

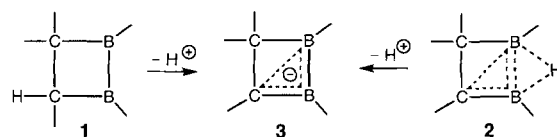
- Blaser, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 195–203; e) H. U. Blaser, H. P. Jalett, D. M. Monti, J. F. Reber, J. T. Wehrli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *41*, 153–163; f) J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, H. P. Jalett, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 245–257; g) H. U. Blaser, H. P. Jalett, J. Wiehl, *ibid.* **1991**, *68*, 215–222; h) M. Garland, H. U. Blaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7048–7050; i) U. K. Singh, R. N. Landau, Y. Sun, C. LeBlond, D. G. Blackmond, S. K. Tanielyan, R. L. Augustine, *J. Catal.* **1995**, *154*, 91–97.
- [10] a) B. Minder, T. Mallat, A. Baiker, G. Wang, T. Heinz, A. Pfaltz, *J. Catal.* **1995**, *154*, 371–378; b) O. Schwalm, J. Weber, B. Minder, A. Baiker, *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 271–279; c) K. E. Simons, P. A. Meheux, S. P. Griffiths, J. M. Sutherland, P. Johnston, P. B. Wells, A. F. Carley, M. K. Rajumon, M. W. Roberts, A. Ibbotson, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 465–474.
- [11] Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop HF 2000 der Firma Hitachi durchgeführt. Zur Präparation der TEM-Proben wurde das Kolloid in Wasser peptisiert und die Lösung auf ein mit Kohlenstoff belegtes Probennetz aus Kupfer getropft. Nach zwei Minuten wurde die kolloidale Dispersion mit Zellstoff abgezogen und die Probe in das Mikroskop überführt. Wir danken der elektronenmikroskopischen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung für die kritische Diskussion der Ergebnisse.
- [12] a) Nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir die persönliche Mitteilung (5. Oktober 1995) von H. U. Blaser, daß mit Polyvinylpyrrolidon (PVP)-stabilisierten Platinkolloiden in Reaktion (a) bei 100 bar Wasserstoffdruck und mit 2-Propanol als Lösungsmittel 65% ee erreicht werden. b) Collier et al. berichten über die enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat (bis 40% ee bei 17% Umsatz) an 2-Butanon-stabilisierten Platinkolloiden nach Zugabe von DHCin. Die Kolloide wurden durch Metallverdampfung präpariert und sind in hohem Maße agglomeriert: P. J. Collier, T. Goulding, J. A. Iggo, R. Whyman in *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Jannes, V. Dubois), Plenum Press, New York, **1995**, S. 105.
- [13] Die Absorption von Metallsolen im UV/Vis-Bereich wird durch Form und Größe der Metallpartikel beeinflusst. Die Agglomeration der Kolloide wurde UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen. Genaue Informationen über die UV/Vis-Spektroskopie von Metallsolen finden sich in D. G. Duff, P. P. Edwards, B. F. G. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15934–15944, zit. Lit.
- [14] Für die TEM-Untersuchungen zur Agglomeration der Kolloide während der Katalyse wurden 5 mL der Reaktionslösung vor und nach der Reaktion in einer wäßrigen Lösung des Polymeren PVP konserviert. Zur Konservierung von Metalkolloiden in PVP siehe die in Lit. [13] angegebene Arbeit.
- [15] Die Dichte der Platinatome an der Oberfläche der Kolloide beträgt $\rho_s = 1.25 \times 10^{19}$ Atome m^{-2} , wenn gleiche Anteile von (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen angenommen werden: J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers, A. M. L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 151–206. Den über die Oberfläche gemittelten Durchmesser d_s erhält man mit $d_s = \sum n_i d_i^3 / (\sum n_i d_i^2)^{1/2}$, wobei n_i die Zahl der Partikel vom Durchmesser d_i ist. Die Dispersion wird berechnet mit $D = 6fM(\rho \sigma N d_s)^{-1}$, wobei f die prozentuale frei zugängliche Oberfläche des Partikels, M die relative Atommasse von Platin, ρ die Dichte von Platin, $\sigma = \rho_s^{-1}$ die durchschnittliche Oberfläche, die von einem Atom besetzt wird, und N die Avogadro-Zahl ist: J. L. Lemaitre, P. G. Menon, F. Delannay in *Characterization of Heterogeneous Catalysts* (Hrsg.: F. Delannay), Dekker, New York, **1984**, S. 299.
- [16] Die Hydrierung gemäß Gleichung (a) wurde in allen Fällen mit ca. 4 mg kolloidalem Platinmetall, 70 mL AcOH/MeOH und 5 mL Ethylpyruvat durchgeführt. Zur Berechnung der Aktivität a wurde der Verbrauch an Wasserstoff pro Minute in mL auf die Masse an eingesetztem Platin in mg bezogen. Dafür wurde der Wasserstoffverbrauch während der ersten 10 Minuten der Hydrierreaktion zugrunde gelegt.

