

über anomale Selektivitäten und nichtenzymatische Selbstreplikationen, z. B. bei Nucleotiden<sup>[4, 13]</sup> und Peptiden,<sup>[14]</sup> führten zu der Vermutung, daß bei der Replikation mindestens zwei Reaktanten durch das Reaktionsprodukt erkannt werden müssen.<sup>[15]</sup> Da auch monomolekulare Reaktionen eine auf molekularen Erkennungsprozessen beruhende Produktselektivität aufweisen können, sollten die Möglichkeiten zur Realisierung selbstreplizierender Systeme sehr vielfältig sein.

Eingegangen am 7. Oktober 1996 [Z9621]

**Stichworte:** Selbstorganisation · Templateffekt · Wasserstoffbrücken

- [1] Aktuelle Übersichtsartikel über Selbstorganisationsprozesse: G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319; D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260; D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196.
- [2] N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr., *Science* **1994**, 263, 1267–1268; R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *ibid.* **1995**, 270, 1485–1488; R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, 271, 487–489; B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1326–1329; J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1996**, 382, 239–241.
- [3] Übersichtsartikel über Templat-Effekte: S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469–475; R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828.
- [4] Neuere Übersichtsartikel über anomale Selektionen in chemischen Systemen und über nichtenzymatische Selbstreplikationen: L. E. Orgel, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 109–118; E. A. Wintner, M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1994**, 27, 198–203.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie und hochaufgelöste Massenspektrometrie charakterisiert.
- [6] Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **9a**, **b** und **8b**. **9a**: Schmp. > 330 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 8.12, 7.09 (2s, 2H, NH(gly)), 7.90, 5.00 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 2H, NH(cycl)), 7.1–7.0 (m, 2H, arom.), 6.9–6.8 (m, 6H, arom.), 4.61, 4.14, 3.32, 3.15 (4d, <sup>2</sup>J(H,H) = 18 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.6–3.4 (m, 2H, Cyclohexan), 2.21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.9–1.7, 1.5–1.1 (m, 8H, Cyclohexan); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 20 °C, TMS): δ = 8.53, 7.94 (2s, 2H, NH(gly)), 7.39, 6.53 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 2H, NH(cycl)); HRMS-FAB: m/z: 517.2572 [M<sup>+</sup> + H] (ber. 517.2563), 1032.4964 [2M<sup>+</sup>] (ber. 1032.4970). **9b**: Schmp. 325 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 8.25, 7.15 (2s, 2H, NH(gly)), 7.90, 5.09 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 2H, NH(cycl)), 7.1–7.0 (m, 2H, arom.), 6.7–6.6 (m, 6H, arom.), 4.60, 4.15, 3.32, 3.14 (4d, <sup>2</sup>J(H,H) = 18 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.74, 3.71 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.6–3.4 (m, 2H, Cyclohexan), 1.9–1.7, 1.5–1.1 (m, 8H, Cyclohexan); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 20 °C, TMS): δ = 8.50, 7.91 (2s, 2H, NH(gly)), 7.35, 6.55 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 2H, NH(cycl)); HRMS-FAB: m/z: 681.1446 [M<sup>+</sup> + Cs], (ber. 681.1438), 1096.4770 [2M<sup>+</sup>] (ber. 1096.4767). **8b**: Schmp. > 330 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, TMS): δ = 7.27, 5.08 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9 Hz, 2H, NH(cycl)), 7.0–6.7 (m, 4H, arom.), 6.65, 6.54 (2d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4H, arom.), 5.82 (s, 1H, NH(gly)), 4.64, 4.25, 3.44, 3.35 (4d, <sup>2</sup>J(H,H) = 18 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.0–3.9, 3.7–3.6 (2m, 2H, Cyclohexan), 2.22, 2.20 (2s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.9–1.6, 1.5–1.1 (m, 8H, Cyclohexan), 1.29 (s, 9H, Boc); HRMS-FAB: m/z: 749.2085 [M<sup>+</sup> + Cs] (ber. 749.2064).
- [7] F. Mohamadi, N. G. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caulfield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 440–467.
- [8] Über die Wirt-Gast-Chemie der Dimere von **9a** und **b** und ähnlicher chiraler Assoziate: Dmitry M. Rudkevich, Julius Rebek, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Diese intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind für die Assoziation nicht entscheidend; eine starke Dimerisierungstendenz wurde auch bei den entsprechenden N<sub>am</sub>-methylierten Elfring-Glycolurilen festgestellt.
- [10] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1 Äquiv. **10** und 5 Äquiv. Triethylamin in Chloroform (5.0 × 10<sup>-2</sup> oder 1.0 × 10<sup>-1</sup> M) wurde zu 1 Äquiv. des jeweiligen Bis(pentafluorphenyl)esters gegeben. Nach 1 h Rühren der homogenen Mischung bei 20 °C wurde die Reaktion durch Zusatz von 5%iger wäßriger HCl gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Bei den zweifach Boc-geschützten Verbindungen folgte eine Schutzgruppenabspaltung mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan. Der ungereinigte Rückstand wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht (in CDCl<sub>3</sub> und [D<sub>6</sub>]DMSO). Die Singulets von Glycoluril-NH-Protonen und von Methylprotonen der aromatischen Reste sowie die Dubletts von Methylenprotonen der Acetamid-Einheiten wurden mit einer ge-

