

Vinamidin-Chelate des Bors

Norbert Kuhn^{*a}, Annette Kuhn^a, Martin Speis^a, Dieter Bläser^b und Roland Boese^{*b}

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg^a,
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstraße 3–5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 29. Dezember 1989

Key Words: 1,3,2-Diazaborinines, dihydro- / Protonation / Calculations, AM1, 4-31G

Vinamidine Boron Chelate Compounds

The chelate compound **7** is obtained by the reaction of the vinamidine **6** with $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$. Protonation with HBF_4 gives the cation **11**. Comparison of the calculated and experimen-

tally determined structures demonstrates **7** and **11** to be heterocyclic analogues of the cyclohexadienide **5** and 1,4-cyclohexadiene (**12**).

Vinamidine¹⁾ (**1**) sind in Form ihrer Anionen **2** als Chelat-Liganden verwendbar, haben jedoch im Gegensatz zu den verwandten β -Diketonaten **3**²⁾ vergleichsweise wenig Beachtung gefunden³⁾. Borhaltige Heterocyklen mit 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaborinin-Struktur (**4**)⁴⁾ können formal als Vinamidinat-Komplexe aufgefaßt werden. Das hierfür übliche Syntheseverfahren der Umsetzung von Nitrilen mit Bororganylanen^{4–6)} führt bei starker Limitierung der verfügbaren Substituenten zu unsymmetrisch substituierten Ringsystemen. Die formale Verwandtschaft des Strukturtyps **4** mit dem Cyclohexadienid-Ion **5** – beide Ringsysteme sind isoelektronisch – hat uns zur Entwicklung einer einfachen Synthese für ein symmetrisch substituiertes 1,2-Dihydro-

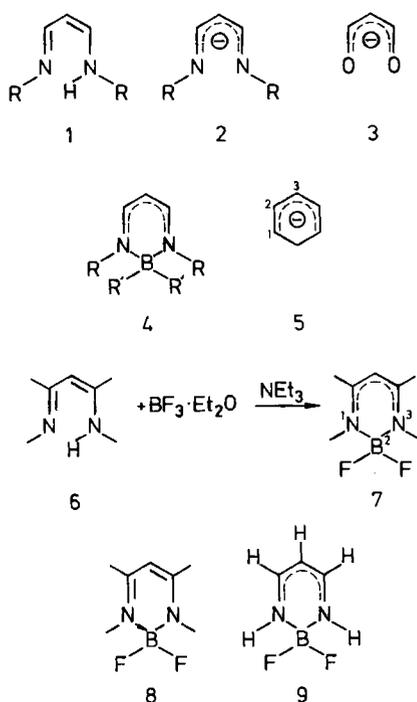
1,3,2-diazaborinin und zu seiner strukturellen Charakterisierung geführt.

Synthese und Struktur von 2,2-Difluor-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetramethyl-1,3,2-diazaborinin (7)

Der Aufbau des Sechsrings im Verbindungstyp **4** aus den Fragmenten C_3N_2 und B läßt sich in Anlehnung an die Synthese von Dipyrromethen-Komplexen⁷⁾ durch Reaktion eines Vinamidins (**1**) mit $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ in Gegenwart von Hilfsbasen realisieren⁸⁾. In Ermangelung der instabilen Stammverbindung haben wir für unsere Untersuchungen das symmetrisch substituierte Vinamidin **6** gewählt; dieses ist durch schrittweisen Austausch der Sauerstoff-Atome in Acetylaceton gegen Methylimino-Gruppen leicht zugänglich⁹⁾. Hieraus läßt sich das Diazaborinin **7** in guten Ausbeuten als farbloser, gegen Luft und thermische Belastung kaum empfindlicher Feststoff erhalten.

7 liegt in Lösung wie in der Gasphase monomer vor. Die NMR-Daten geben in Lösung selbst bei -70°C keinen Hinweis auf eine „unsymmetrische“ Struktur mit lokalisierten C–C- bzw. C–N-Doppelbindungen¹⁰⁾ (**8**).

