

- 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^I-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^[1] und theoretisch^[2, 3] untersucht worden; der Mechanismus dieser Reaktion ist in allen Einzelheiten bekannt. Kürzlich wurde von Evans et al. gezeigt^[4, 5], daß auch die Rh^I-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

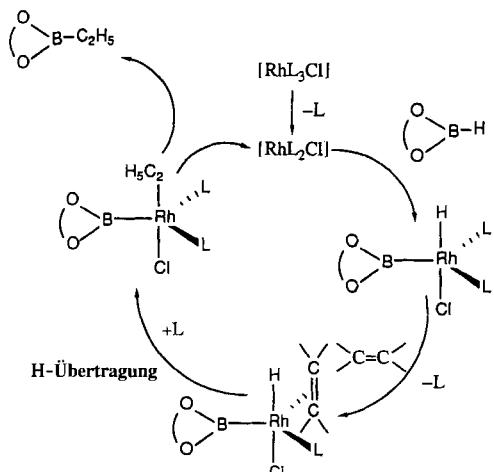


Abb. 1. Vorgeschlagener [4, 5] Mechanismus für die Rh^I-katalysierte Hydroborierung von C=C-Bindungen.

wurde zwar bereits vorgeschlagen^[5–7], doch ist die Natur der beteiligten Zwischenstufen und des entscheidenden Reaktionsschrittes noch ungewiß. Wir haben nun eine Ab-initio-Untersuchung^[8] der Potentialhyperfläche für die Addition von BH₃ an C₂H₄ unter [Rh(PH₃)₃Cl]-Katalyse durchgeführt. Unsere Rechnungen zeigen, daß im entscheidenden Schritt nicht BH₂, sondern ein Wasserstoffatom an die Doppelbindung wandert und

dafür 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^[8, 9] 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^[9]), d-Funktionen^[10] für die Kohlenstoff- und Boratome und mit p-Funktionen^[10] an dem Wasserstoffatom, welches von der BH₃-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 Basissatzes (im folgenden als Basissatz 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 BH₃ 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 BH₃, PH₃ und C₂H₄ für die Niveaus MP2/LANL1DZ, MP4(SDQ)/II und MP4(SDQ)/II sind in Tabelle 1 aufgeführt; für **1**, **2** und für BH₃ 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 BH₃ auf dem QCISD(T)/LANL1DZ-Niveau.

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

und relative Energien, die auf dem MP4(SDQ)/II//MP2/LANL1DZ(POL)-Niveau berechnet wurden.

In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus^[5, 6] (Abb. 1) nahmen wir als katalytisch aktive Spezies $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]^{[11]}$ **1** (Abb. 2) an. Die Addition von BH_3 an **1**

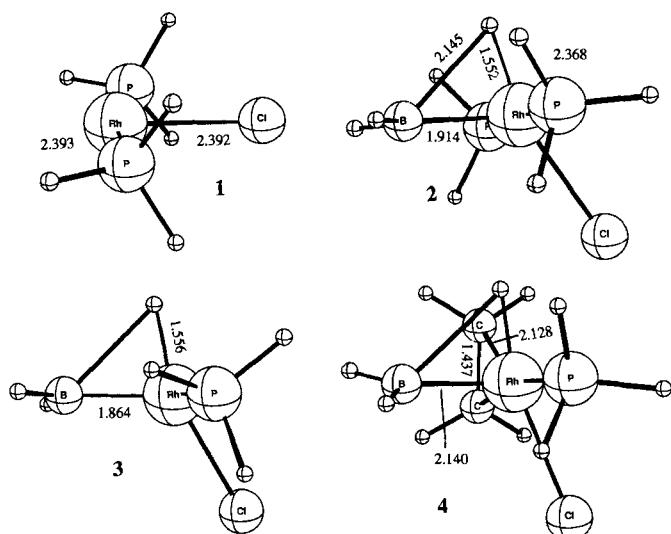


Abb. 2. Auf dem MP2/LANL1DZ-Niveau optimierte Strukturen für **1–4**.