schätzten Ungenauigkeit von 10% integriert. Das Rohgemisch wurde danach durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Essigsäureethylester) getrennt. Die Produkte wurden durch NMR-Spektroskopie und FAB- und ESI-Massenspektrometrie untersucht. Alle Ansätze wurden mindestens zweimal durchgeführt.

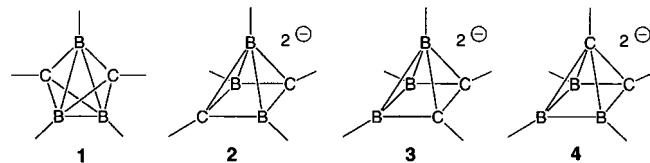
- [11] Unsere Ausbeuten übertreffen die theoretischen Vorhersagen für kinetisch kontrollierte Makrocyclisierungen, siehe: A. D. Cort, G. Ercolani, A. L. Iamicieli, L. Mandolini, P. Mencarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7081–7087. Zu den verwandten – jedoch bei wesentlich geringeren Konzentrationen durchgeführten – Synthesen cyclischer Polyamide siehe: a) L. Cazaux, M.-C. Duriez, C. Picard, P. Tisnes, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1369–1372; die Ausbeute an dem entsprechenden [1 + 1]-Dilactam betrug 20% bei einer Konzentration von 1.0 × 10<sup>-2</sup> M; b) M. Yamaguchi, H. Okubo, M. Hirama, *Chem. Commun.* **1996**, 1771–1772; die Ausbeute an dem [1 + 1]-Dianilid betrug 29%, allerdings unter hoher Verdünnung (2.0 × 10<sup>-3</sup> M); c) F. J. Carver, C. A. Hunter, R. J. Shannon, *ibid.* **1994**, 1277–1280; Die bei hoher Verdünnung (< 1.0 × 10<sup>-3</sup> M) erhaltene Ausbeute an den entsprechenden [1 + 1]-Diamiden schwankte zwischen 15 und 37%, wenn die Reaktanten im Laufe von 24 h vermischt wurden. Wurden jedoch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen genutzt, so betrug die Ausbeute bis zu 88%.
- [12] C.-W. Su, J. W. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1854–1857; G. D. Titskii, L. M. Litvinenko, *J. Gen. Chem. USSR* **1970**, 40, 2680–2688.
- [13] G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1986**, 93, 932–935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 932–935; D. Sievers, G. von Kiedrowski, *Nature* **1994**, 369, 221–224.
- [14] D. H. Lee, J. R. Granja, J. A. Martinez, K. Severin, M. R. Ghadiri, *Nature*, **1996**, 382, 525–528.
- [15] Zur Untersuchung der Kinetik selbstreplizierender Systeme, deren Verhalten auf molekularen Erkennungsprozessen beruht, siehe J. S. Nowick, Q. Feng, T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8831–8839; D. N. Reinhoudt, D. M. Rudkevich, F. de Jong, *ibid.* **1996**, 118, 6880–6889.

