

- [1] T. Mukaiyama, T. Takeda, M. Osaki, *Chem. Lett.* **1977**, 1165.  
 [2] T. Mukaiyama, Y. Hirako, T. Takeda, *Chem. Lett.* **1978**, 461.  
 [3] L. F. Tietze, S. Brand, T. Pfeiffer, J. Antel, K. Harms, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 921.  
 [4] T. Mukaiyama, T. Takeda, K. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3368.  
 [5] A. Saba, *Synth. Commun.* **1994**, 5, 695.  
 [6] M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London, **1986**.  
 [7] Kristallstrukturanalyse von **3**:  $C_{12}H_{13}NO$ ,  $M_r = 187.24$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.349(2)$ ,  $b = 13.347(3)$ ,  $c = 6.838(2)$  Å,  $V = 1035.8(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.201$  g cm<sup>-3</sup>,  $m = 6.05$  cm<sup>-1</sup> ( $Cu_{K\alpha}$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å). Die Daten wurden bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC6R-Diffraktometer mit gefilterter  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung und der  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan-Technik zu einem maximalen 2 $\theta$ -Bereich von 119.3° gesammelt. 927 Reflexe wurden gemessen, 420 beobachtet ( $I > 3.00\sigma(I)$ ),  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.050$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELX-86; G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1986**) und einige Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, während der Rest isotrop verfeinert wurde. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen gesetzt und nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58678 angefordert werden.  
 [8] Übersichten: H. Meier, P. K. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 32; T. Ye, A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1091.  
 [9] J. T. Carlock, J. S. Stanovnik, M. Tisler, *Synthesis* **1976**, 754; J. T. Carlock, J. S. Bradshaw, B. Stanovnik, M. Tisler, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1883; *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 519; B. Stanovnik, M. Tisler, E. Voncina, *Heterocycles* **1979**, 761; Y. Tamura, H. Ikeda, C. Mukai, S. M. M. Bayomi, M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 3430.  
 [10] E. Lee, K. W. Jung, Y. S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1023; J. Adams, M. Poupart, L. Grenier, C. Schaller, N. Onimet, R. Frenette, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1749.  
 [11] M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, L. K. Daniel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7819, zit. Lit.  
 [12] Die Bildung des in Schema 2 gezeigten bicyclischen Intermediats ist durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Reaktionsgemischs nach 50 % Umsatz gesichert; bisher scheiterten allerdings alle Versuche, das Intermediat zu isolieren.  
 [13] Nach 60 % Umsatz (20 h, Raumtemperatur) verringerte sich die Ausbeute, und nach vollständiger Reaktion (2 d) wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten.  
 [14] L. E. Burgess, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9858, zit. Lit.  
 [15] Das Verhältnis wurde durch 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.  
 [16] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1981**, S. 258–262; R. G. Abraham, J. Fisher, P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **1988**, S. 29–33; J. K. Witesell, T. LaCour, R. L. Lowell, J. Pojman, P. Ryan, A. Yamada-Nosaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 991.  
 [17] C. V. Winder, M. Welford, J. Wax, A. H. Kaump, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1966**, 154, 161.  
 [18] J. F. Cavalla, R. A. Selway, J. Wax, L. Scotti, C. W. Winder, *J. Med. Chem.* **1962**, 5, 441; M. Langlois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2976, zit. Lit.  
 [19] A. I. Meyers, L. Snyder, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3814.

## Synthese und Struktur eines dendritischen Polysilans\*\*

Joseph B. Lambert\*, Jodi L. Pflug und Charlotte L. Stern

Die Chemie der oligomeren und polymeren Silane ( $-SiR_2-$ )<sub>n</sub> hat während der letzten zwanzig Jahre eine Blütezeit erlebt<sup>[1]</sup>, nicht zuletzt weil diese Substanzen interessante strukturelle, elektronische und optische Eigenschaften aufweisen. Diese vor-

teilhaften Eigenschaften können aber durch die im Vergleich zu C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen geringe Stabilität der Si-Si-Bindungen in Polysilanketten zunichte gemacht werden<sup>[1]</sup>. So können Si-Si-Bindungen durch saure Katalysatoren isomerisiert und durch Nucleophile, Elektrophile oder durch Licht gespalten werden<sup>[2]</sup>. Im letzten Jahrzehnt wurde auf dem Gebiet der dendritischen Polymere, die sich durch ihre von einem Initiator aus gehend immer weiter verzweigenden Strukturen auszeichnen<sup>[3]</sup>, ein rascher Fortschritt erzielt. Solche Moleküle haben meist eine annähernd kugelförmige Gestalt, so daß viele ihrer Bindungen dem Angriff von Reagentien in Lösung nicht zugänglich sind.

