Differenzelektronendichte im gefalteten 2 π -aromatischen System eines 1,3-Dihydro-1,3-diborets

Difference Electron Density in a Folded 2 π -Aromatic System of a 1,3-Dihydro-1,3-diborete

Hermann Irngartinger*, Jürgen Hauck, Walter Siebert und Manfred Hildenbrand

Organisch- und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-W-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 1621–1624 (1991); eingegangen am 16. Juli 1991

1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-dihydro-1,3-diborete, Crystal Structure,
X–X Difference Electron Density Distribution, Nonplanar Aromatic System

The crystal structure and the X–X difference electron density distribution of 1,3-bis(diisopropylamino)-1,3-dihydro-1,3-diborete (**1**) has been determined at the temperature of 107 K. Both π -electrons of the folded aromatic four membered ring system (folding angle 47.6°) are uniformly distributed on the four ring bonds with equal lengths (B–C 1.524 Å). These bonds are significantly bent.

1. Einleitung

Im antiaromatischen Cyclobutadien **A** alternieren Einfach- und Doppelbindungen. Abweichungen von der planaren Anordnung, bedingt durch sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten, sind nur sehr gering [1]. Differenzelektronendichtebestimmungen bestätigen dieses Bindungskonzept [2]. Das Cyclobutadiendikation **B** ist ein Hückel-Aromat mit zwei π -Elektronen. Entgegen der Erwartung, daß Hückel-Aromaten eine planare Geometrie bevorzugen sollten, ist nach quantenmechanischen Berechnungen eine gefaltete Struktur **C** stabiler [3]. Für das isoelektronische 1,3-Diboracyclobutadien 1,3-Dihydro-1,3-diboret **D** wurde die gleiche Geometrie vorhergesagt [4] und inzwischen an Derivaten durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen [5]. Um experimentelle Ergebnisse zur Elektronendichteverteilung in den Bindungen dieses dreidimensionalen aromatischen Systems zu erhalten, haben wir die Differenzelektronendichte am 1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-di-

hydro-1,3-diboret **1** [5 a, b] nach der X–X-Methode bestimmt.

2. Experimenteller Teil

Kristallographische Daten bei 107 K: $C_{14}N_2B_2H_{30}$, farblose Platten aus Ether, Kristallgröße 0,4 × 0,4 × 0,45 mm, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7,8025(6)$, $b = 10,8469(11)$, $c = 19,8563(19)$ Å, $\beta = 96,60(1)^\circ$, $V = 1669,4(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 0,987$ Mg m⁻³, $Z = 4$, $F(000) = 552$; MoK α -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan), Transmission 91,7–99,9%, $\mu = 0,052$ mm⁻¹; alle Reflexe im niedrigen ($\theta < 28^\circ$) und die starken Reflexe ($|F(hkl)| > 3$) im hohen Bragg-Winkelbereich ($28^\circ < \theta < 55^\circ$) wurden dreimal vermessen (insgesamt 16531 Reflexe) und anschließend gemittelt, nach Mittelung ($R_{\text{int}} = 0,026$) 6245 unabhängige Reflexe, davon beobachtet 5774 ($I > 2,65\sigma(I)$) im Bereich bis $\sin\theta/\lambda = 1,15$ Å⁻¹. Strukturlösung mit Multan [6]. Verfeinerung (C, N, B anisotrop) mit 3163 Reflexen hoher Ordnung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Irngartinger.