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt für das Molekül von **7** im Kristall (Tab. 1 und 2, Abb. 1) die Delokalisierung des $6-\pi$ -Elektronensystems über das C_3N_2 -Ringgerüst; dies wird durch die zugehörigen ringständigen Bindungslängen verdeutlicht [$d\text{C}1-\text{C}2$ 1.384(2), $d\text{N}-\text{C}1$ 1.324(2) Å]. Die Bindungsabstände B–N [1.524(2) Å] und B–F [1.403(2) Å] liegen im üblichen Bereich der Einfachbindungen. Die Innenwinkel des planaren Sechsrings zeigen im Vinamidin-Teil nur vergleichsweise geringe Abweichungen vom Idealwinkel von 120° [$\text{N}-\text{C}1-\text{C}2$ 120.2(2), $\text{C}1-\text{C}2-\text{C}1'$ 122.7(2), $\text{B}-\text{N}-\text{C}1$ 123.3(2) $^\circ$], dem sich der ringständige Winkel am Boratom infolge der hier erhöhten Koordinationszahl nur unzureichend anzunähern vermag [$\text{N}-\text{B}-\text{N}'$ 110.3(2) $^\circ$]. Die Kohlenstoff-Atome der Methylgruppen sowie das an C2 gebundene Wasserstoff-Atom liegen in der Ringebene. Der Winkel F–B–F' ist mit 107.1(2) $^\circ$ gegen-



über dem Tetraederwinkel geringfügig verkleinert. Dies führen wir in erster Linie auf die durch Einbau in das Ringsystem erzwungene Aufweitung des Winkels N–B–N' zurück; jedoch steht der Befund auch im Einklang mit den Aussagen des VSEPR-Konzepts¹¹⁾.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Versetzungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 7

	x	y	z	U_{eq}
F	839(1)	6750(1)	2628(1)	66(1)*
B	0	5585(4)	2500	43(2)*
N	742(1)	4369(2)	3968(2)	41(1)*
C(1)	709(2)	2520(3)	3925(2)	43(1)*
C(2)	0	1593(3)	2500	50(2)*
C(3)	1527(3)	5376(4)	5476(3)	65(2)*
C(4)	1450(3)	1424(4)	5424(3)	70(2)*

* U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Tab. 2. Bindungsabstände (\AA) und ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) von 7

F–B	1.403 (2)	B–N	1.524 (2)
N–C(1)	1.324 (2)	C(1)–C(2)	1.384 (2)
C(2)–H(2)	1.002 (27)	N–C(3)	1.471 (3)
C(1)–C(4)	1.501 (3)		
F–B–N	109.9(1)	F–B–F'	107.1(2)
N–B–F'	109.9(1)	F–B–N'	109.9(1)
N–B–N'	110.3(2)	B–N–C(1)	123.3(2)
B–N–C(3)	115.8(2)	C(1)–N–C(3)	120.9(2)
N–C(1)–C(2)	120.2(2)	N–C(1)–C(4)	120.0(2)
C(2)–C(1)–C(4)	119.8(2)	C(1)–C(2)–H(2)	118.7(1)
C(1)–C(2)–C(1')	122.7(2)		

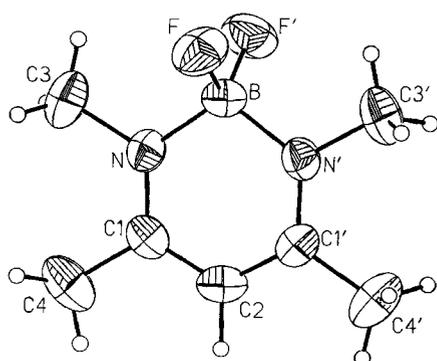


Abb. 1. Ansicht von $C_7H_{13}N_2BF_2$ (7) im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome)

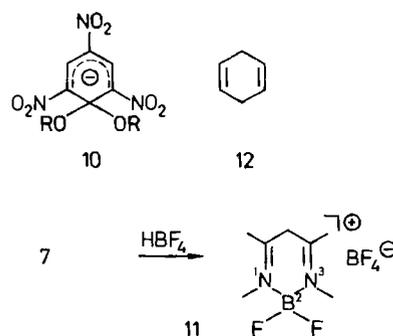
Die in Tab. 2 aufgeführten Werte beschreiben die Molekülgeometrie von 7 im Kristall. Zur Abschätzung von Packungseffekten haben wir zunächst eine AM1-Berechnung^{12a)} (MOPAC 5.0^{12b)} von 7 durchgeführt (Tab. 3). Das Resultat ergibt für den Sechsring die auch experimentell gefundene Symmetrie C_2 . Die erheblich verzerrte Wiedergabe der Bin-

