

**DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN  
VON DIBORA[5]RADIALENEN UND  
VON DIALLENYLBORANEN**

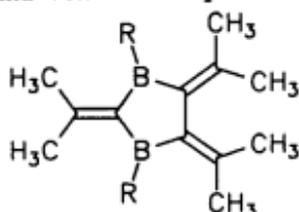
**INAUGURAL-DISSERTATION  
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE  
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT  
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT  
HEIDELBERG**

**vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Markus Enders  
aus Bad Kreuznach**

**1992**

#### 4. Zusammenfassung

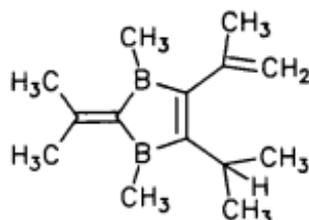
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Synthesen, Umlagerungen und Komplexierungen von 1,3-Dibora[5]radialenen und von Diallenylboranen.



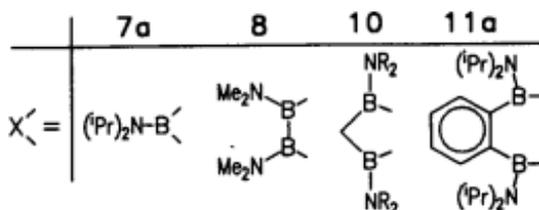
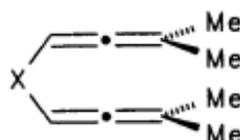
1a R=Cl