ergibt den 16-Elektronen-Komplex **2**, der auf dem MP4(SDQ)/LANL1DZ(POL)-Niveau um $76.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und auf dem QCISD(T)/LANL1DZ(POL)-Niveau um $64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als die Reaktanten. Die Entropieänderung^[13] bei der Bildung von **2** beträgt $-37.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, das entspricht einem Wert für $T\Delta S$ von $11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 298 K . Die freie Enthalpie von **2** liegt daher, nach der Differenz von $64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf dem QCISD(T)/LANL1DZ(POL)-Niveau, um $53.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter der von **1** und BH_3 . Der Bildung von **2** folgt der Verlust einer PH_3 -Einheit unter Bildung von **3**, wel-

ches energetisch um $33.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als **2** und PH_3 . Darauf folgt die Addition von C_2H_4 zu **4**, welches um $34.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als die Edukte **3** und C_2H_4 . Für die Bildung der 16-Elektronen-Spezies **4** aus dem 14-Elektronen-Komplex **3** wurde keine Barriere gefunden^[12, 13].

Die C_2H_4 -Einheit in **4** kann intramolekular entweder von einem Wasserstoffatom oder von der BH_2 -Gruppe des BH_3 -Fragments angegriffen werden, was zu **6** bzw. **7** (Abb. 3) führt. Die Struktur **6** ist gegenüber **7** auf allen Niveaus der Theorie (Tabelle 1) stark bevorzugt; tatsächlich ist **7** sogar weniger stabil (um $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die Übergangsstruktur **5** zwischen **4** und **6**. Dieses Ergebnis weist, in Übereinstimmung mit dem Experiment^[5], darauf hin, daß sowohl kinetisch als auch thermodynamisch die H-Wanderung gegenüber der BH_2 -Wanderung bevorzugt ist. Die Struktur **5** liegt energetisch nur $4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **4** und $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **6**; der negative Eigenwert von **5** (Übergangsvektor) entspricht einer Verlängerung der zu brechenden^[14] B-H- und C=C-Bindung. Obwohl eine 14-Elektronen-Spezies, ist der Komplex **6** keine hochenergetische Zwischenstufe, da er von einer agostischen Wechselwirkung profitiert, bei der Elektronen aus der C-H-Bindung zum elektronenarmen Rh-Zentrum verschoben werden. Tatsächlich ist der gefundene Rh-H-Abstand in **6** (1.832 \AA) nicht viel länger als die voll ausgebildete Rh-H-Bindung in **7** (1.497 \AA). Diese agostische Wechselwirkung erklärt auch die größere Stabilität von **6** gegenüber **7**. Beide Spezies sind 14-Elektronen-Komplexe, aber das elektronenarme Rhodiumzentrum wird von der agostischen Wechselwirkung mit der C-H-Bindung (in **6**) effektiver stabilisiert als die analoge Wechselwirkung mit der B-H-Bindung (in **7**).

Der Bildung von **6** kann entweder eine Addition von PH_3 mit nachfolgender interner Umlagerung zum hydroborierten Produkt folgen, oder es kann nach interner Umlagerung **9** gebildet werden, welches nach PH_3 -Addition des Produktkomplex **10** ergibt. Die Umlagerung von **6** in **9** ist exotherm ($-6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und verläuft über die Übergangsstruktur **8**, welche $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **6** liegt. Die Addition von PH_3 an **9** ergibt **10** und ist auf dem MP4(SDQ)/LANL1DZ(POL)-Niveau um ($-26.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) exotherm. Wir haben keinen Versuch