dungsgeometrie des Bors^{12c)} wird durch eine Ab-initio-Rechnung (GAUSSIAN 86, 4-31G¹³⁾ der experimentell bislang nicht zugänglichen Stammverbindung 9 korrigiert und erreicht hierin die für 7 experimentell beobachtete Geometrie in guter Näherung. Die Erweiterung des Basissatzes (6–31G*) erbringt keine wesentliche Veränderung. Im Bereich der ringständigen Bindungswinkel zeigen deutliche Abweichungen der für 9 gerechneten Werte gemessen an der für 7 ermittelten Geometrie den merklichen Einfluß der Methyl-Substituenten. Insgesamt bestätigt das Resultat der MO-Berechnungen von 9 bezüglich des Molekülbaus den für 7 im Kristall erhaltenen Befund. Zum Vergleich sind die Resultate einer AM1-Rechnung für 9 in Tab. 3 ebenfalls aufgeführt.

Die Verteilung von sechs π -Elektronen auf fünf ringständige Atome eines planaren Sechsrings ist im Cyclohexadienid-Ion (5) durch MO-Berechnungen^{14–18)} gesichert. Tatsächlich entspricht die berechnete Bindungslänge C2–C3 in 5 (ca. 1.40 \AA ^{15,16,18)} in guter Näherung dem von uns in 7 experimentell gefundenen Wert [d_{C1-C2} 1.384(2) \AA]. Bedingt durch die geringe Stabilität des durch Deprotonierung von 1,4-Cyclohexadien zugänglichen Ions^{15,19)} ist die experimentelle Bestätigung hier bislang auf ¹³C-NMR-Untersuchungen beschränkt¹⁵⁾. Die Stabilisierung gelingt durch Abbau der an C1 und C3 lokalisierten negativen Ladungsdichte; dies ist durch π -Koordination an Metallzentren²⁰⁾ wie auch durch Einführung von NO_2 -Gruppen²¹⁾ möglich.

Im Falle der stabilen Meisenheimer-Komplexe 10 stehen errechnete Strukturdaten^{22,23)} in guter Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten; die für den carbocyclischen Sechsring bereits in 5 als gering berechnete Energiedifferenz zwischen planarer und gefalteter Struktur (2.5 kJ mol⁻¹ für eine Faltung um 10° entlang der Achse C1–C5¹⁵⁾) bewirkt hier eine hohe Anfälligkeit gegen Packungseffekte, wie sie in Folge von unsymmetrischer Substitution²⁴⁾ oder, in geringerem Maße, durch den Einbau des Gegenions²⁵⁾ beobachtet wurde.

Insgesamt bestätigt der Vergleich der Strukturen die formale Verwandtschaft von 5, 7 und 10 als zueinander bezüglich der Sechsringe isoelektronische 6- π -Systeme. Dem entspricht eine deutliche Parallele der chemischen Eigenschaften. Über die π -Koordination von 7 an Metallzentren²⁶⁾ sowie seine Aromatisierung durch Fluorid-Abstraktion²⁷⁾ wird an anderer Stelle berichtet; die Protonierung zum heterocyclischen 1,4-Dien-System²⁸⁾ ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.



Tab. 3. Ab-initio- und AM1-Ergebnisse der Verbindungen **9**, **7** und **11** sowie der Gleichgewichtsgeometrie aus röntgenstrukturanalytischen Messungen von **7** und **11**