## Reduktion von Dicarbapentaboranen(5) zu 1,2-Diborata-4-boracyclopentadienen: antiaromatische Verbindungen mit 4π-Elektronensystem\*\*

Markus Unverzagt, Heinz-Jürgen Winkler, Michael Brock, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Gerhard E. Herberich zum 60. Geburtstag gewidmet

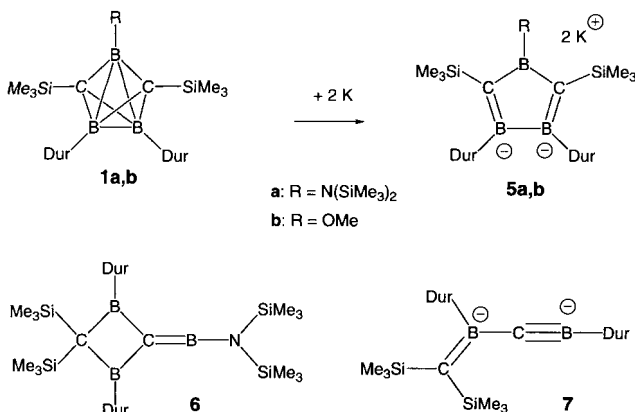
Den Reduktionsprodukten von *closo*-Dicarbapentaboranen(5) **1** wurde bisher die Konstitution tetragonaler Pyramiden **2–4** zugeordnet.<sup>[1, 2]</sup> Eine derartige Strukturänderung ist beim Übergang von *closo*- zu *nido*-Verbindungen mit 2n + 2 bzw. 2n + 4 Gerüstelektronen zu erwarten.<sup>[3]</sup>



- [\*] Prof. Dr. A. Berndt, M. Unverzagt, Dr. H.-J. Winkler, Dr. M. Brock, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28 89 17  
E-mail: berndt@ps1515.chemie.uni-marburg.de  
Dr. M. Hofmann, 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 vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir zeigen hier, daß die Reduktion von **1a, b** zu Fünfringen führt, den 1,2-Diborata-4-boracyclopentadienen **5a, b**. Ab-initio-Rechnungen ergeben, daß auch bei den Stammverbindungen der Fünfring **5u** energieärmer ist als alle tetragonalen Pyramiden. Trotzdem gehört **5u** zur Klasse der antiaromatischen Verbindungen mit  $4\pi$ -Elektronensystem.

Das Dicarbapentaboran(5) **1a** entsteht bei der Thermolyse des Aminomethylenborans **6** (Dur = Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl), **1b** bei der Reaktion von **1a** mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff. **6** ist aus dem Borataalkin **7**<sup>[4]</sup> und Bis(trimethylsilyl)aminodifluorboran zugänglich. Die Reduktion von **1a, b** mit Kalium in Diethylether führt zu den 1,2-Diborata-4-boracyclopentadienen **5a, b**, deren Oxidation mit Hexachlorethan, Iod oder Luftsauerstoff zurück zu **1a, b**.<sup>[5]</sup>



Die Konstitutionen von **1a, b** und **5a** sind durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Die Ähnlichkeit der NMR-Daten (Tabelle 1) von **5a** und **5b** belegt die Konstitution von **5b**. Abbildung 1 zeigt die Struktur des aus Toluol kristallisierten **5a** im Kristall.<sup>[6]</sup>

Der Fünfring von **5a** trägt Durylsubstituenten an den benachbarten Boratomen und Trimethylsilylgruppen an den C-Atomen. Beide Kaliumionen sind mit je einem Toluolmolekül koordiniert, eines zusätzlich mit dem Fünfring, das andere mit den beiden Durylsubstituenten. Die Ebene Si3-N1-Si4 des Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten an B3 ist gegenüber der Ebene C1-B3-C2 um  $85^\circ$  verdreht. Die Bindungslängen B1-C1 und B2-C2 sind mit 150.7(5) bzw. 149.0(5) pm deutlich kürzer als B3-C1 und B3-C2 mit 155.6(5) und 157.7(4) pm. Der Fünfring ist längs der C-C-Verbindungsline um  $25^\circ$  gefaltet.

Um die geometrischen und energetischen Verhältnisse frei von Substituenteneinflüssen zu klären, haben wir MP2/6-31 + G\*-Rechnungen an den Stammverbindungen durchgeführt (Abb. 2). Der planare Fünfring **5u** in  $C_{2v}$ -Symmetrie ist ein Minimum, 2.2, 14.2, 27.1 und 9.7 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer als die tetragonalen Pyramiden **2u–4u** bzw. das Dianion **8** mit *closo*-Struktur.<sup>[7]</sup>

In Anwesenheit eines  $\eta^5$ -koordinierenden Li<sup>+</sup>-Gegenions tritt deutliche Faltung des C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Rings ein: um  $44.1^\circ$  in **5u-Li** und um  $40.1^\circ$  in **5u-Li<sub>2</sub>**. In Lösung dürfte **5a** als freies, solvatisiertes Dianion mit planarem Fünfring vorliegen. Dafür sprechen die für **5u** mit GIAO-MP2/tzpdz<sup>[8]</sup> berechneten <sup>11</sup>B-NMR-chemischen Verschiebungen von  $\delta = 48$  und 63, die erheblich besser mit der gemessenen Verschiebung von  $\delta = 62$  übereinstimmen als die für **5u-Li** und **5u-Li<sub>2</sub>** berechneten (vgl. Abb. 2).