1b R=Me

1c R=NMe<sub>2</sub>



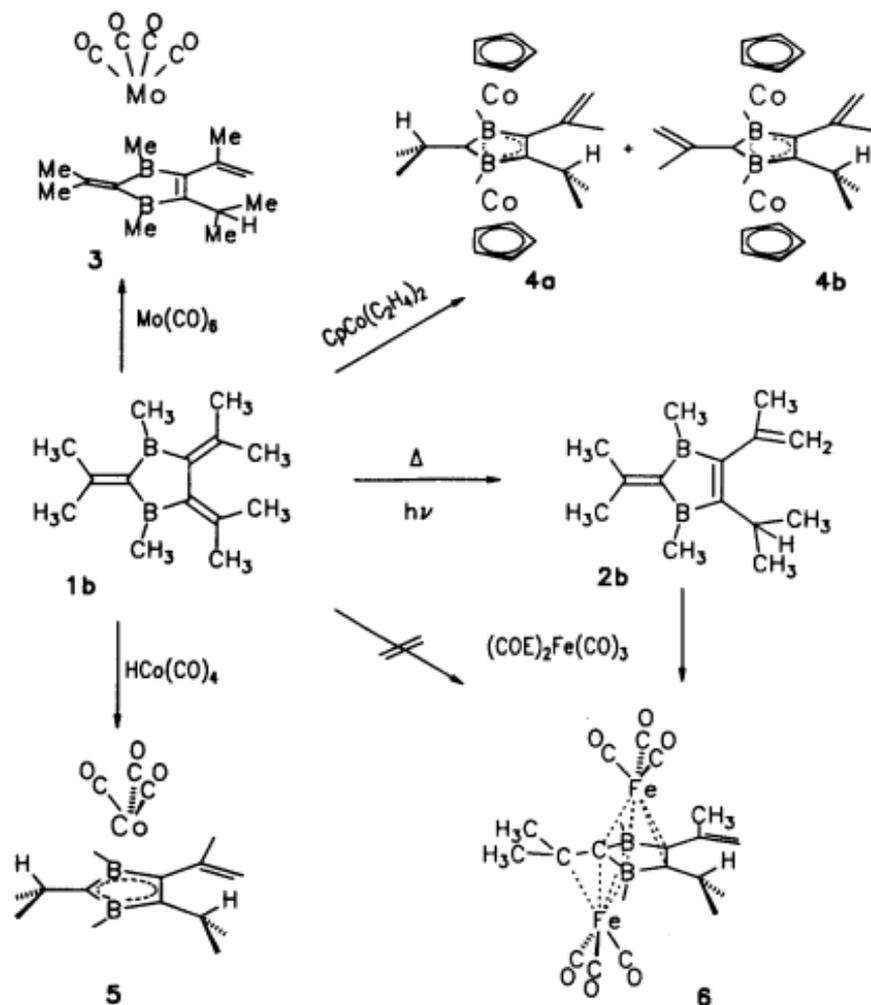
2b



Die Synthese des Diboraradialengerüsts gelingt durch Zinn-Bor-Austausch zwischen  $(\text{Me})_2\text{C}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  und  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{BCl}_2)-(\text{BCl}_2)\text{C}=\text{CMe}_2$ . Unter Abspaltung von Trimethylzinnchlorid entsteht die gelbe Dichlorverbindung 1a. Die Aminierung führt zum farblosen Dimethylaminoderivat 1c, das isoelektronisch mit dem homocyclischen Decamethyl[5]radialen ist. Durch Substitution der Chloratome in 1a mit Methylithium erfolgt die Darstellung der intensiv gelben Octamethylverbindung 1b. Diese lagert sich beim zehntägigen Erhitzen auf 110°C in das farblose Diborafulven 2b um. In weniger als drei Stunden erfolgt die Umlagerung auf photochemischem Weg. Diese sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung ist als pericyclische Reaktion thermisch symmetrieeerlaubt, wenn sie suprafacial verläuft. Die Verdrillung des Butadiengerüsts begünstigt jedoch eine antarafaciale Wasserstoffwanderung, die thermisch

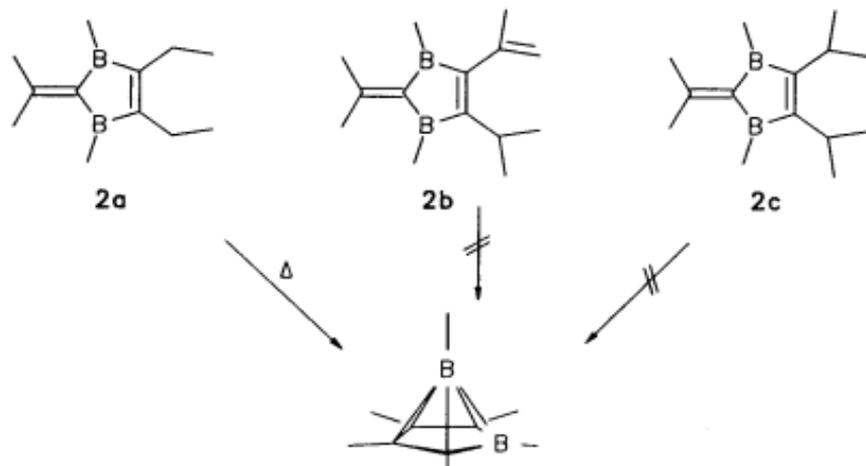
symmetrieverboten ist, durch UV-Licht jedoch stark beschleunigt wird.

Die Reaktivität von **1b** gegenüber Metallkomplexfragmenten wurde getestet. Dabei konnten die Molybdän-, Cobalt- und Eisenkomplexe **3**, **4**, **5** und **6** isoliert werden, die mit Ausnahme von **5** kristallstrukturanalytisch untersucht wurden.