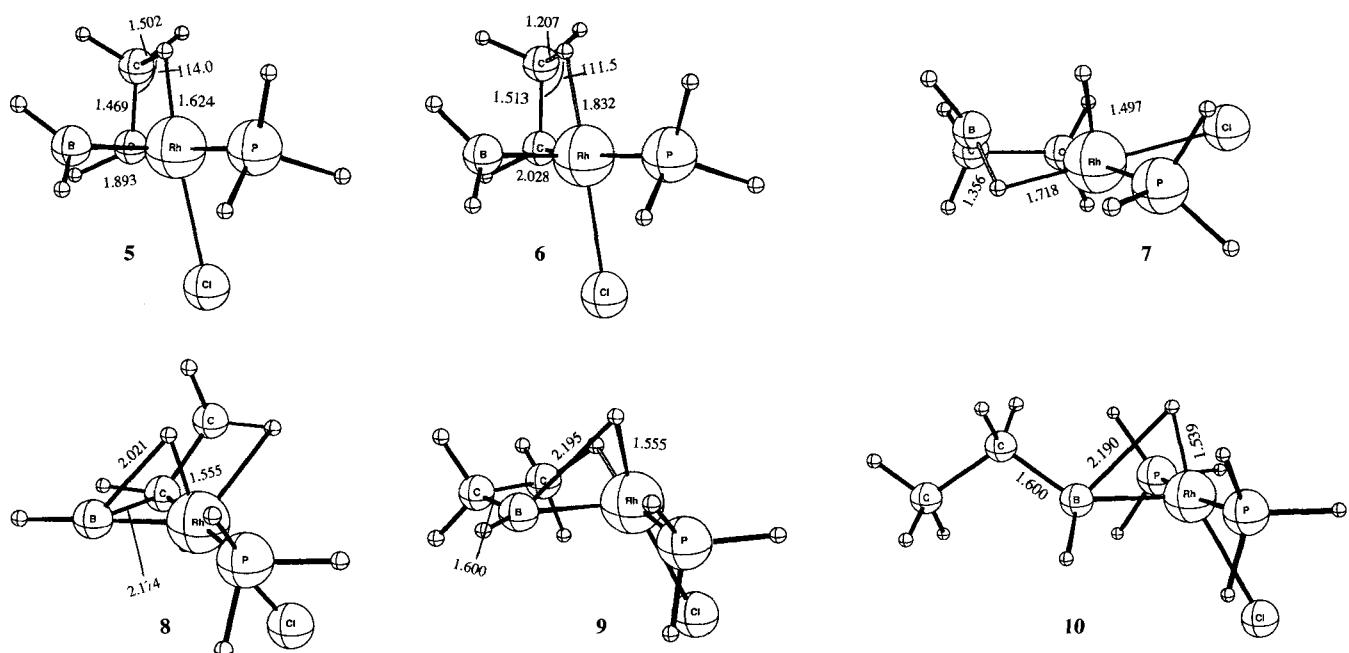


Abb. 3. Auf dem MP2/LANL1DZ-Niveau optimierte Strukturen für **5–10**.

unternommen eine Übergangsstruktur zwischen **9** und **10** zu bestimmen, da wir keine signifikante Barriere erwarten. Die Struktur **10** ist deutlich stabiler als die getrennten Moleküle **9** und PH_3 ; darüber hinaus ist nicht zu erwarten, daß die Addition von PH_3 an **9** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, da die Zwischenstufe **9** energetisch deutlich niedriger liegt als das Intermediat **6**. Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_2$ aus **10** ergibt wieder **1**, welches wieder am Katalysecyclus teilnimmt. **10** ist auf dem MP4(SDQ)/LANL1DZ(POL)-Niveau um $75.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **1** und $\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_2$. Eine bessere Abschätzung der für diesen Schritt benötigten Energie erhält man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die auf dem QCISD(T)/LANL1DZ(POL)-Niveau ermittelte Stabilisierung ($64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) von **2** relativ mit BH_3 und **1** um $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ kleiner ist als der MP4(SDQ)/LANL1DZ(POL)-Wert ($76.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und daß der ΔS -Wert für diesen Prozeß $-11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Wir schätzen also die freie Enthalpie der Bildung von **1** und $\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_2$ auf $(75.1 - 11.5 - 11.2)$ oder $52.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[15]. Die berechnete Stabilität von $\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_2$ gegenüber BH_3 und C_2H_4 beträgt $32.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Die Alternative zum Reaktionspfad **6** → **8** → **9** → **10** umfaßt zuerst die Addition von PH_3 an **6**, gefolgt von intramolekularer B-C-Bindungsbildung, was zu **10** führt. Die Addition eines PH_3 -Moleküls an **6** führt mit einer Assoziationsenergie von $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ zum Komplex **11** (Abb. 4). Die Zwischenstufe **11**