	AM1 9	RHF/4-31G// 4-31G 9	RHF/6-31G*// 6-31G* 9	AM1 7	Exp. 7	AM1 11	Exp. 11
Bildungsenthalpie [kcal/mol]:	-174.05	-	-	-174.60	-	-31.99	-
Totale Energie [Hartree]:	-	-448.5683	-449.1542				
Dipolmoment [Debye]:	4.696	6.243	4.915	3.658	-	6.382	-
Ionisationspotential [eV]:	8.889	9.193	8.843	8.332	-	15.484	-
Symmetrie:	C _{2v}	C _{2v}	C _{2v}	C _{2v}	C ₂	C _{2v}	C ₁
Bindungslänge [pm]							
r(B2-N3)	162.2	153.9	155.5	164.4	152.4	168.5	154.9 (156.3)
r(N3-C4)	132.1	131.0	130.3	133.7	132.4	130.4	127.4 (126.9)
r(C4-C5)	140.6	138.3	138.8	140.8	138.4	149.9	146.8 (149.1)
r(B2-F)	134.8	141.3	137.3	134.6	140.3	133.3	136.8 (137.1)
r(N3-R)	98.8	99.6	99.8	143.3	147.1	144.5	147.1 (147.5)
r(C4-R)	111.1	107.3	107.7	150.3	150.3	149.7	149.2 (147.8)
r(C5-H)	109.3	106.6	107.1	109.6	100.2	113.1	-
Bindungswinkel [°]							
α(N1-B2-N3)	105.4	105.9	104.9	106.3	110.3	104.8	110.2
α(B2-N3-C4)	124.0	125.2	125.6	123.3	123.3	125.3	124.5 (124.4)
α(N3-C4-C5)	123.2	122.7	123.1	122.4	120.2	123.4	120.7 (120.1)
α(C4-C5-C6)	120.2	118.3	117.7	122.3	122.7	117.8	118.8
α(F-B2-F)	107.6	108.5	110.3	108.1	107.1	112.2	110.4
α(C4-N3-R)	121.5	118.4	116.9	121.1	120.9	121.4	121.6 (122.0)
α(C5-C4-R)	118.2	119.5	119.4	117.0	119.8	113.6	116.2 (116.0)
α(H-C5-H)	-	-	-	-	-	107.3	-
Partiellladung							
δB2	0.357	1.5261	1.0509	0.389	-	0.414	-
δN3	-0.314	-1.0230	-0.8105	-0.274	-	-0.162	-
δC4	0.140	0.2811	0.1973	0.182	-	0.113	-
δC5	-0.423	-0.3852	-0.4176	-0.406	-	-0.168	-
δF	-0.223	-0.5436	-0.4224	-0.220	-	-0.160	-
δ(N3-R)	0.222	0.3830	0.3916	-0.098	-	-0.148	-
δ(C4-R)	0.132	0.2295	0.2220	-0.218	-	-0.250	-
δ(C5-H)	0.154	0.2050	0.2108	0.174	-	0.175	-

Synthese und Struktur des Diazaborininium-Ions **11**

Die Protonierung von in situ hergestellten Cyclohexadienen spielt als Birch-Reduktion in der präparativen organischen Chemie eine bedeutende Rolle^{18,29,30}. Als chemische Parallele zur carbocyclischen Chemie läßt sich diese Reaktion auf das heterocyclische Neutralkmolekül **7** übertragen. Das durch Umsetzung mit Et₂O-HBF₄ in sehr guten Ausbeuten zugängliche Diazaborininium-Ion **11** läßt sich formal sowohl als heterocyclisches Analogon zum 1,4-Cyclohexadien als auch als Chelat-Komplex der Ketodiimin-Form des Vinamidins **6** auffassen. Die gegenüber **7** geänderte Verteilung der π-Elektronen im Sinne einer 1,4-Dien-Struktur wird im ¹³C-NMR-Spektrum an der um ca. 50 ppm zu hohem Feld verschobenen Signallage für C5 (δ = 46.28) sichtbar.

Die Struktur von **12** ist infolge widersprüchlicher Ergebnisse aus Untersuchungen mittels Elektronenbeugung³¹ lange Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen geblieben. Ab-initio-Berechnungen zeigen ein Energieminimum für das planare Molekül mit geringer Energiedifferenz

(2.1 kJ mol⁻¹) zur Bootkonformation²⁹. Dieser Befund wurde für den festen Zustand kürzlich durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt^{32,33}. Zum Vergleich haben wir eine Kristallstrukturanalyse von **11** durchgeführt (Tab. 4 und 5, Abb. 2); hierfür wurde wegen der besseren Kristallqualität das PF₆⁻-Salz verwendet.

Die Geometrie von **11** im Kristall trägt der geänderten Verteilung der π-Elektronen Rechnung. Entsprechend der

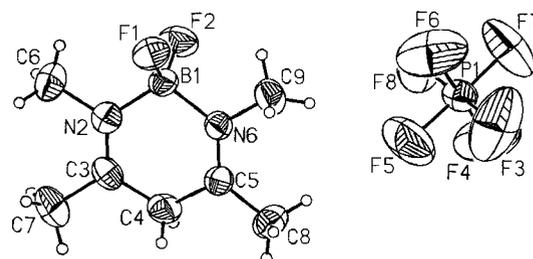


Abb. 2. Ansicht von [C₇H₁₄N₂BF₂]⁺PF₆⁻ (**11**) im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Versetzungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **11** (PF_6^- -Salz)