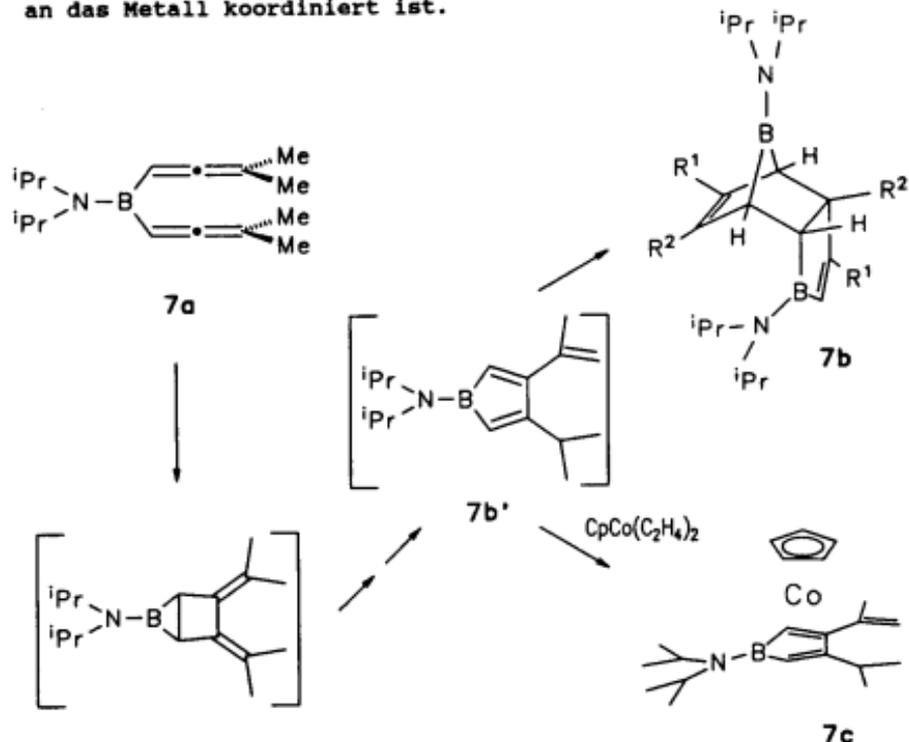


Es zeigt sich, daß mit **1b** Metallkomplexe erhalten werden, wenn während der Komplexbildung eine Umlagerung zum 1,3-Diborafulven stattfindet. Eine Koordination an das Butadiengerüst in **1b** wird nicht beobachtet. Die Zweikernverbindung **6** entsteht aus Bis-cycloocten-tricarbonyl-eisen und **2b**, nicht aber aus **1b**. In **6** liegt eine slipped Tripeldecker-Struktur mit  $\eta^4$ - und  $\eta^5$ -Koordination zweier  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten vor. Diamagnetisches **6** hat 32 VE. Mit Hilfe der Isolobalanalogie kann das Teilgerüst  $(\text{C}_2\text{B}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3$  als Trimethylenmethan-analoger Eisentricarbonyl-Komplex beschrieben werden. Die paramagnetischen 31 VE Tripeldecker-Komplexe **4a** und **4b** entstehen durch intra- und intermolekulare Wasserstoff-Übertragung aus **1b** in Gegenwart des  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ -Fragments. Oxidation mit  $\text{AgBF}_4$  führt zu den diamagnetischen 30 VE Komplexen **4a**<sup>+</sup> und **4b**<sup>+</sup>.

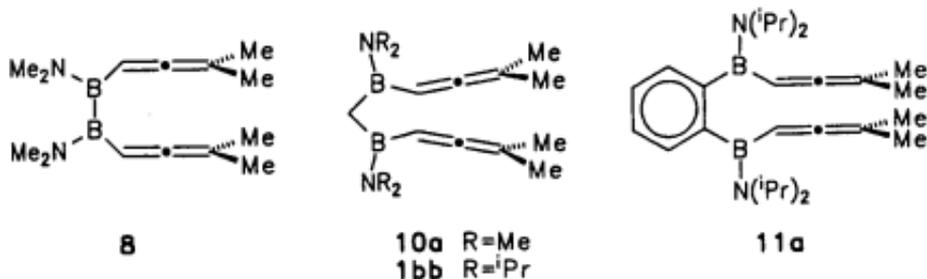
Das Diborafulvenderivat **2b** ist thermisch sehr stabil und lagert nicht in ein *nido*-Tetracarbahexaboran um, wie es vom Diethyltetramethylderivat **2a** bekannt ist. Die erhöhte Stabilität von **2b** ist auf sterische Effekte und nicht auf eine elektronische Stabilisierung durch die konjugierte Doppelbindung der Isopropenylgruppe zurückzuführen. Dies konnte durch Darstellung des neuen, ebenfalls sehr stabilen Diisopropylderivats **2c** gezeigt werden.