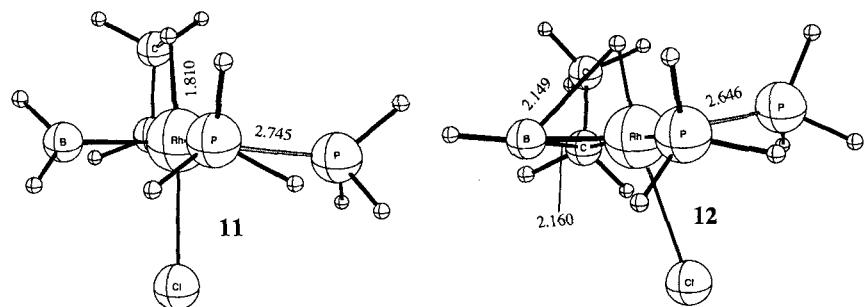


Abb. 4. Auf dem MP2/LANL1DZ-Niveau optimierte Strukturen für **11** und **12**.

lagert dann über die Übergangsstruktur **12** in **10** um. Diese Übergangsstruktur liegt energetisch nur $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **11**. Daher scheint der Reaktionspfad **6** → **11** → **12** → **10** günstiger zu sein als der Reaktionspfad **6** → **8** → **9** → **10**, in dem zuerst eine C-B-Bindung gebildet wird, gefolgt von der PH_3 -Addition.

Im Prinzip ist noch ein weiterer Reaktionspfad möglich: Ausgehend von **2** könnte die Addition von C_2H_4 die Spezies **13** (Abb. 5) ergeben. Diese kann entweder PH_3 abspalten (was **4** ergibt) oder unter Wanderung eines Wasserstoffatoms, ähnlich wie zuvor für **4** beschrieben, umlagern. Ein analoger