In **5u** sind vier  $\pi$ -Elektronen cyclisch konjugiert, was zu Antiaromatizität führt. Als typisches Charakteristikum findet man

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen **1a, b**, **5a, b** und **6**.

**1a**: farbloser Feststoff, Schmp.  $> 380^\circ\text{C}$ , Ausbeute 69%. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.02$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.17 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.91, 2.12, 2.19, 2.28 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 2 H, *p*-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.6$  (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 4.3 (q, 6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.3, 21.0, 22.9 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 117.5 (s, 2 C, CB<sub>3</sub>), 131.2 (d, 2 C, *p*-C), 133.2, 133.5, 135.7, 135.9 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 133.8 (s, 2 C, *i*-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Toluol  $90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22, 29$  (Verhältnis 1:2)

**1b**: farbloser Feststoff, Schmp.  $144^\circ\text{C}$  (unzers.), Ausbeute 100%. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.02$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.06, 2.21, 2.25, 2.28 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.99 (s, 2 H, *p*-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.3$  (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 19.4, 20.0, 20.3, 21.7 (je q, insges. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 108.4 (s, 2 C, CB<sub>3</sub>), 130.9 (d, 2 C, *p*-C), 132.8, 133.0, 134.7, 134.9 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 19, 32$  (Verhältnis 1:2)

**5a**: roter Feststoff, Schmelzbereich  $160\text{--}170^\circ\text{C}$  bei 0.0025 Torr (Zers.), Ausbeute: 98%. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]THF,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.37, 0.29$  (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.11 (t, insges. 12 H, Et<sub>2</sub>O), 2.02, 2.18 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.37 (q, insges. 8 H, Et<sub>2</sub>O), 6.41 (s, 2 H, *p*-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>8</sub>]THF,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.9, 6.1$  (je q, je 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 15.7 (q, insges. 4 C, Et<sub>2</sub>O), 20.2, 21.4 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 66.2 (t, insges. 4 C, Et<sub>2</sub>O), 111.3 (s, 2 C, CB<sub>2</sub>), 125.0 (d, 2 C, *p*-H), 131.9, 132.1 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C), 169.0 (s, 2 C, *i*-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Toluol,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 62$

**5b**: roter Feststoff, Schmp.  $> 251^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute: 99%. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]THF,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.28$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.04, 2.22 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3 H, OMe), 6.36 (s, 2 H, *p*-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>8</sub>]THF,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.3$  (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>), 20.6, 21.2 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 98.9 (breit, s, 2 C, CB<sub>2</sub>), 124.9 (d, 2 C, *p*-C), 131.7 (s, *o*- und *m*-C), 168.5 (breit, s, 2 C, *i*-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Et<sub>2</sub>O,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 59$

**6**: hellgelber Feststoff, Schmp.  $68^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 98%. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.18, 0.21$  (je s, je 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.28, 2.44 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 6.95 (s, 2 H, *p*-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.8$  (6 C, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.6 (6 C, SiMe<sub>3</sub>), 20.1, 21.5 (je 4 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 51.0 (br., 2 C, BCB), 98.6 (br., 1 C, sp<sup>2</sup>C-B), 129.9 (2 C, *p*-C), 132.5, 134.0 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 146.5 (br., 2 C, *i*-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Toluol,  $90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 61, 51$  (Verhältnis 2:1)