Unser Ziel war es, Dendrimere zu synthetisieren, die ausschließlich aus Polysilanketten aufgebaut sind. Eine derartige Struktur sollte wegen der weniger leicht anzugreifenden, im Molekülinneren abgeschirmten Si-Si-Bindungen recht stabil sein. Da die dendritische Struktur viele Verzweigungsstellen enthält, läßt sich formal die längste Polysilankette vielfach durch das Molekül legen. Eine solche strukturelle Redundanz bedeutet, daß die Spaltung einer einzelnen Si-Si-Bindung mit hoher Wahrscheinlichkeit keinen Einfluß auf die interessanten optischen oder elektronischen Eigenschaften des Polysilans haben wird.

Soweit uns bekannt ist, gibt es außer ein paar einfachen Verbindungen mit einem zentralen Si-Atom, das mit drei oder vier weiteren Si-Atomen verknüpft ist, beispielsweise den Dendrimern nullter Ordnung wie  $(Me_3Si)_4Si$ , keine dendritischen Polysilane. Wir berichten hier von der Synthese und der Struktur der ersten Verbindung dieser Art, und zwar von Methyl[tris(permethylnepentasil)]silan **1**<sup>[4]</sup>. Die längste Polysilankette in dessen dendritischer Struktur besteht aus sieben Si-Atomen, die sich auf 27 Arten im Molekül definieren läßt. Das zentrale Si-Atom ist in **1** mit einer Methylgruppe und drei Dimethylsilylgruppen



verknüpft, die als Abstandhalter zur nächsten Verzweigungsstelle fungieren. Diese bestehen aus einem Si-Atom, an das drei Trimethylsilylgruppen gebunden sind. Beim Bruch einer peripheren Si-Si-Bindung in einer Tris(trimethylsilyl)silylgruppe könnten immer noch 21 intakte Si<sub>7</sub>-Ketten definiert werden. Selbst bei der Spaltung von zwei Si-Si-Bindungen blieben noch 15 oder 16 Si<sub>7</sub>-Ketten übrig, je nachdem, ob sich die beiden gebrochenen Si-Si-Bindungen innerhalb derselben oder in unterschiedlichen Tris(trimethylsilyl)silylgruppen befanden. Der Bruch einer der Si-Si-Bindungen zu einer Dimethylsilyldiyl-Spacergruppe würde zwar zum Verlust von einem der drei Äste führen, doch immer noch neun formal vorhandene Si<sub>7</sub>-Ketten intakt lassen. Somit zeigt sich an diesem Molekül klar die strukturelle Redundanz der dendritischen Polysilane.

Die Synthese des Dendrimers **1** ging von kommerziell erhältlichem Tris(trimethylsilyl)silan aus, das durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Chloroform (oder Tetrachlorkohlenstoff) und Methylolithium in 90 % Ausbeute zu Methyl[tris(trimethylsilyl)]silan reagierte. Dessen Reaktion mit Chlortrimethylsilan und Aluminiumtrichlorid nach der Methode von Ishikawa et al.<sup>[5]</sup> lieferte Methyl[tris(chlordimethylsilyl)]silan nach destillativer Reinigung in 75 % Ausbeute. Bereits ein einzelnes Cl-Atom in einem der SiMe<sub>3</sub>-Substituenten deaktiviert die Verbindung für eine weitere demethylierende Chlorierung, so daß die Reaktionszeit und die Temperatur optimiert werden mußten, um die Trichlorierung zu erreichen. Die abschließende Umsetzung des trichlorierten Silans mit Tris(trimethylsilyl)silylolithium<sup>[6]</sup> in Methyltetrahydrofuran bei  $-15^\circ\text{C}$  lieferte das Dendrimer **1** nach dem Umkristallisieren in 85 % Ausbeute.