1,2-Diboretanide: homoaromatische 2π -Elektronen-Verbindungen mit hohen Inversionsbarrieren**

Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Christian Balzereit, Thorsten Happel, Matthias Hofmann, Govindan Subramanian, Paul von Ragué Schleyer, Werner Massa und Armin Berndt*

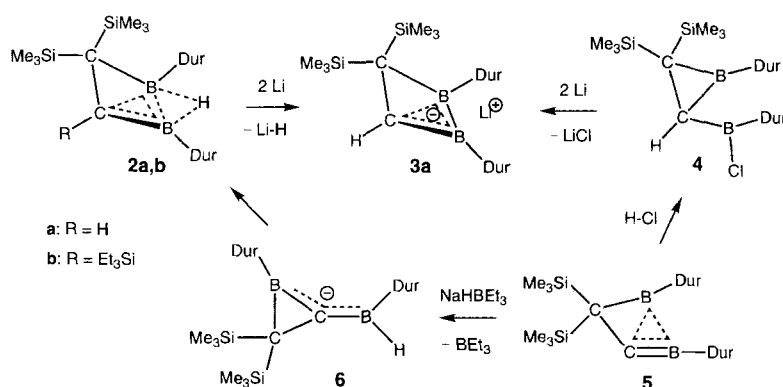
Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

1,2-Diboretane mit Amino-Substituenten an den Boratomen haben die klassische Struktur **1**^[1]; bei 1,2-Diboretanen ohne solche Donor-Substituenten ist die nichtklassische Form **2** mit zwei Dreizentren-Zweielektronen($3c,2e$)-Bindungen stabiler^[2].



Wir beschreiben hier 1,2-Diboretanide **3**, die – als gemeinsame korrespondierende Base mit einer $3c,2e$ -Bindung – das Bindeglied zwischen klassischen und nichtklassischen 1,2-Diboretanen darstellen.

Das Lithium-1,2-diboretanid **3a** entsteht bei der Umsetzung des nichtklassischen 1,2-Diboretans **2a**^[2] und des Chlorborylborirans **4**^[3] mit Lithium in Diethylether. **2a** erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn das Methylboran **5**^[4] zunächst mit Natriumtriethylborhydrid in Toluol zum Hydridaddukt **6** und dieses anschließend mit Cyclopentadien umgesetzt



wird. Die Konstitution von **3a** folgt aus den NMR-Daten (Tabelle 1), insbesondere aus der Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der Gerüst-atome mit den für das unsubstituierte **3u** und **3u'** mit GIAO-MP2/tzp berechneten^[5] Werten (Tabelle 2)^[6]. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3a** im Kristall^[7].

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. D. Steiner, Dr. H.-J. Winkler, Dr. C. Balzereit, T. Happel, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28 89 17

Dr. M. Hofmann, Dr. G. Subramanian, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. G. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen **3a** und **6**.