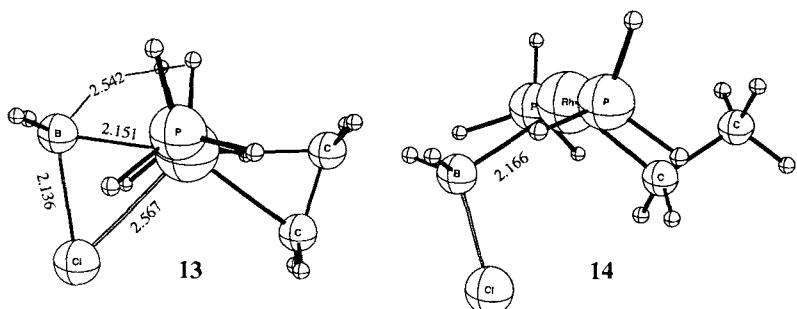


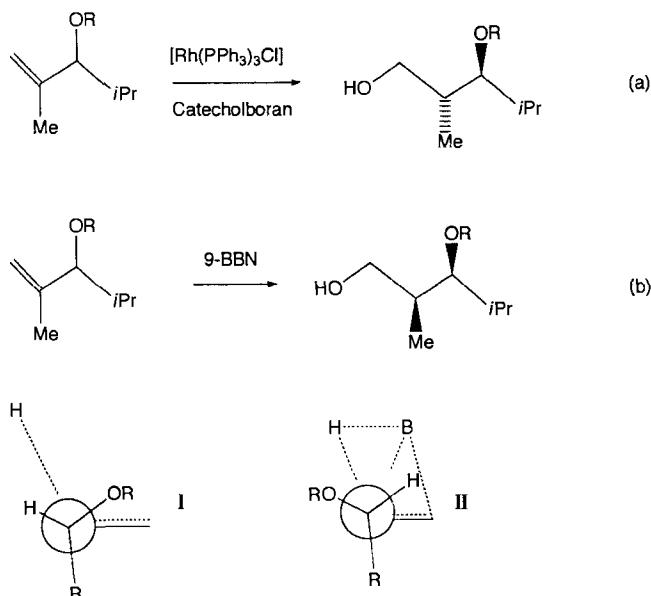
Abb. 5. Auf dem MP2/LANL1DZ-Niveau optimierte Strukturen für **13** und **14**.

„assoziativer“^[12] Mechanismus wurde in den Berechnungen für die Hydrierung von Ethylen in Erwägung gezogen; es gibt jedoch sowohl experimentell als auch aus Rechnungen Hinweise gegen einen solchen Prozeß. Sowohl Nöth et al.^[6] als auch Evans et al.^[5] bevorzugten einen dissoziativen Mechanismus, wie den, der zu **4** führt; kinetische Messungen von Evans et al. bestätigten diesen Mechanismus. Darüber hinaus kann die verwandte Hydrosilylierung^[16] intramolekular und nach Bosnich et al. unter anfänglicher Wanderung der Silylgruppe ablaufen^[16]. Betrachtet man **13**, findet man, daß die einzige Rh gebundene Gruppe, die an die C=C-Bindung wandern kann, das Wasserstoffatom ist, da die andere Einheit (-BH₂ im Fall von **13** oder -SiR₃ bei Hydrosilylierungen) *trans* zur C=C-Gruppe angeordnet ist. Tatsächlich wäre die Bildung einer zu **13** analogen Struktur – wobei eine SiR₃-Einheit eine BH₂-Einheit ersetzen würde – selbst für ein Molekül, in dem das Siliciumatom über eine dreiatomige Kette^[16] mit der C=C-Bindung verbunden wäre, unmöglich.

Beweise gegen einen assoziativen Mechanismus liefert auch die Berechnung von **13** und **14**, die analog zur Berechnung der entscheidenden Zwischenstufe für den assoziativen Reaktionspfad in der Hydrierung durchgeführt wurde^[12]. Obwohl beide Spezies thermodynamisch ziemlich stabil sind – **13** ist um $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **2** und Ethylen, während **14** $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil ist als **13** (es wurden für diese Spezies nur Energien auf dem MP2/LANL1DZ//MP2/LANL1DZ-Niveau berechnet) – zeigt die Analyse der Strukturen und Bindungsverhältnisse, daß sie eigentlich Komplexe von BH₂Cl mit Rhodium-Komplexfragmenten sind (**14** teilweise). Im Gegensatz zu der Untersuchung der Hydrierung^[12] konnte kein Minimum gefunden werden, das einem Komplex entspricht, in dem die Rh-Cl-Bindung erhalten geblieben wäre. Wir glauben also nicht, daß die Verbindung **14**, obwohl sie ein relativ stabiles Isomer auf der Potentialhyperfläche ist, als Zwischenstufe an der uns interessierenden Reaktion beteiligt ist.

Experimentell^[4] verläuft die katalysierte Hydroborierung von chiralen Allylalkoholen und -ethern mit einer Diastereoselektivität, die der in der unkatalysierten Reaktion beobachteten entgegengesetzt ist^[4, 17]. Ein repräsentatives Beispiel zeigt Schema 1.