[\*] Prof. J. B. Lambert, J. L. Pflug, C. L. Stern  
 Department of Chemistry  
 Northwestern University  
 Evanston, IL 60208-3113 (USA)  
 Telefax: Int. +708/491-7713

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant-Nr. CHE-9302747) gefördert. Wir danken Herrn J. M. Denari für die Messung der Extinktionskoeffizienten.

Der weiße Feststoff **1** sublimiert nicht, erweicht aber bei ca. 150 °C. Das massenhöchste Signal im Massenspektrum erscheint bei  $m/z$  945, was der Abspaltung einer Methylgruppe aus dem erwartungsgemäß intensivsten Mutterion-Peak ( $M + 2$ ) oder  $m/z$  960 entspricht. Der Basispeak im Massenspektrum bei  $m/z$  305 ist dem Permethylneopentasilyl-Kation, einem Ast des Dendrimers, zuzuordnen.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale bei  $\delta = -69.6$  für das zentrale Si-Atom, bei  $\delta = -26.7$  für die Si-Atome der Spacergruppe ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ), bei  $\delta = -124$  für die Si-Atome an den Verzweigungsstellen der ersten Generation und bei  $\delta = -9.44$  für die peripheren Si-Atome der Trimethylsilylgruppen. Um ein Dendrimer der zweiten Generation aufzubauen, könnte man jede der neun Trimethylsilylgruppen in Dimethylsilyl-Spacergruppen überführen, die dann jeweils wieder an weitere Tris(trimethylsilyl)silylgruppen zu binden wären.

Die Struktur des Dendrimers **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert<sup>[7]</sup> (Abb. 1). Die drei Neopentasilgruppen sind so angeordnet, daß das Molekül eine dreizählige

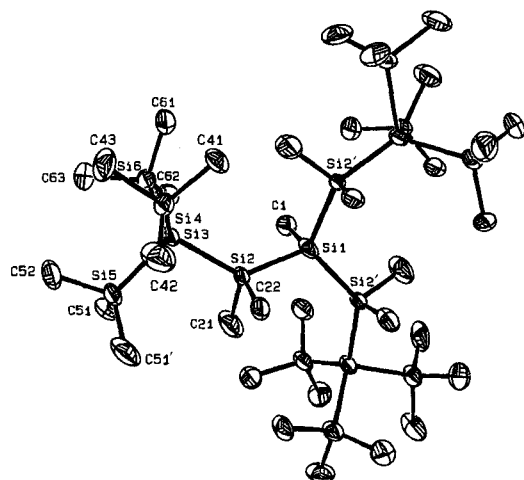


Abb. 1. Die Struktur von **1** im Kristall.

Symmetrieachse durch die Si-C-Bindung des zentralen Si-Atoms aufweist. Es liegen zwei gleich stark besetzte Anordnungen in der asymmetrischen Einheit vor, die sich in ihrer jeweiligen Konfiguration am zentralen Si-Atom unterscheiden. Demzufolge besteht eine Spiegelebene senkrecht zur  $C_3$ -Achse, so daß das Molekül scheinbar auf einem „sechsfachen“ Inversionszentrum positioniert ist. Bedingt durch eine geringe Fehlordnung der Trimethylsilylgruppen vergrößern sich die Schwingungsellipsoide und damit der  $R$ -Faktor.

Zwischen den drei Permethylneopentasilgruppen besteht eine beträchtliche sterische Wechselwirkung. Aus dieser resultiert die Abflachung des Koordinationspolyeders des zentralen Si-Atoms bezüglich der drei Dimethylsilylgruppen zur Methylgruppe hin, was am vergrößerten  $\text{Si2-Si1-Si2'}$ -Winkel von  $116.10(4)^\circ$  und dem verringerten  $\text{Si2-Si1-CH}_3$ -Winkel von  $101.54(7)^\circ$  zu sehen ist. Die auffälligste, von der sterischen Wechselwirkung verursachte Verzerrung der Molekülgeometrie ist die beträchtliche Vergrößerung des  $\text{Si1-Si2-Si3}$ -Winkels auf  $130.4(1)^\circ$ , die im wesentlichen durch die Verkleinerung des  $\text{CH}_3\text{-Si2-CH}_3$ -Winkels auf  $97.8(3)^\circ$  kompensiert wird. Ansonsten weicht nur noch der  $\text{Si2-Si3-Si6}$ -Winkel, der auf  $119.9(1)^\circ$  aufgeweitet ist, um mehr als  $5^\circ$  vom Idealwert ab. Weiterhin mindert eine verlängerte  $\text{Si2-Si3}$ -Bindung ( $2.390(3) \text{ \AA}$ ) die sterische Hinderung in **1**. (Darüber hinaus werden keine Abweichungen