$\sin\theta/\lambda > 0,66 \text{ \AA}^{-1}$, $R = 0,066$. Parameter der H-Atome (isotrop) aus der Verfeinerung mit Reflexen niedriger Ordnung ($R = 0,045$). Hirshfeld-Test [7]: Mittlere Differenz der anisotropen Auslenkungsparameter entlang der Bindungen $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^3$. Rechnungen mit SDP-Programmsystem [8] auf PDP-11/44-Rechner und lokalen Programmen auf IBM-3090-Rechner des Universitätsrechenzentrums. Tab. I gibt die Koordinaten der Schweratome und die äquivalenten Auslenkungsparameter, Tab. II die Bindungslängen und -winkel von **1** wieder.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55613, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Der Vierring von **1** ist deutlich gefaltet in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen [3] und Röntgenstrukturanalysen anderer Derivate [5]. Die Abweichung von der Planarität beträgt für die CBC-Ebenen $47,6^\circ$. Durch die Faltung wird der 1,3-Abstand $C1 \cdots C2$ $1,755(1) \text{ \AA}$ verkürzt ($B1 \cdots B2$ $2,280(2) \text{ \AA}$; Abb. 1). Er ist kürzer, als in anderen Derivaten gefunden ($1,814$ [5a], $1,805$ [5b], $1,966 \text{ \AA}$ [5c]) bzw. für 1,3-Diamino-1,3-dihydro-1,3-diboret ($1,816$ [4c]) berechnet wurde, so daß transannulare Wechselwirkungen zu erwarten sind. Die vier B–C-Bindungen mit einer durchschnittlichen Länge von $1,524(2) \text{ \AA}$ (Abb. 1; Tab. II) sind innerhalb der Fehlergrenze gleich lang. Wie man für ein aromatisches System erwartet, liegt die Bindungsordnung zwischen einer B–C-Einfachbindung (im Mittel $1,60 \text{ \AA}$ [9–11]) und einer B–C-Doppelbindung (im Mittel $1,41 \text{ \AA}$ [10–12]). Sämtliche Vierringatome sind pyramidalisiert. Die B–N-Vektoren sind gegen die CBC-Ebenen um $5,9^\circ$ in Richtung der equatorialen Stellung geneigt, um eine bessere $1,2-\pi$ -Überlappung, die durch die Torsion der Faltung reduziert wurde, zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu sind die C–H-Vektoren in Richtung der axialen Stellung um $23,3^\circ$ geneigt, so daß eine Verstärkung der 1,3-C $\cdots$ C-Wechselwirkung resultiert. Die Neigung ist etwa doppelt so groß wie in anderen Derivaten [5] bzw. wie theoretisch berechnet [4c]. Die Länge der

Tab. I. Koordinaten der Schweratome und äquivalente Auslenkungsparameter ($\times 10^4 \text{ \AA}^3$) von **1** bei 107 K. U_{equ} ist ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{equ}
N 1	0,4662(1)	0,2540(1)	0,5614(1)	171(3)
N 2	0,7940(1)	0,1973(1)	0,3657(1)	157(3)
C 1	0,5287(1)	0,1382(1)	0,4428(1)	187(4)
C 2	0,7246(1)	0,1412(1)	0,4960(1)	180(4)
C 3	0,5511(1)	0,2950(1)	0,6279(1)	171(4)
C 4	0,6502(2)	0,1907(2)	0,6663(1)	261(5)
C 5	0,6692(3)	0,4056(2)	0,6205(1)	294(6)
C 6	0,2776(2)	0,2690(2)	0,5478(1)	210(4)
C 7	0,2197(3)	0,4034(2)	0,5526(1)	328(7)
C 8	0,1817(2)	0,1848(2)	0,5930(1)	295(6)
C 9	0,9838(1)	0,2022(1)	0,3755(1)	173(4)
C 10	1,0652(2)	0,1042(1)	0,3337(1)	248(5)
C 11	1,0534(2)	0,3310(2)	0,3625(1)	254(5)
C 12	0,7064(1)	0,2202(1)	0,2969(1)	174(4)
C 13	0,5830(2)	0,3301(2)	0,2964(1)	255(5)
C 14	0,6115(2)	0,1059(2)	0,2672(1)	267(6)
B 1	0,5561(2)	0,1987(1)	0,5125(1)	173(4)
B 2	0,7027(2)	0,1726(1)	0,4206(1)	165(4)

Tab. II. Bindungslängen ($\text{\AA}$) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **1** bei 107 K.

N1–C3	1,476(1)	N1–B1–C1	141,9(1)
N1–C6	1,475(2)	N1–B1–C2	147,1(1)
N1–B1	1,397(2)	N1–C3–C4	111,9(1)
N2–C9	1,473(1)	N1–C3–C5	111,3(1)
N2–C12	1,477(1)	N1–C6–C7	112,9(1)
N2–B2	1,394(1)	N1–C6–C8	111,7(1)
C1–B1	1,525(2)	N2–B2–C1	145,7(1)
C1–B2	1,521(2)	N2–B2–C2	143,1(1)
C2–B1	1,524(2)	N2–C9–C10	112,1(1)
C2–B2	1,526(1)	N2–C9–C11	112,5(1)
C3–C4	1,524(2)	N2–C12–C13	111,2(1)
C3–C5	1,531(2)	N2–C12–C14	111,9(1)
C6–C7	1,532(3)	C1–B1–C2	70,3(1)
C6–C8	1,535(2)	C1–B2–C2	70,4(1)
C9–C10	1,531(2)	C3–N1–C6	117,8(1)
C9–C11	1,531(2)	C3–N1–B1	122,8(1)
C12–C13	1,531(2)	C4–C3–C5	110,7(1)
C12–C14	1,527(2)	C6–N1–B1	119,3(1)
		C7–C6–C8	111,3(1)
		C9–N2–C12	117,8(1)
		C9–N2–B2	120,1(1)
		C10–C9–C11	111,5(1)
		C12–N2–B2	122,1(1)
		C13–C12–C14	110,7(1)
		B1–C1–B2	96,9(1)
		B1–C2–B2	96,8(1)

B–N-Bindungen ($1,396(2) \text{ \AA}$) liegt in der Größenordnung von B–N-Doppelbindungen (im Mittel $1,38 \text{ \AA}$ [9–11]).