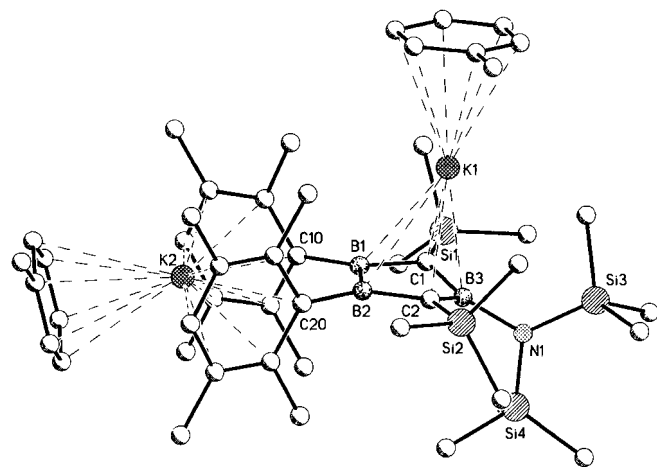


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Wichtige interatomare Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: B1-B2 178.0(5), B1-C1 150.7(5), B2-C2 149.0(5), C1-B3 155.6(4), C2-B3 157.7(4), B1-C10 160.3(5), B2-C20 159.0(5), B3-N1 153.7(4), C1-Si1 181.7(3), C2-Si2 182.4(3), B1-K1 323.4(4), B2-K1 321.2(4), C1-K1 293.3(3), C2-K1 289.3(3), B3-K1 297.2(3); C1-B1-B2 107.6(3), B1-B2-C2 106.0(3), B2-C2-B3 103.4(2), B1-C1-B3 102.1(2), C1-B3-C2 115.3(3), Si3-N1-Si4 120.7(2). Ebenenwinkel C1-B1-B2-C2 zu C1-B3-C2  $25(1)^\circ$ , C1-B3-C2 zu Si3-N1-Si4  $85(1)^\circ$ .

Bindungslängenalternanz<sup>[10, 11]</sup> (berechnet für **5u**: B2-C3: 150.4 pm, C3-B4: 155.6 pm).<sup>[12]</sup> Auch energetische und magnetische Kriterien charakterisieren die (Anti-)Aromatizität.<sup>[13]</sup> Mit Gleichung (a), die Spannungseffekte soweit wie möglich ausgleicht, schätzt man für **5u** eine antiaromatische Destabilisierung von 30.3 kcal mol<sup>-1</sup> ab.<sup>[10]</sup> Außerdem zeigt **5u**

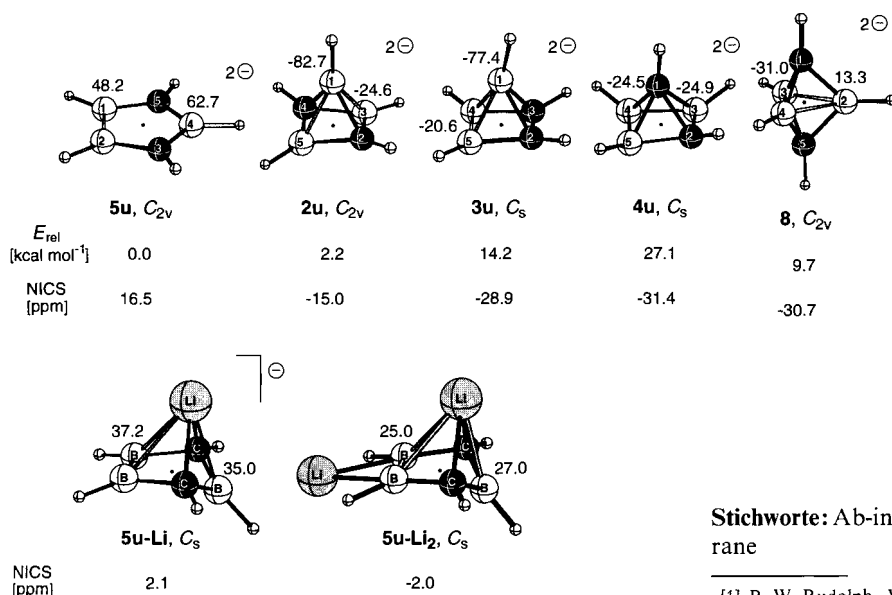
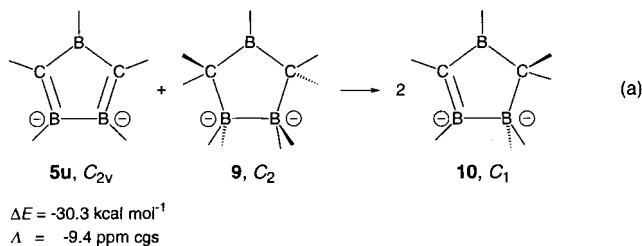


Abb. 2. Berechnete relative Energien ( $E_{\text{rel}}$ ) und kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS, an den mit einem Punkt gekennzeichneten Stellen) sowie  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebungen für verschiedene  $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_2$ -Minima.