größer  $0.03 \text{ \AA}$  von der normalen Si-Si-Bindungslänge von  $2.340 \text{ \AA}$  gefunden, wie sie z.B. in Hexamethyldisilan auftritt<sup>[81]</sup>.) Eine extrem verlängerte Si-Si-Bindung ( $2.697 \text{ \AA}$ ) wurde beispielsweise in Hexa-*tert*-butylsilan nachgewiesen<sup>[9]</sup>. In diesem Molekül können jedoch die Si-Si-Si-Winkel nicht leicht verzerrt werden, wodurch die energetisch aufwendigere Bindungsdehnung erzwungen wird. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Einführung von zwei Dimethylsilylgruppen zwischen den Verzweigungsstellen zu einem spannungsärmeren Molekül führen sollte.

Die 27 formal vorhandenen Heptasilanketten im Dendrimer sind im Festkörper nicht äquivalent. Jede Kette wird durch vier Diederwinkel definiert, und obwohl diese nicht immer exakt  $60$  oder  $180^\circ$  betragen, kann man sie annähernd als *gauche* (G) oder *anti* (A) klassifizieren. Im Kristall liegen drei AGAA-, sechs GGAA-, sechs GAGA- und zwölf GAGG-Ketten vor (siehe Abb. 1). Es gibt aber keine all-*anti*-Kette im Molekül, die normalerweise die günstigste Anordnung für die Delokalisierung der Elektronen ist. Trotzdem entspricht die Wellenlänge der Absorption  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$  einer geringeren Energie als der bei einem linearen Heptasilan ermittelte Wert von  $266 \text{ nm}$  und ist sogar beinahe identisch mit dem von Octasilan ( $272.5 \text{ nm}$ )<sup>[10]</sup>, das vermutlich bevorzugt *anti*-Konformation aufweist<sup>[11]</sup>. Zumindest nach den Messungen der UV-Absorption zu urteilen, verfügt das Dendrimer mit seiner konformativen Vielfalt über Orbitale, die ähnlich wie die der linearen Polysilane gleicher Länge delokalisiert sind.

Die strukturelle Redundanz, d. h. daß viele gleichlange Ketten im Molekül definiert werden können, wird auf beeindruckende Weise durch die Messung des Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum bei  $272 \text{ nm}$  belegt. Bei linearen Hexabis Octasilanen haben die Extinktionskoeffizienten Werte im Bereich von  $2-4 \times 10^4$ <sup>[10]</sup>, doch der Extinktionskoeffizient des Dendrimers **1** beträgt  $3.4 \times 10^5$ . Das ist um über eine Größenordnung höher als der Wert für ein lineares Heptasilan. Damit bewirkt die Vielzahl identischer Ketten eine Erhöhung des Extinktionskoeffizienten, ohne dabei das Absorptionsmaximum zu verschieben.

Derzeit arbeiten wir an der Herstellung und Charakterisierung anderer dendritischer Polysilane, deren elektronische Eigenschaften ebenso interessant sein dürften wie die der linearen Polysilane. Als Folge der sterischen Abschirmung der meisten Si-Si-Bindungen und der hohen Redundanz der Ketten im Molekül sollte deren Stabilität die der linearen Polysilane übertreffen.