3a: Feststoff, Schmp. 157 °C (Zers.), Ausbeute: 75%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.09, 0.32 (je s, je 9 H, SiMe₃), 2.05, 2.14, 2.28, 2.43, 2.61 (je s, insgesamt 24 H, *o*- und *m*-CH₃), 4.69 (s, 1 H, CHB), 6.72, 6.77 (je s, je 1 H, *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.6, 2.7 (je q, je 3 C, 2 × (CH₃)₃Si), 19.8, 20.5, 20.8, 21.0, 21.3, 21.5 (je q, insgesamt 8 C, *o*- und *m*-CH₃), 32.0 (br.s, 1 C, CSi₂), 84.8 (br.d, 1 C, CHB), ¹J(C-H) = 161 Hz), 130.0, 131.7, 132.5, 133.9, 134.1, 137.1, 137.4 (insgesamt 10 C, *o*-, *m*- und *p*-C), 139.2, 146.5 (je br.s, je 1 C, je *ipso*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 5, 58

6: gelber Feststoff, Schmp. 170 °C (Zers.), Ausbeute ca. 90%. ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, -30 °C): δ = -0.02 (s, 18 H, SiMe₃), 2.07, 2.10, 2.27, 2.38 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 5.65 (br.s, 1 H, BH), 6.48, 6.69 (je s, je 1 H, *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF, -30 °C): δ = 2.0 (q, 6 C, SiMe₃), 19.5, 20.6, 20.8, 21.0 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 106.1 (br.s, 1 C, BCB), 127.2, 132.0 (je d, je 1 C, *p*-C), 130.1, 131.4, 134.8, 142.5 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 138.1, 155.8 (je br.s, je 1 C, *ipso*-C); das Signal des C-Atoms, das die beiden Trimethylsilylgruppen trägt, konnte nicht beobachtet werden; ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C): δ = 44 (*v*_{1/2} ≈ 2600 Hz)

Tabelle 2. Experimentelle (**2a**, **3a**) und berechnete (**2u**, **3u'**, **3u**) [a] chemische Verschiebungen von Gerüstatomen sowie Abstände [pm].

	2a	2u	3a	3u'	3u
δ(¹¹ B1)	5.0	-2.6	5.0	-3.8	-1.3
δ(¹¹ B2)	44.0	43.5	58.0	53.8	60.8
δ(¹³ C3)	73.8	71.2	84.8	90.4	72.6
δ(¹³ C4)	30.6	24.2	32.0	28.9	27.9
B1-B2	-	171.7	165.5(4)	162.2	161.3
B2-C3	-	146.4	146.0(4)	148.4	149.1
C3-C4	-	150.0	154.2(4)	149.9	151.1
C4-B1	-	157.0	162.9(4)	158.2	159.7
B1-C3	-	170.5	171.1(4)	171.8	174.9

[a] MP2(FU)/6-31G*-optimierte Geometrien. ¹¹B- und ¹³C-NMR-Berechnungen mit GIAO-MP2/tzp.

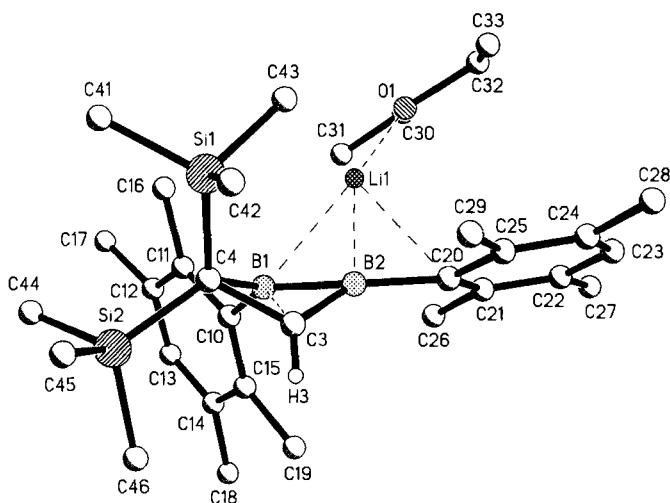


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-B2 165.5(4), B1-C3 171.1(4), B1-C4 162.9(4), B1-C10 160.9(4), B2-C3 146.0(4), B2-C20 157.8(4), C3-C4 154.2(4), Li1-B1 250.8(7), Li1-B2 224.6(7), Li1-C20 259.8(7), Li1-O1 187.2(6), C4-Si1 186.2(2), C4-Si2 187.9(3); B2-B1-C4 97.5(2), B2-B1-C10 136.1(2), C4-B1-C10 123.1(2), B1-B2-C3 66.3(2), B1-B2-C20 151.8(2), C3-B2-C20 138.7(2), B2-C3-C4 110.7(2), C3-C4-B1 65.2(2), Si1-C4-Si2 116.7(1), B1-C3-Faltungswinkel 140.0(2).

