüstumlagerung über ein verzerrtes Triboratetrahedran-Anion **6a**,^[9,10] die auch zu einer Enantiomerisierung, allerdings ohne Ringinversion, führt (siehe Schema 3a). Die Barriere der Enantiomerisierung durch Ringinversion lässt sich zu 13.2 kcal mol⁻¹ berechnen.^[8]

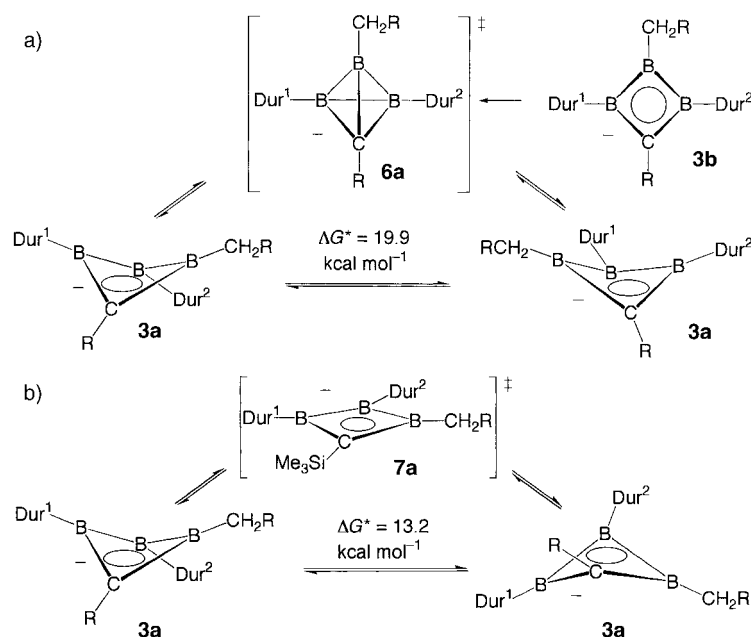
B3LYP/6-311+G**^{*}-Rechnungen ergeben, dass der Übergangszustand **6c** (Schema 4) 17.2 kcal mol⁻¹ über **3c** liegt und planares **7c** um 9.6 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als **3c**. Der zum Gerüst von **6** isoelektronische, verzerrt-tetraedrische Übergangszustand der Isomerisierung des 1,2-Dihydro-1,2-diborets zum unsubstituierten 1,3-Dihydro-1,3-diboret **2u** liegt nach Rechnungen von McKee 22.9 kcal mol⁻¹ über **2u**, Planarisierung

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **3a**·Li(DME)₂ und **4**.^[a]

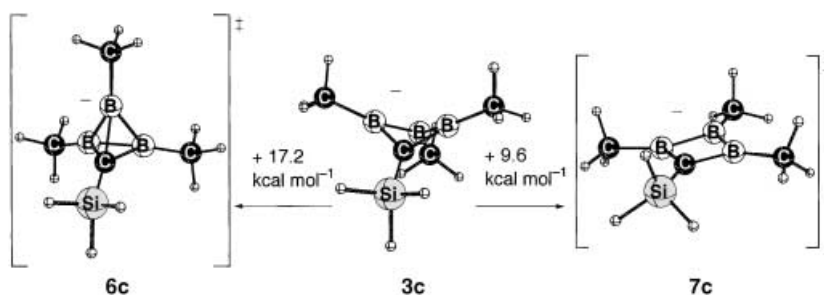
3a·Li(DME)₂: hellgelber Feststoff, Schmp. 73–75 °C (unzers.), Ausbeute 90%. ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, –23 °C): $\delta = 6.36, 6.20$ (je s, je 1 H, *p*-H, $T_{\text{koal}} = 40$ °C); 3.41, 3.26 (je DME); 2.04, 2.02 (je s, je 6 H, *o*- oder *m*-CH₃, $T_{\text{koal}} = 17$ °C); 1.98, 1.94 (je s, je 6 H, *o*- oder *m*-CH₃, $T_{\text{koal}} = 27$ °C); 0.92, 0.43 (je d, je 1 H, BCH₂, $T_{\text{koal}} = 37$ °C); –0.05, –0.08 ppm (je s, je 9 H, Me₃Si). ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 27 °C): $\delta = 156.4, 155.6$ (je br. s, je 1 C, *i*-C); 133.4, 131.9, 130.4, 130.0 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C); 129.0 (br. s, 1 C, CB₂); 126.6, 124.5 (je d, je 1 C, *p*-C); 20.7, 20.0 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃); 9.7 (br. t, 1 C, BCH₂), 2.4, 1.8 ppm (je q, je 3 C, Me₃Si). ¹¹B-NMR (160 MHz, [D₈]THF, 27 °C): $\delta = 42, 38, 16$ ppm

4: farbloser Feststoff, Schmp. 133–134 °C (Zers.), Ausbeute 55%. ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 27 °C): $\delta = 7.04$ (s, 2 H, *p*-H); 2.54, 2.19 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH₃); 1.49 (s, 2 H, BCH₂); 0.32, –0.21 ppm (je s, 9 H, Me₃Si). ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 27 °C): $\delta = 137.2, 134.6$ (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C); 134.0 (br. s, 2 C, *i*-C); 132.9 (d, 2 C, *p*-C); 22.0 (br. t, 1 C, BCH₂); 22.2, 19.7 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃); 0.6, 0.3 ppm (je q, je 3 C, Me₃Si). ¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, 27 °C): $\delta = 71$ (1 B), 38 ppm (2 B)

[a] DME = 1,2-Dimethoxyethan.