Eingegangen am 30. Juni 1994 [Z 7083]

**Stichworte:** Dendrimere · Polysilane · Siliciumverbindungen

- [1] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.
- [2] R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 19, S. 1207–1240.
- [3] D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193–313.
- [4] Wenn man das Molekül als substituierte  $\text{Si}_7$ -Kette benennt, heißt es 1,1,1,3,3,4,5,5,7,7,7-Undecamethyl-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)-4(1,1,3,3,3-pentamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)trisilyl)heptasilan.
- [5] M. Ishikawa, M. Kumada, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 63–69.
- [6] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1–3.
- [7]  $\text{Si}_{16}\text{C}_{34}\text{H}_{102}$ :  $M_r = 960.55$ ,  $a = 15.020(3)$ ,  $c = 16.016(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 3129(2) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P6_3/m$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.019 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 46.0^\circ$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ),  $-120^\circ\text{C}$ ; 2627 unabhängige Reflexe beobachtet, Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ : 1330,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.061$  (129 Parameter). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst, die Position aller Schweratome anisotrop verfeinert (Texsan 5.0). Alle H-Atome außer die der  $\text{C1}$ -Methylgruppe am zentralen Si-Atom wurden an idealisierten Positionen fixiert. Die maximale und minimale Restelektronendichte wurde zu  $0.51$  bzw.  $-0.46 \text{ e \AA}^{-3}$  bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung

können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 401–411.  
 [9] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79–80.  
 [10] H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 369–371.  
 [11] H. S. Plitt, J. W. Downing, M. K. Raymond, V. Balaji, J. Michl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1653–1662.

## Ab-initio-Untersuchung der Rh<sup>I</sup>-katalysierten Hydroborierung von C=C-Bindungen: Beweis für eine Wasserstoffwanderung im entscheidenden Schritt\*\*

Andrea E. Dorigo und Paul von Ragué Schleyer\*

Die unkatalysierte Hydroborierung von Alkenen ist umfassend experimentell<sup>[1]</sup> und theoretisch<sup>[2,3]</sup> untersucht worden; der Mechanismus dieser Reaktion ist in allen Einzelheiten bekannt. Kürzlich wurde von Evans et al. gezeigt<sup>[4,5]</sup>, daß auch die Rh<sup>I</sup>-katalysierte Hydroborierung präparativ nützlich ist. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß die Diastereoselektivität der Reaktion entgegengesetzt der der unkatalysierten Reaktion ist. Ein Mechanismus (Abb. 1) für den Katalysezyklus

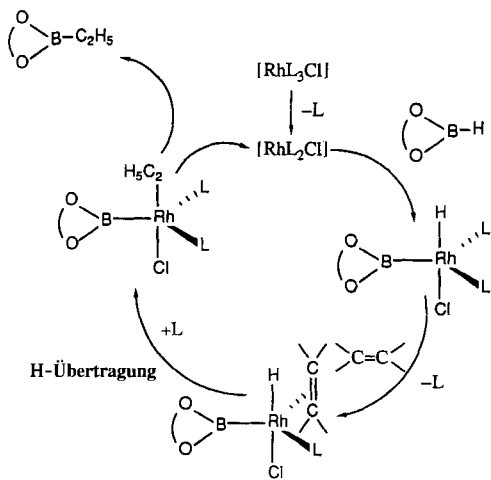


Abb. 1. Vorgeschlagener [4, 5] Mechanismus für die Rh<sup>I</sup>-katalysierte Hydroborierung von C=C-Bindungen.

wurde zwar bereits vorgeschlagen<sup>[5–7]</sup>, doch ist die Natur der beteiligten Zwischenstufen und des entscheidenden Reaktionsschrittes noch ungewiß. Wir haben nun eine Ab-initio-Untersuchung<sup>[8]</sup> der Potentialhyperfläche für die Addition von BH<sub>3</sub> an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> unter [Rh(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]-Katalyse durchgeführt. Unsere Rechnungen zeigen, daß im entscheidenden Schritt nicht BH<sub>2</sub>, sondern ein Wasserstoffatom an die Doppelbindung wandert und

daß möglicherweise 14-Elektronen-Komplexe als Zwischenstufen in der Reaktion auftreten. Ferner liefern wir eine mögliche Erklärung für die Diastereoselektivität der Reaktion.