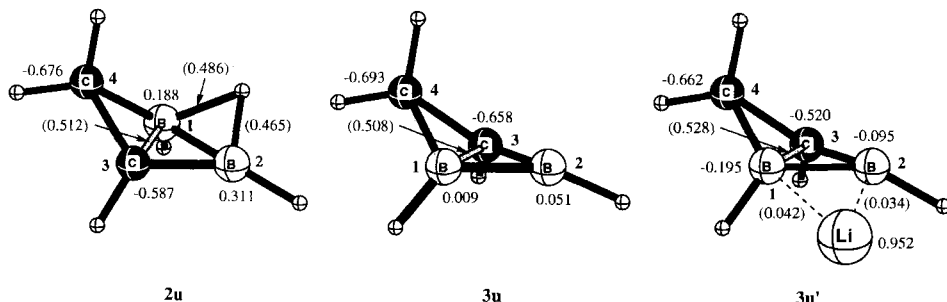


Abb. 2. Natural-Population-Analysis(NPA)-Ladungen und Wiberg-Bond-Indices (WBIs, in Klammern) für **2u**, **3u** und **3u'** auf dem MP2(FU)/6-31G*-Niveau.

Die Geometrie des Vierrings im 1,2-Diboretanid **3a** ähnelt stark der der nichtklassischen 1,2-Diboretane **2u** und **2b**^[2], das mit einem Diethylether-Molekül koordinierte Lithium-Ion nimmt die Position des verbrückenden H-Atoms in **2u** bzw. **2b** ein. Der B1-B2-Abstand ist mit 165.5(4) pm in **3a** (berechnet^[8] zu 162.2 pm für **3u'**, Tabelle 2) allerdings deutlich kürzer als in **2b** (179.9(3)) und **2u** (171.7 pm): Die Wechselwirkung der B-B-Bindung mit Li⁺ in **3a** ist elektrostatisch, diejenige mit **2b** und **2u** ist dagegen mehrzentren-kovalent. Die Wiberg-Bond-Indices (WBIs) und die Ladungen aus einer Natural Population Analysis (NPA) der HF/6-31G*-Wellenfunktion charakterisieren die B-H-B-Brücke eindeutig als eine kovalente 3c,2e-Bindung, wohingegen Li⁺ in **3u'** im wesentlichen elektrostatisch gebunden wird (Abb. 2).

Der kurze B1-C3-Abstand (**3a**: 171.1(4) pm, **3u'**: 171.8 pm) und der entsprechende WBI (0.528) zeigen starke 1,3-Wechselwirkung an, die sich auch in der hohen Barriere der Ringinversion von **3a** zu erkennen gibt. Für die geminalen Trimethylsilylgruppen findet man in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei 25 °C je zwei scharfe Signale, die sich bei höherer Temperatur verbreitern und im ¹H-NMR-Spektrum in [D₁₀]-*o*-Xylol bei 130 °C koaleszieren. Die aus der Koaleszenztemperatur und der Differenz der chemischen Verschiebungen bei langsamem Austausch (Δδ = 100 Hz) berechnete Barriere von 19.5 kcal mol⁻¹ ist erheblich höher als alle Barrieren, die bisher für homoaromatische 2π-Elektronen-Verbindungen **7–9** (Abb. 3) ermittelt wurden^[9].

MP2/6-31G*-Rechnungen ergaben für das unsubstituierte **3u** und für **3u'** Inversionsbarrieren von 17.5 bzw. 20.4 kcal mol⁻¹. Hohe Ringinversionsbarrieren sind also für 1,2-Diboretanide charakteristisch. Für die experimentell noch unbekannten Glieder der Reihe der homoaromatischen 2π-Verbindungen, das Dianion **10** des Homotriborirans und das Borabicyclobutan **11**, haben wir Barrieren von 15.5 bzw. 31.0 kcal mol⁻¹ (MP2/6-31G*) berechnet.