Wir haben zwar nicht die Reaktion eines chiralen Alkens untersucht, man kann sich aber die Änderung in der Diastereoselektivität durch die Rh^I-Katalyse klar machen, wenn sich die Übergangsstruktur **5** vor Augen führt, in der der Angriffswinkel für das Wasserstoffatom etwa 114° beträgt (Abb. 2). Von den Allylsubstituenten erwartet man, daß sie eine Konformation einnehmen, in der abstoßende sterische Wechselwirkungen mit dem eintretenden Wasserstoffatom minimiert werden und so die Konformation **I** einnehmen, die in Schema 1 gezeigt ist. Hier besetzt die Alkylgruppe die am wenigsten gehinderte Position (*anti* zum angreifenden Wasserstoffatom), während das Allyl-Wasserstoffatom die am meisten gehinderte Position (innen) einnimmt. Im Gegensatz dazu führt die in der unkatalysierten Hydroborierung bevorzugte Konformation **II** zum anderen Diastereoisomer^[21]. Die Bevorzugung unterschiedlicher Konformationen in den beiden Übergangsstrukturen ist auf die sterischen und elektronischen Ansprüche der ele-



Schema 1. Stereoselektivität der katalysierten [Gl. (a)] und unkatalysierten Hydroborierung chiraler Ether [Gl. (b)] und die vorgeschlagenen Modelle I bzw. II für die Übergangsstrukturen beider Reaktionen. 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan.

tronenarmen BR_2 -Gruppe zurückzuführen. In der katalysierten Reaktion ist diese Gruppe nicht am Angriff des Wasserstoffatoms in die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung beteiligt.

Fassen wir zusammen: Unsere Untersuchung^[18] bestätigt den Vorschlag^[4], daß im entscheidenden Schritt der Rh^{I} -katalysierten Reaktion die Wanderung eines Wasserstoffatoms gegenüber der Wanderung einer Borylgruppe bevorzugt sein soll. In diesem Schritt findet sich auch die Erklärung für die Diastereoselektivität der Reaktion. Unsere Untersuchung unterstützt auch, ganz allgemein, die Vorstellung, daß 14-Elektronen-Komplexe als Zwischenstufen an Reaktionen beteiligt sein können, z.B. auch in verwandten Reaktionen wie der Rh^{I} -katalysierten Hydrosilylierung von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen^[16]. Für diese wurde vorgeschlagen^[16], daß zuerst die Trialkylsilylgruppe wandern sollte, gefolgt vom Wasserstoffatom in einem späteren Schritt. Diese mechanistische Bevorzugung kann in gleicher Weise erklärt werden, wie die Bevorzugung der Wanderung des Wasserstoffatoms gegenüber der der Borylgruppe: Die Silylgruppe wandert, da sie das elektronenarme Metallzentrum effektiver stabilisieren kann. Über die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu diesen Silylkomplexen werden wir demnächst berichten.

Eingegangen am 12. März,
veränderte Fassung am 20. September 1994 [Z 6754]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Hydroborierung von Alkenen · Rh^{I} -Katalyse

- [1] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1972.
- [2] K. N. Houk, N. G. Rondan, Y. D. Wu, J. T. Metz, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 2257.
- [3] N. J. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4074.
- [4] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6671.
- [5] D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6679.
- [6] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878.
- [7] Brown und Lloyd-Jones schlugen vor, daß in der Reaktion von Catecholboran mit phosphatenfreien Rhodiumkatalysatoren die β -H-Eliminierung mit der Addition eines zweiten Moleküls Boran konkurriert: J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 866.