Abb. 1. Struktur von **1** mit Bindungslängen (Å) bei 107 K. Abb. 2. Differenzelektronendichte in den CBC-Ebenen von **1**. Konturintervall $0,05 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Nulllinie gepunktet, negative Werte gestrichelt.

In Abb. 2 sind die Elektronendichteschnitte der beiden CBC-Ebenen des gefalteten Vierrings dargestellt. Im Vergleich zu den B–N-Bindungen ist die Biegung der B–C-Bindungen des Vierrings deutlich zu erkennen. Die Dichtemaxima sind um durchschnittlich $0,2 \text{ Å}$ von der Bindungsachse nach außen verschoben. Im Rahmen der Fehlergrenze ($0,03 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$) sind sie gleich hoch und liegen innerhalb dieser Ebenen. Offenbar bedingt durch die unterschiedliche Elektronegativität der Ringatome sind sie von den Boratomen etwas weiter entfernt ($0,84 \text{ Å}$) als von den Kohlenstoffatomen ($0,74 \text{ Å}$). Im Vergleich zum interatomaren B–C-Abstand von $1,524 \text{ Å}$ ist der Bindungsweg von Atom zu Atom in einem Bogen über das Bindungsdichtemaximum $1,58 \text{ Å}$ lang. Der Bindungswegwinkel von den C-Atomen zu den benachbarten Bindungsdichtemaxima beträgt 124° . Der entsprechende Wert für die Boratome beläuft sich auf 93° . Die entsprechenden Bindungswinkel von 97° bzw. 70° (Abb. 1; Tab. II) sind deutlich kleiner.

Abb. 3. Differenzelektronendichte von **1** im Schnitt durch die Zentren der vier B–C-Bindungen.

Abb. 3 zeigt den Schnitt durch die vier Mittelpunkte der Vierringbindungen. Die Elektronendichte, deren Maxima wiederum außerhalb der Kernverbindungslien liegen, verteilt sich in die-

ser Ebene entlang der Vierringbindungen. Nach diesen Ergebnissen sind die zwei π -Elektronen gleichmäßig auf die gebogenen Vierringbindungen verteilt. Dies steht in Übereinstimmung mit den gleich langen B–C-Bindungen im Ring (Abb. 1) und den Ergebnissen aus theoretischen Berechnungen [4]. Die Elektronendichte im Zentrum des Vierrings ist in Abb. 1 und 2 und in senkrechten

Schnitten negativ. Demnach läßt sich trotz der starken Pyramidalisierung der C-Atome und der kurzen C...C-Kontakte mit dieser Methode keine signifikante 1,3-Wechselwirkung feststellen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

-
- [1] H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch und K.-A. Schneider, *Chem. Ber.* **121**, 673 (1988).
 - [2] H. Irngartinger und M. Nixdorf, *Chem. Ber.* **121**, 679 (1988).
 - [3] K. Krogh-Jespersen, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople und D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4301 (1978); M. Bremer und P. v. R. Schleyer, *ibid.* **111**, 1147 (1989).
 - [4] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2589 (1981);
 b) P. v. R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer und E. Kraka, *Angew. Chem.* **96**, 374 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 374 (1984);
 c) P. H. M. Budzelaar, E. Kraka, D. Cremer und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 561 (1986).
 - [5] a) M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, *Angew. Chem.* **96**, 371 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 371 (1984);
 b) P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow und W. Siebert, *ibid.* **98**, 1121 (1986); *ibid. Int. Ed. Engl.* **25**, 1112 (1986);
 c) M. Pilz, J. Allwohn, M. Bühl, P. v. R. Schleyer und A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **46b** (1991), im Druck.
 - [6] MULTAN 11/82, P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, York, England (1982).
 - [7] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 239 (1976).
 - [8] B. A. Frenz und Ass., Inc. College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland (1982).
 - [9] P. Paetzold, C. Pelzer und R. Boese, *Chem. Ber.* **121**, 51 (1988).
 - [10] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth und H. Wagner, *Chem. Ber.* **120**, 659 (1987).
 - [11] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. v. R. Schleyer und A. Berndt, *Angew. Chem.* **101**, 759 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 781 (1989); M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa und A. Berndt, *ibid.* **101**, 761 (1989); *ibid. Int. Ed. Engl.* **28**, 784 (1989).
 - [12] R. Boese, P. Paetzold und A. Trapper, *Chem. Ber.* **120**, 1069 (1987).