Die in Abbildung 3 angegebenen Inversionsbarrieren spiegeln das Ausmaß der cyclischen Delokalisierung, d. h. der Homoaromatizität der Vierringe wider. Die Barrieren korrelieren sowohl mit dem Faltungswinkel, d. h. dem Winkel zwischen den

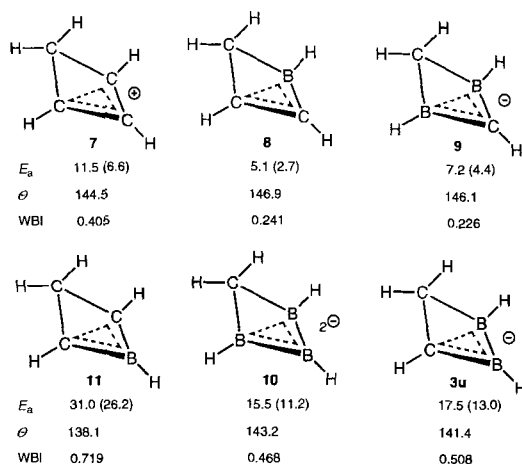


Abb. 3. MP2(FU)/6-31G**/MP2(FU)/6-31G* + ZPE-Inversionsbarrieren E_a in kcal mol⁻¹, Diederwinkel θ [°] und Wiberg-Bond-Indices (WBIs) für isoelektronische homoaromatische 2 π -Elektronen-Verbindungen. Inversionsbarrieren auf B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311+G** + ZPE-Niveau sind zum Vergleich in Klammern angegeben.

zwei Ebenen der viergliedrigen Ringe (Korrelationskoeffizient 0.98) als auch mit den WBIs für die transanularen Bindungen (Korrelationskoeffizient 0.96).

Eingegangen am 12. April 1996 [Z 9019]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Borverbindungen • Gespannte Ringe • Heterocyclen • Homoaromatizität

- [1] A. Krämer, J.-K. Uhm, E. S. Garner, A. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1019–1021; R. Littger, H. Nöth, M. Thomann, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 275–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 295–297; W. Maringgele, A. Heine, M. Noltemeyer, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 25–35.
- [2] D. Steiner, C. Balzareit, H.-J. Winkler, N. Stamatis, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2391–2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2303–2306.

- [3] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384–1386.
- [4] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [5] Die im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten chemischen Verschiebungen wurde für (Carba)Borane schon gezeigt: ¹¹B: M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491; ¹³C: M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1993**, *115*, 12385–12390; M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, T. Onak, *ibid.* **1996**, *118*, 4405–4410, zit. Lit.
- [6] GIAO-MP2: a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert (ACESII ist ein ab-initio-Programmsystem: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, FL, USA, **1991**, **1992**). Die Abkürzung tzp steht für Triple-Zeta-Plus-Polarization-Basisätze: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [7] Kristallstrukturbestimmung: Farblose Kristalle von **3a** (C₂₈H₄₅B₂Si₂Li·Et₂O) wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei –70 °C mit CuK α -Strahlung (λ = 154.178 pm) untersucht. Kristallabmessungen: 0.6 × 0.3 × 0.3 mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Z = 4, a = 1287.5(3), b = 1536.0(3), c = 1745.2(3) pm, β = 90.88(3)°, V_E = 3450.9 × 10⁻³⁰ m³, ρ_{ber} = 1.040 g cm⁻³; im Bereich bis 2θ = 110° wurden insgesamt 4630 Reflexe mit $\omega/2\theta$ -Scans vermessen; 4329 unabhängige Reflexe wurden nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 10.7 cm⁻¹). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen die F^2 -Daten mit voller Matrix verfeinert. Ein Teil der H-Atome konnte aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, der Rest wurde berechnet. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten wR_2 = 0.1489, entsprechend R = 0.0517 für 3614 Reflexe > 4 $\sigma(F_o)$, die Restelektronendichte betrug max. 0.31 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-67“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcris.cam.ac.uk).
- [8] MP2(FU)/6-31G*-Geometrien berechnet mit *Gaussian 94*; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challcombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blinkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [9] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278–1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238–1240, zit. Lit.; S. Sieber, P. von R. Schleyer, A. H. Otto, J. Gauss, F. Reichel, D. Cremer, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 445–464.