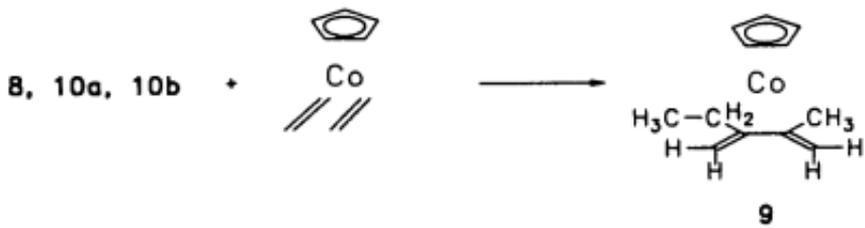
Während im cyclischen **1b** bei der [1,5]-H-Verschiebung aus einer C-C-Einfachbindung eine Doppelbindung entsteht, findet im Diallenylboran **7a** mit der Wasserstoffwanderung eine C-C-Bindungsknüpfung statt. Dabei bildet sich das Borol-Derivat **7b'**, das sich durch Diels-Alder-Reaktion zu **7b** stabilisiert. In Gegenwart des  $(C_5H_5)Co$ -Fragments bildet sich die Borol-Sandwichverbindung **7c**. Die Abwinkelung entlang C2C5, die kurze B-N- und die lange B-Co-Bindung zeigen, daß das Bor nur schwach an das Metall koordiniert ist.



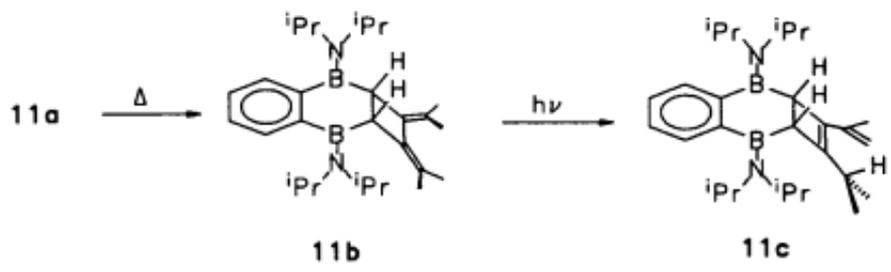
Die Bildung von **7b'** zeigt, daß Diallenylborane Vorstufen für neue ungesättigte Borheterocyclen sind. Um dieses Reaktionsprinzip auf andere Systeme anzuwenden, wurden die Diallenyldiborverbindungen **8**, **10a**, **10b** und **11a** synthetisiert.



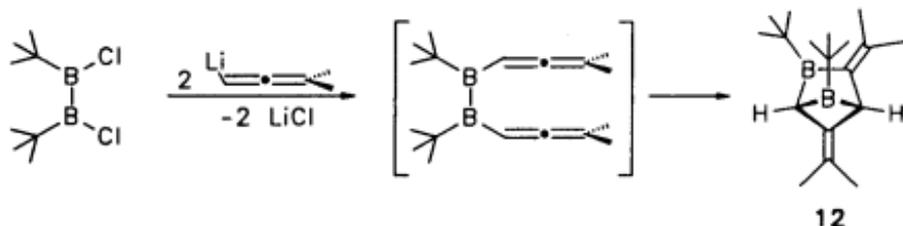
Die Cyclisierung von **8** zum 1,2-Diboracyclohexadien oder von **10a** und **10b** zum 1,3-Diborepin gelangen nicht. Bei der Reaktion mit  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  entsteht der Komplex **9**, der kein Bor enthält.