Für alle stationären Punkte wurden zuerst Pseudopotential-Geometrieoptimierungen auf dem HF/LANL1DZ-Niveau<sup>[8,9]</sup> durchgeführt, gefolgt von Optimierungen auf dem RMP2/LANL1DZ-Niveau. Die gefundenen Strukturen sind in den Abbildungen 2–5 gezeigt. Alle RHF-Wellenfunktionen erwiesen sich einer UHF-Expansion gegenüber als stabil. Für die MP4(SDQ)-Single-point-Energien der MP2/LANL1DZ-Geometrien wurde ein LANL1DZ-Basisatz verwendet, der mit f-Funktionen für Rhodium (f-Exponent = 0.35<sup>[9]</sup>), d-Funktionen<sup>[10]</sup> für die Kohlenstoff- und Boratome und mit p-Funktionen<sup>[10]</sup> an dem Wasserstoffatom, welches von der BH<sub>3</sub>-Gruppe an die C=C-Bindung übertragen wird, versehen wurde. Dieser Basisatz wird im folgenden mit LANL1DZ(POL) bezeichnet. MP4(SDQ)-Single-point-Berechnungen wurden auch unter Verwendung eines Basisatzes (im folgenden als Basisatz II bezeichnet) durchgeführt, der sich von LANL1DZ dadurch unterscheidet, daß die 4s- und 4p-Elektronen von Rh in den Valenzbereich übernommen wurden, anstatt sie durch das Pseudopotential zu beschreiben; sowohl die relativen Energien auf dem MP2/II/MP2/LANL1DZ-Niveau als auch auf dem MP4(SDQ)/II/MP2/LANL1DZ-Niveau ähneln den Werten auf dem MP2/LANL1DZ-Niveau. Für den ersten Schritt der Reaktion – die Addition von BH<sub>3</sub> an **1** zu **2** – wurden auch Single-point-Rechnungen auf dem QCISD(T)/LANL1DZ(POL)-Niveau durchgeführt. Die absoluten Energien für alle Zwischenstufen der Reaktion und für BH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> für die Niveaus MP2/LANL1DZ, MP4(SDQ)/II und MP4(SDQ)/II sind in Tabelle 1 aufgeführt; für **1**, **2** und für BH<sub>3</sub> sind auch die Energien auf dem QCISD(T)/LANL1DZ(POL)-Niveau angegeben. Soweit nicht anders vermerkt, diskutieren wir Strukturen, die auf dem MP2/LANL1DZ-Niveau optimiert wurden,

Tabelle 1. a) Absolutenergien [-a.u.] auf dem Niveau MP2/LANL1DZ (**1**–**14**) und auf den Niveaus MP2/II, MP2/LANL1DZ(POL) und MP4(SDQ)/LANL1DZ(POL) (**1**–**12**). b) Absolutenergien [-a.u.] für **1**, **2** und BH<sub>3</sub> auf dem QCISD(T)/LANL1DZ-Niveau.

Verb.	MP2/ LANL1DZ	MP4(SDQ)/ II/MP2/ LANL1DZ	Niveau MP2/ LANL1DZ(POL) //MP2/ LANL1DZ	MP4(SDQ)/ LANL1DZ(POL) //MP2/ LANL1DZ
<b>1</b>	53.20307	139.82073	53.28177	53.32244
<b>2</b>	79.73001	166.33234	79.87250	79.92649
<b>3</b>	71.59258	158.17367	71.73230	71.76926
<b>4</b>	149.82698	236.41973	150.08410	150.13417
<b>5</b>	149.81833	236.41119	150.07784	150.12767
<b>6</b>	149.82257	236.41852	150.07780	150.13053
<b>7</b>	149.80158	236.40157	150.05238	150.11050
<b>8</b>	149.81288	236.41392	150.05956	150.11494
<b>9</b>	149.83536	236.43761	150.08275	150.14119
<b>10</b>	157.96631	244.58736	158.20990	158.28719
<b>10</b>	157.92520	244.54389	158.17818	158.25055
<b>12</b>	157.92103	244.54334	158.16593	158.24013
BH <sub>3</sub>	26.42640	26.44232	26.46362	26.48233
PH <sub>3</sub>	8.08517	8.10462	8.08517	8.10462
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	78.18265	78.20729	78.28366	78.31050
EtBH <sub>2</sub>	104.65956	104.69882	104.80160	104.84500
<b>13</b>	157.93321	–	–	–
<b>14</b>	157.92180	–	–	–
			QCISD(T)/ LANL1DZ(POL) //MP2/ LANL1DZ	
<b>1</b>			53.35842	
<b>2</b>			79.94640	
BH <sub>3</sub>			26.48462	

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. E. Dorigo  
 Computer-Chemie-Centrum und  
 Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 40, D-91054 Erlangen  
 Telefax: Int. + 9131/85-9132

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer-Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.