	x	y	z	U_{eq}
P(1)	4244(2)	1722(1)	1888(1)	56(1)*
N(6)	2184(5)	2878(4)	6025(2)	42(1)*
B(1)	2709(7)	4063(5)	6561(3)	43(1)*
N(2)	1708(5)	3777(4)	7749(2)	47(1)*
C(3)	385(6)	2894(4)	8178(3)	47(1)*
C(4)	-281(6)	2038(5)	7553(3)	53(2)*
C(5)	859(6)	2006(4)	6455(3)	44(1)*
C(6)	2407(10)	4637(7)	8363(4)	75(2)*
C(7)	-548(9)	2646(6)	9326(3)	74(2)*
C(8)	379(8)	889(6)	5939(4)	65(2)*
C(9)	3384(8)	2855(6)	4950(3)	68(2)*
F(1)	4965(3)	3654(3)	6503(2)	62(1)*
F(2)	1797(4)	5749(3)	6023(2)	65(1)*
F(3)	5405(11)	72(7)	1502(6)	186(4)*
F(4)	1904(7)	1695(6)	1799(5)	156(3)*
F(5)	4251(9)	536(6)	3053(3)	143(3)*
F(6)	6616(7)	1719(6)	1974(5)	158(3)*
F(7)	4272(9)	2949(6)	746(3)	153(3)*
F(8)	3172(7)	3399(5)	2328(3)	119(2)*

* U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Tab. 5. Bindungsabstände (\AA) und ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) von **11** (PF_6^- -Salz)

N(6)-B(1)	1.563 (6)	B(1)-N(2)	1.549 (5)
N(2)-C(3)	1.274 (5)	C(3)-C(4)	1.468 (7)
N(6)-C(5)	1.269 (5)	C(4)-C(5)	1.491 (5)
N(2)-C(6)	1.471 (8)	C(3)-C(7)	1.492 (5)
C(5)-C(8)	1.478 (8)	N(6)-C(9)	1.475 (5)
B(1)-F(1)	1.368 (5)	B(1)-F(2)	1.371 (4)
B(1)-N(6)-C(9)	113.6(3)	C(5)-N(6)-C(9)	122.0(4)
N(6)-B(1)-N(2)	110.2(3)	N(6)-B(1)-F(1)	108.2(3)
N(2)-B(1)-F(1)	109.8(3)	N(6)-B(1)-F(2)	108.9(3)
N(2)-B(1)-F(2)	109.3(3)	F(1)-B(1)-F(2)	110.4(3)
B(1)-N(2)-C(3)	124.5(4)	B(1)-N(2)-C(6)	113.9(4)
C(3)-N(2)-C(6)	121.6(3)	N(2)-C(3)-C(4)	120.7(3)
N(2)-C(3)-C(7)	123.0(4)	C(4)-C(3)-C(7)	116.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.8(4)	N(6)-C(5)-C(8)	120.1(4)
N(6)-C(5)-C(8)	123.9(3)	C(4)-C(5)-C(8)	116.0(4)
B(1)-N(6)-C(5)	124.4(3)		

1,4-Dien-Struktur sind im Vergleich mit **7** die cyclischen Bindungsabstände des C_3N_2 -Fragments in Richtung auf isolierte C-C-Einfachbindungen und C-N-Doppelbindungen entwickelt [$d_{\text{N}2-\text{C}3}$ 1.274(5), $d_{\text{C}3-\text{C}4}$ (1.468(7)), $d_{\text{C}4-\text{C}5}$ 1.491(5), $d_{\text{C}5-\text{N}6}$ 1.269(5) \AA], während die Geometrie des Fragments N_2BF_2 erwartungsgemäß durch diesen Wechsel wenig beeinflusst wird. Die auffälligste Veränderung in der Geometrie des Sechsrings durch Protonierung von **7** ist jedoch zweifellos die Aufhebung der Planarität, die in **11** durch die Ausbildung einer Bootkonformation ersetzt wird; hierbei bilden die Ebenen $\text{N}2-\text{B}1-\text{N}6$ und $\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5$

mit der zentralen Ringebene $\text{N}2-\text{C}3-\text{C}5-\text{N}6$ Winkel von 7.0 bzw. 7.6 $^\circ$.