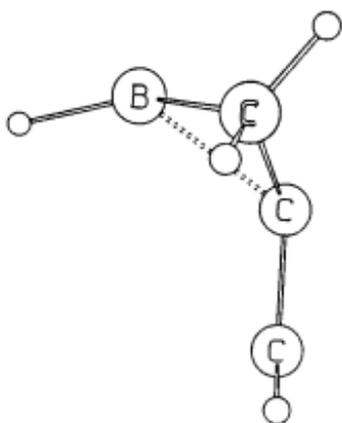
**11a** kann thermisch zu **11b** cyclisiert werden, das sich photochemisch in **11c** umlagert. Beide Tricyclen sind im Festkörper stark gefaltet und haben eine sehr lange (1.61 Å) C-C-Bindung im Cyclobutan- bzw. im Cyclobuten-Ring. Eine disrotatorische Ringöffnung zum Diboracyclooctatrien **11d** gelang nicht.



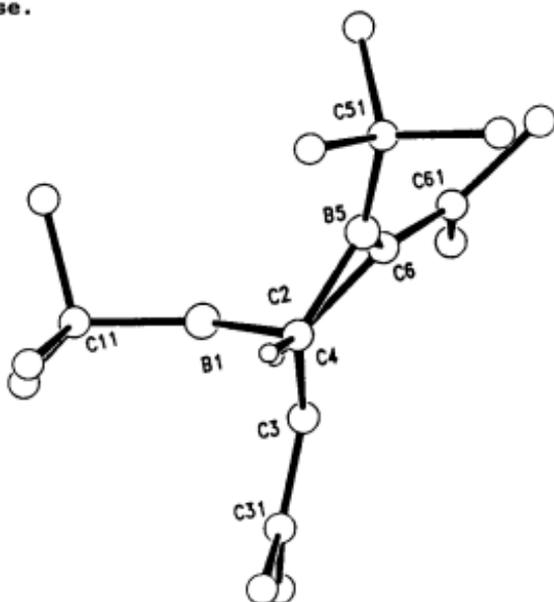
Die Diallanylborverbindungen **7**, **8**, **10** und **11a** sind isolierbar, solange sie am Bor aminosubstituiert sind. Versucht man 1,2-Bis-(tert-butyl)-1,2-bis(3,3-dimethylallenyl)-diboran(4) darzustellen, so gelangt man direkt zum Bicyclus **12**.



Es liegt ein in 2,4-Position überbrücktes 1-Boretan vor, indem das Boratom mit der exocyclischen C=C-Doppelbindung an C3 wechselwirkt. Dies äußert sich in einem kurzen Abstand von 1.74 Å zwischen B1 und C3, einer Abwinkelung der Substituenten an B1 und C3 zur Ringmitte hin und einer Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals auf  $\delta = 33$ . IGLO und ab initio-Rechnungen (P.v.R.Schleyer) am 3-Methyliden-boretan als Modellsystem bestätigen diese Ergebnisse.

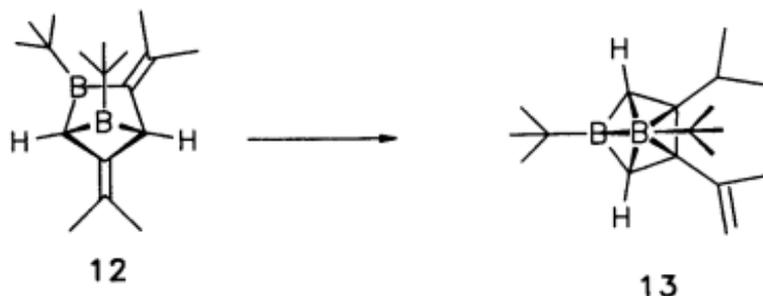


Molekülstruktur von  
3-Methyliden-boretan  
(ab initio-Rechnungen)

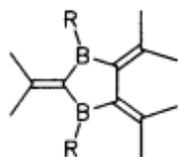


Molekülstruktur von **12**  
(Röntgenstrukturanalyse)

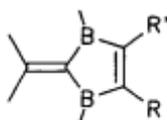
12 lagert sich bei Raumtemperatur langsam, bei 100°C mit einer Halbwertszeit von 15 min in das *nido*-Tetracarbahexaboran 13 um. Als Zwischenstufe ist ein in 2,4-Position überbrücktes 1,3-Diboretan anzunehmen, das sich nach einer [1,5]-H-Verschiebung zu 13 stabilisiert.