- [8] Alle Berechnungen wurden unter Verwendung des Gaussian-92-Programms durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Siehe auch J. B. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.
- [9] Für Rhodium wurde ein Pseudopotential verwendet, die neun Valenzelektronen wurden mit einem Double- ζ -Basisatz beschrieben. Siehe: P. J. Hay, R. W. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [10] Der f-Exponent von 0.35 für Rh wird auch verwendet in: K. Balasubramanian, D. W. Liao, *J. Chem. Phys.* **1988**, *92*, 6259. C d-Exponent: 0.8; B d-Exponent: 0.6; H p-Exponent: 0.11.
- [11] a) Über ausführliche Rechnungen zu 1 berichteten auch: N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6883; siehe auch: *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5454. Anmerkung bei der Überarbeitung des Manuskripts (20. September 1994): Wir fanden, daß der Triplettzustand von 1 energetisch niedriger liegt als der Singlettzustand; allerdings ist, nach unserer Meinung und der eines Gutachters, durch leichtes Intersystem-Crossing in 1 die Berechnung der nachfolgenden Schritte auf der Singlett-Potentialhyperfläche gerechtfertigt. Der Wert, den wir für die freie Energie des abschließenden Eliminierungsschritts berechnen ($52.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) basiert auf der Energie von Singlett-1. Unter der Annahme, daß der Triplettzustand, wie von Koga und Morokuma berechnet, $9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als der Singlettzustand, berechnet sich die freie Energie des abschließenden Eliminierungsschritts zu $42.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Weitere Faktoren [15] können dazu beitragen, diesen Wert weiter zu erniedrigen. b) Das *cis*-Isomer von I ist nach Dedieu energetisch bevorzugt (A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 375); dieses Isomer ist auch auf dem HF/LANL1DZ-Niveau bevorzugt und liegt energetisch auf allen verwendeten Niveaus dicht bei 1. Der Versuch, einen Komplex von BH_3 mit dem *cis*-Isomer von I zu optimieren, führte jedoch zu einer Struktur mit einer B-Cl-Bindung, was in der Addition von BH_3 an C_2H_4 sicherlich nicht vorkommt.
- [12] Genauso wurde auch für die Addition von C_2H_4 an Sechzehn-Elektronen-Zwischenstufen bei der Rh^{I} -katalysierten Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen keine Barriere gefunden: C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3773.
- [13] a) Die Entropien von 1, BH_3 und 2 betragen 96.1, 46.4 bzw. $105.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. b) Die Bildung von 3 ist zwar enthalpisch benachteiligt, aber entropisch bevorzugt. Die Entropien von 2, 3 und PH_3 , aus numerischen Frequenzrechnungen ermittelt, betragen 105.0, 89.6 bzw. $50.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, was $10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 298 K entspricht. Die freie Enthalpie für die Dissoziation von 2 kann also zu $22.6 (=33.0 - 10.4) \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Entsprechend betragen die Entropien von 3, C_2H_4 und 4 89.6, 52.5 und $106.7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; die Bildung von 4 ist also mit einem Entropieverlust von $35.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ verbunden, entsprechend $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 298 K. So kann die freie Enthalpie von 4 zu $-23.6 (-34.1 + 10.5) \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden.
- [14] Trotz des vergleichsweise langen B-H-Abstands gibt es eine schwache Restbindung für B-H in 2, 3 und 4. Die Wiberg-Bond-Indices betragen 0.13, 0.14 bzw. 0.13.
- [15] In Experimenten wurden stabilisierte Borane wie Catecholboran oder 4,4,6-Trimethyl-1,3,2-trioxaborinan verwendet (Übersicht siehe: K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179). In Systemen mit diesen Boranen ist die Wechselwirkung mit I oder analogen Rhodiumkatalysatoren sicherlich kleiner als der Wert, den wir für BH_3 berechnen. Gleichzeitig sollte der abschließende Schritt der reduktiven Eliminierung energetisch weniger ungünstig sein als hier berechnet.
- [16] S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2121.
- [17] W. C. Still, J. C. Barrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2487.
- [18] **Nachtrag bei der Korrektur** (12. Dezember 1994): Ein kürzlich vorgeschlagener Mechanismus (D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693) unterscheidet sich deutlich von unserem. Der von uns favorisierte dissoziative Mechanismus [5,6] wurde nicht berechnet. Darüber hinaus erwies sich, im Widerspruch zu den experimentellen Befunden von Evans et al. [5] und unseren Schlüssen, die BR_2 -Wanderung im Schlüsselschritt als günstiger als die H-Wanderung.