Zur Überprüfung dieses Befundes haben wir eine AM1-Berechnung^{12a,b)} auch von **11** durchgeführt (Tab. 3). Die hierbei erhaltenen Bindungsabstände und Bindungswinkel des Vinamidin-Fragments stimmen in guter Näherung mit den experimentell bestimmten Werten überein, während auch hier erhebliche Abweichungen in der Bindungsgeometrie des Bors zu verzeichnen sind^{12c)}. Eine vergleichende Berechnung ergab für **11**, analog zu **12**, ein Energieminimum für die planare Ringkonformation; jedoch liegt die Energiedifferenz zur experimentell beobachteten Bootform im Bereich der Fehlergrenzen ($< 2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Deshalb schreiben wir die in der experimentell gefundenen Geometrie auftretende Faltung des Rings Packungseffekten zu, die im Kristall vermutlich in erster Linie durch den Einbau der voluminösen PF_6^- -Gegenionen verursacht werden.

Schlußbetrachtung

Die formale Verwandtschaft des Dihydro-1,3,2-diazaborinins **7** sowie des hieraus erhältlichen Kations **11** mit den carbocyclischen Ringsystemen **5** und **12** wird durch die experimentelle und rechnerische Ermittlung ihrer Strukturen eindrucksvoll bestätigt. Bemerkenswert erscheint hier vor allem die geringe Energiedifferenz zwischen der in jedem Falle energieärmsten planaren Ringgeometrie und hiervon durch Faltung abgeleiteten Strukturen; dies führt parallel bei den ionischen Verbindungstypen **10** und **11** zu merklichen Packungseffekten. Als ebenfalls beachtlich im Sinne einer inhaltlichen Bestätigung des Isosteriekonzepts stufen wir die chemische Analogie der Systeme **7** und **5** ein, die wir am Beispiel der bei den carbocyclischen Derivaten als Birch-Reduktion bedeutsamen Protonierung im Rahmen dieser Arbeit näher ausgeführt haben.

Der Vergleich experimenteller und berechneter Strukturdaten des Dihydro-1,3,2-diazaborinin-Systems bestätigt darüber hinaus erneut die Schwäche des AM1-Programms zur Berechnung von Bor-Element-Daten, da die Normierung des Basissatzes auf ausgewählte Standardbindungen der großen Variationsbreite des Elements Bor bezüglich seiner Kovalenzradien in speziellen Bindungssituationen nicht hinreichend Rechnung trägt.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine freundliche Förderung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. *N*-Methyl-4-(methylimino)-2-penten-2-amin (**6**)⁹⁾ wurde nach Literaturangaben erhalten. — NMR: Bruker WM 300 (^{13}C -NMR), Bruker WP 80 (^{11}B -NMR) und JEOL PMX 60 SI (^1H -NMR). — MS: Varian MAT 311.

Röntgenstrukturanalyse von 7^{3d)}: Ein Kristall der ungefähren Dimensionen $0.31 \times 0.25 \times 0.18 \text{ mm}$ wurde auf einem Nicolet-R3mV-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur vermessen. Zelldimensionen: $a = 14.636(4)$, $b = 7.167(2)$, $c = 11.810(3) \text{ \AA}$, $\beta = 134.21(2)^\circ$, $V =$

888.0(5) Å³, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $d_{\text{ber.}} = 1.302 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.05 \text{ mm}^{-1}$. Datensammlung von 1297 unabhängigen Intensitäten, davon 906 als beobachtet behandelt [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung nach F in der vollen Matrix von 82 Parametern erfolgten mit SHELXTL-PLUS³⁵. Die Wasserstoffatom-Lagen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und frei mit isotropen Versetzungsfaktoren, alle übrigen Atome mit anisotropen Versetzungsfaktoren verfeinert. $R = 0.053$, $R_w = 0.053$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 3 \cdot 10^{-4} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.19 e/Å^3 .

Röntgenstrukturanalyse von **11** (PF_6^- -Salz)³⁴: Kristall: ca. $0.47 \times 0.39 \times 0.27 \text{ mm}$ (erhalten durch Einleiten von PF_5 in eine Lösung von **7** in feuchtem Dichlormethan), Zelle: $a = 6.472(1)$, $b = 8.596(1)$, $c = 13.201(2) \text{ Å}$, $\alpha = 71.86(1)$, $\beta = 78.30(1)$, $\gamma = 69.35(1)^\circ$, $V = 649.5(2) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, triklin, Raumgruppe PT , $d_{\text{ber.}} = 1.437 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.256 \text{ mm}^{-1}$, 2311 unabhängige Intensitäten, davon 2006 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$], Verfeinerung von 187 Parametern mit Wasserstoffatomlagen als starre Gruppen ($C-H$ 0.96 Å , $H-C-H$ 109.5°) und dem 1.2-fachen isotropen Versetzungsfaktor des zugehörigen Kohlenstoffatoms. Die anisotropen Versetzungsfaktoren der Fluoratome des Anions deuten auf starke Fehlrdnungen. $R = 0.079$, $R_w = 0.098$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 1.14 \cdot 10^{-3} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.59 e/Å^3 , sonstige Angaben wie für **7**.