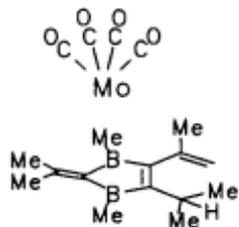
12 kann somit als ein neues  $\text{C}_4\text{B}_2$ -Isomeres aufgefaßt werden, das kinetisch stabilisiert ist. Erst nach Gerüstumlagerung und Wanderung eines H-Atoms können zwei Elektronen der lokalisierten  $\pi$ -Bindungen in die Clusterbildung einbezogen werden.



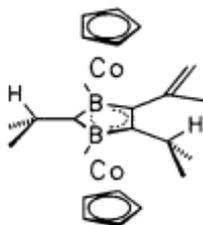
1a R=Cl  
 1b R=Me  
 1c R=NMe<sub>2</sub>



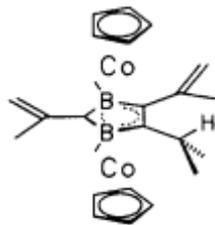
	R	R'
2a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
2b	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
2c	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>



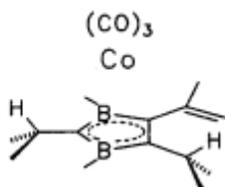
3



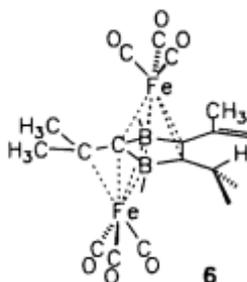
4a



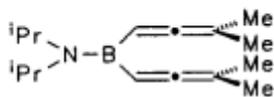
4b



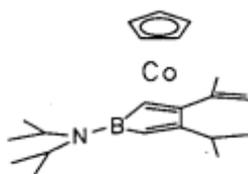
5



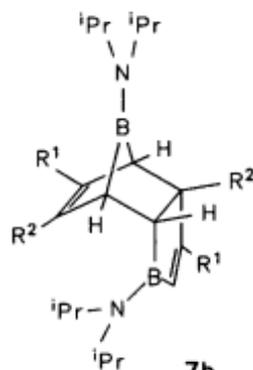
6



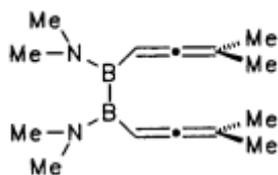
7a



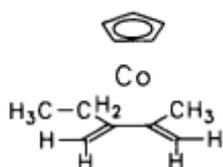
7c



7b



**8**

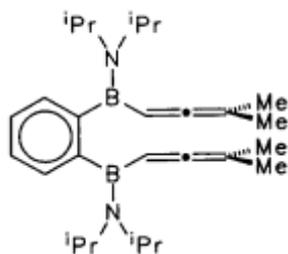


**9**

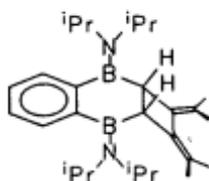


**10a** R = Me

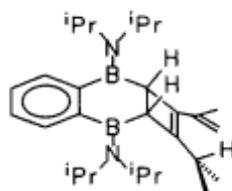
**10b** R = *i*Pr



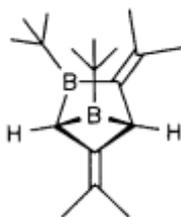
**11a**



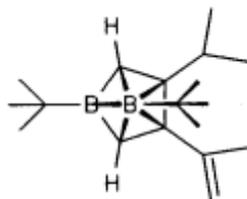
**11b**



**11c**



**12**



**13**