Schema 3. a) Verzerzte Triboratetrahedran-Anionen des Typs **6a**^[9] als Übergangszustände der Isomerisierung **3b**→**3a** und der Enantiomerisierung von **3a** ohne Ringinversion aber unter Topomerisierung, d. h. Austausch der Boratome mit den Durylsubstituenten. Für die sechs Gerüstbindungen des Tetraeders stehen nur zehn Elektronen zur Verfügung. b) Enantiomerisierung von **3a** unter Ringinversion über planares **7a**.



Schema 4. Berechnete^[5] Energieunterschiede zwischen **3c** und verzerrt-tetraedrischem **6c** bzw. planarem **7c**.

von **2u** erfordert nur $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[4] Beim Dianion von B_4Me_4 ^[10] ist die verzerrt-tetraedrische Form nach eigenen Rechnungen nur $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als der gefaltete Zweielektronen-Aromat. Dessen Planarisierung erfordert $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Zunehmende Zahl von Boratomen in viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten erleichtert also die Planarisierung und die Fluktuation der Gerüstbindungen.

Eingegangen am 6. August 2002 [Z19899]

- [1] M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147, zit. Lit.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759, zit. Lit.
- [3] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2723.
- [4] M. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206, zit. Lit.
- [5] Alle Geometrien wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d) Basissatzes optimiert und die Art der stationären Punkte durch analytische Frequenzrechnungen charakterisiert. Relative Energien beruhen auf Energieberechnungen 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, Jr., 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. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, und 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.
- [6] Die Synthese von **5** wird an anderer Stelle beschrieben.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen: **3a**·Li(Et₂O)₃: Ein farbloser Kristall ($0.45 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}$) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit MoK α -Strahlung vermessen. C₄₀H₇₆B₃LiO₃Si₂, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, $a = 1183.4(1)$, $b = 2277.6(2)$, $c = 1756.7(1) \text{ pm}$, $\beta = 98.32(1)^\circ$, $V = 4685.0(6) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 0.993 \text{ Mgm}^{-3}$, 50384 Reflexe bis $\theta = 25.84^\circ$, 8557 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.1160$), 3910 mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit voller Matrix verfeinert. H-Atome auf berechneten Lagen „reitend“, $wR_2 = 0.1527$ für alle Reflexe, $R = 0.0691$ für die beobachteten. Eingeschränkte Genauigkeit wegen Ether-Fehlordnung im Li(Et₂O)₃-Kation. **4**: Hellgelber Kristall ($0.30 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}$) C₂₈H₄₆B₃ClSi₂, monoklin, Raumgruppe C2/c, Z = 8, $a = 3031.1(2)$, $b = 988.1(1)$, $c = 2217.6(1) \text{ pm}$, $\beta = 111.06(1)^\circ$, $V = 6198.1(8) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.086 \text{ Mgm}^{-3}$. Messung wie **3a**·Li(Et₂O)₃, 12475 Reflexe bis $\theta = 24.0^\circ$, 4627 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.1414$), 1857 mit $I > 2\sigma(I)$ (nur sehr dünne Plättchen verfügbar). Die Struktur wurde analog zu **3a** behandelt, wobei $wR_2 = 0.1144$ für alle Reflexe, bzw. $R = 0.0539$ für die beobachteten resultierten. CCDC 187178 (**3a**·Li(Et₂O)₃) und CCD 187179 (**4**) 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).

- [8] Die Linienformanalyse wurde mit WIN-DYNA 32, Bruker Analytik GmbH, Version 1.01 durchgeführt, wobei die Änderungen der chemischen Verschiebungen im untersuchten Temperaturintervall als linear angenommen und als Referenz-Linienbreiten die der Trimethylsilylgruppen verwendet wurden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Ringinversion k_{RInv} wurden aus den Differenzen der Geschwindigkeitskonstanten der Enantiomerisierung ohne Ringinversion k_{Tet} (Koaleszenz der Methylgruppen und Protonen am Aromaten) und der Enantiomerisierung unter Ringinversion k_{gesamt} (Koaleszenz der Methylenprotonen) nach $k_{\text{RInv}} = k_{\text{gesamt}} - k_{\text{Tet}}$ berechnet.
- [9] Tetraeder von CB₃-Anionen sind wie die der isoelektronischen B₄-Dianionen^[10] verzerrt. Für verzerrte Tetraeder des Typs **6a** gibt es drei Formen: zwei enantiomere mit kurzer C-BD₂-Kante (die Übergangszustände zwischen **3b** und **3a**) und eine mit kurzer C-BCH₂R-Kante (der Übergangszustand der entarteten Umlagerung von **3a**).
- [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.

Bor-haltige Drei- und Vierringe

Ein Diboracyclopropan mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom und ein Triborabicyclobutan**

Yüksel Sahin, Carsten Präsang, Matthias Hofmann, Govindan Subramanian, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Paul von Ragué Schleyer gewidmet

Bekannte Moleküle mit einem planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom^[1] enthalten Metallzentren.^[2] Der Prototyp solcher Moleküle ohne Metallzentren ist Rechnungen^[3] zufolge das Diboracyclopropan **1u** (Schema 1). Experimen-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. Y. Sahin, Dr. C. Präsang, Dr. G. Subramanian, 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.