2,2-Difluor-1,3,4,6-tetramethyl-3-aza-1-azonia-2-borata-4,6-cyclohexadien (7): Eine Lösung von 2.81 g (20 mmol) Et_2O-BF_3 und 2.75 ml (20 mmol) $N(C_2H_5)_3$ in 50 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 2.5 g (20 mmol) **6** in 25 ml Benzol versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Der aus der filtrierten Lösung isolierte Feststoff wird bei $0.1 \text{ Torr}/150^\circ\text{C}$ sublimiert. Ausb. 2.4 g (68%), farblose Kristalle. Schmp. 165°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 4.90$ (s, 1H; CH), 3.00 (s, 6H; NCH_3), 2.02 (s, 6H; CCH_3). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Et_2O-BF_3 ext.): $\delta = 3.31$ (t), $J(^{10}\text{B},^{11}\text{B}) = 32.2 \text{ Hz}$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 161.92$ (C-4,6), 94.00 (C-5), 31.38 (NCH_3), 19.65 (CCH_3). — MS (70 eV): m/z (%) = 174 (100) [M^+], 159 (58) [$M^+ - CH_3$], 155 (22) [$M^+ - F$], 144 (46) [$M^+ - 2 CH_3$].

$C_7H_{13}BF_2N_2$ (174.0) Ber. C 48.32 H 7.55 N 16.09
Gef. C 48.11 H 7.47 N 16.17

2,2-Difluor-1,3,4,6-tetramethyl-1,3-diazonia-2-borata-3,6-cyclohexadien-tetrafluoroborat (11): Eine Lösung von 1.74 g (10 mmol) **7** in 20 ml Dichlormethan wird mit 1.62 g (10 mmol) Et_2O-HBF_4 versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Zugabe von 50 ml Diethylether zur filtrierten Lösung ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Ausb. 2.20 g (84%), farblose Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , TMS int.): $\delta = 3.44$ (s, 6H; NCH_3), 2.51 (s, 6H; CCH_3), CH_2 nicht beobachtet. — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3NO_2 , Et_2O-BF_3 ext.): $\delta = 1.39$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , TMS int.): $\delta = 186.47$ (C-4,6), 46.28 (C-5), 37.75 (NCH_3), 23.46 (CCH_3).

$C_7H_{14}B_2F_6N_2$ (261.8) Ber. C 32.12 H 5.40 N 10.70
Gef. C 32.31 H 5.61 N 10.22

CAS-Registry-Nummern

6: 126329-25-7 / **7**: 125979-13-7 / **9**: 126329-29-1 / **11** · BF_4^- : 126329-27-9 / **11** · PF_6^- : 126329-28-0 / PF_5 : 7647-19-0

¹⁾ Übersicht: D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **88** (1976) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 459; R. Knorr, A. Weiß, *Chem. Ber.* **115** (1982) 139, und dort zitierte Literatur.

- ²⁾ Übersicht: R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, London 1978; A. R. Siedle in G. Wilkinson (Ed.) *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ³⁾ Vgl. z. B.: N. Kuhn, M. Speis, *Inorg. Chim. Acta* **145** (1988) 5; V. A. Shreider, *ibid.* **64** (1982) L101; R. Knorr, A. Weiß, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2104; M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, M. D. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1716; Y. Nishida, N. Oishi, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* **32** (1979) 7; P. W. DeHaven, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 827; S. A. Brawner, I. J. B. Lin, Jong-Ho Kim, G. W. Everett, *ibid.* **17** (1978) 1304; M. Bottrill, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, M. K. Lloyd, S. H. Taylor, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1150, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ Übersicht über frühere Arbeiten: B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 749.
- ⁵⁾ V. A. Dorokhov, O. G. Boldyreva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, 2089; Yu. N. Bubnov, A. V. Tsyban, B. M. Mikhailov, *ibid.* **1976**, 2842; V. A. Dorokhov, O. G. Boldyreva, B. M. Zolotarev, O. S. Chizhov, B. M. Mikhailov, *ibid.* **1976**, 1843.
- ⁶⁾ E. Hohaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484** (1982) 41; E. Hohaus, K. D. Klöppel, B. Panschold, H.-R. Schulten, *ibid.* **493** (1982) 41.
- ⁷⁾ A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.* **718** (1968) 208.
- ⁸⁾ Hierzu analog sind entsprechende Malonsäure-Derivate zugänglich: K. Hartke, B. Krug, R. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 370; B. Krug, K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **317** (1984) 883.
- ⁹⁾ S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 1903.
- ¹⁰⁾ Für **6** belegen MO-Berechnungen die unsymmetrische Enamin-Form; im Kristall hingegen weist das Molekül C_2 -Symmetrie auf: N. Kuhn, A. Kuhn, M. Speis, D. Bläser, R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹¹⁾ Vgl. hierzu: J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin 1988.
- ¹²⁾ ^{12a)} M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902. — ^{12b)} MOPAC (Version 5.0) QCPE 455. — ^{12c)} Vgl. hierzu: M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *Organometallics* **7** (1988) 513.
- ¹³⁾ GAUSSIAN 86 (Revision C Version), M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, *Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit*, Pittsburgh PA 1984.
- ¹⁴⁾ R. Hoffmann, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 598.
- ¹⁵⁾ G. A. Olah, G. Asensio, H. Mayr, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4347.
- ¹⁶⁾ J. Burdon, I. W. Parsons, E. J. Avramides, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 1266.
- ¹⁷⁾ R. C. Haddon, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3608.
- ¹⁸⁾ A. J. Birch, A. L. Hinde, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6430.
- ¹⁹⁾ C. H. de Puy, V. M. Bierbaum, R. J. Schmitt, R. H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2920.
- ²⁰⁾ Die durch die Änderung der Bindungsverhältnisse bewirkte Umpolung der Ladungsverteilung ist für die organische Synthese von Bedeutung; zur Chemie von $C_6H_7Fe(CO)_3^+$ vgl.: A. Kuhn, N. Kuhn in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Fe Organoniron Compounds*, B15 (J. Füssel, Ed.), Springer, Berlin 1988.
- ²¹⁾ Zur Chemie der Meisenheimer-Komplexe vgl.: F. Terrier, *Chem. Rev.* **82** (1982) 78; G. A. Artamkina, M. P. Egorov, I. P. Beletskaya, *ibid.* **82** (1982) 427.
- ²²⁾ N. S. Nudelman, P. MacCormack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 227.
- ²³⁾ S. Yamabe, T. Minato, Y. Kawabata, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 235.
- ²⁴⁾ R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1978) 733.
- ²⁵⁾ H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka, A. Furusaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 2866.
- ²⁶⁾ N. Kuhn, A. Kuhn, R. Boese, N. Augart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 975.
- ²⁷⁾ N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, R. Boese, **21. Hauptversammlung der GDCh**, Berlin 1987, Abstr. Nr. AC 8; N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁸⁾ Zur Protonierung analoger Systeme vgl. Lit.⁸⁾ sowie: J. E. Douglass, P. M. Bareliski, R. M. Blankenship, *J. Heterocycl. Chem.* **10** (1973) 255; B. M. Mikhailov, G. S. Ter-Sarkisyan, N. N. Go-

- vorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, 2756; B. M. Mikhailov, V. A. Dorckhov, O. G. Boldyreva, *ibid.* **1978**, 2574.
- ²⁹⁾ A. J. Birch, A. L. Hinde, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 284.
- ³⁰⁾ P. W. Rabideau, D. L. Huser, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 4266.
- ³¹⁾ G. Dallinga, L. H. Toneman, *J. Mol. Struct.* **1** (1967) 11; H. Oberhammer, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 10.
- ³²⁾ A. Jeffrey, J. Buschmann, C. W. Lehmann, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7218.
- ³³⁾ Die planare Struktur substituierter 1,4-Cyclohexadiene im Kristall ist bereits aus früheren Arbeiten bekannt, vgl. hierzu: L. Norkov-Lauritsen, S. Larsen, M. G. Ettliger, J. W. Jaroszewski, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38** (1982) 3107, und dort zitierte Literatur.
- ³⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54419, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Rev. 3.4.1988.

[420/89]