eine paramagnetisch erhöhte Suszeptibilität: Die Bilanz  $\Delta$  beträgt  $-9.4$  ppm cgs (berechnet mit IGLO/II für Gleichung (a)).<sup>[14]</sup>



Ein paratoper Ringstrom, der antiaromatische Verbindungen charakterisiert, bewirkt Hochfeldverschiebungen außerhalb und Tieffeldverschiebungen innerhalb eines Ringes. Als ein (Anti-)Aromatizitätskriterium haben wir daher kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS, nucleus independent chemical shift) vorgeschlagen. NICS basieren auf magnetischen Abschirmungskonstanten, die seit langem mit einfachen Verfahren berechnet wurden,<sup>[15]</sup> und nun mit modernen ab-initio-Methoden erhalten werden können. Um der üblichen experimentellen Konvention zu entsprechen, ist NICS der negative Wert der Abschirmung, die z.B. im Zentrum eines Ringes ermittelt wird.<sup>[16]</sup> Aromatizität gibt sich damit durch negative NICS-Werte zu erkennen, Antiaromazität durch positive. Nicht-aromatische Verbindungen haben Werte nahe Null. Mit einem NICS-Wert von 16.5 ppm (GIAO-SCF/6-31 + G\*/MP2(fc)/6-31 + G\*) ist **5u** eindeutig antiaromatisch. Der Verlust der Planarität und damit der cyclischen Conjugation in **5u-Li** und **5u-Li<sub>2</sub>** zerstört die Antiaromazität. Das läßt sich an den NICS-Werten von 2.1 bzw.  $-2.0$  ppm ablesen.

In Übereinstimmung mit empirischen Regeln<sup>[3b]</sup> sind die Kohlenstoffatome in der *nido*-Struktur (tetragonale Pyramide) bevorzugt auf niederkoordinierten Positionen und nicht benachbart. In der Reihenfolge *abnehmender* Stabilität (**2u** > **3u** > **4u**) findet man aber stärker negative NICS-Werte (berechnet im Zentrum der offenen Fläche, vgl. Abb. 2). Die

größere Elektronendelokalisation liegt also bei den weniger stabilen Isomeren vor. Daß Stabilität und Aromatizität von Isomeren einen nicht parallelen Verlauf haben können, wenn andere Faktoren wichtiger sind, wurde schon für Bis-heterobicyclen gezeigt.<sup>[17]</sup>

Die Zweielektronenreduktion von Dicarbapentaboranen(**5**) führt also nicht zu tetragonalen Pyramiden, sondern zu Fünfringen. Der unsubstituierte Fünfring wurde rechnerisch durch geometrische, energetische und magnetische Kriterien als antiaromatische Verbindung charakterisiert.

Eingegangen am 13. November 1996 [Z 9763]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Bor · Carborane

- [1] R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1974–1978; R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446–452.
- [2] a) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 520–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 512; b) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1985**, *24*, 317–318; **1985**, *24*, 317–318; c) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Bläser, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2715–2724.
- [3] a) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210–214; b) *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 177–207.
- [4] J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1084–1086; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1032.
- [5] Reoxidation durch Iod zum 2,3,4-Triethyl-1,5-dimethyldicarbapentaboran(**5**) wurde auch für dessen Reduktionsprodukt beobachtet, das mit zwei Äquivalenten Caesium erhalten worden war.<sup>[2b]</sup> Für dieses Produkt wurde leider keine  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebung angegeben. Die Oxidation der anderen Reduktionsprodukte führte zu  $\text{C}_4\text{B}_6$ -Gerüsten, also zu Dimeren. Die  $^{11}\text{B}$ -Daten  $-14.2$  und  $-37.1$  des Reduktionsprodukts aus Pentaethyldicarbapentaboran unterscheiden sich so stark von den für **2u–4u** und **8** berechneten Werten, daß jede pyramidale Struktur mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Wahrscheinlich ist dieses Reduktionsprodukt ein Dimer eines Radikalanions des Pentaethyldicarbapentaborans.
- [6] Kristallstrukturbestimmung: Farblose Kristalle von **5a** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{77}\text{B}_7\text{K}_2\text{NSi}_4$ ) wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei  $-60^\circ\text{C}$  mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.178 \text{ pm}$ ) untersucht. Kristallabmessungen  $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1295.0(1)$ ,  $b = 1767.9(1)$ ,  $c = 2372.2(1) \text{ pm}$ ,  $V_{\text{EZ}} = 5430.8(6) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.09 \text{ g cm}^{-3}$ ; im Winkelbereich bis  $2\theta = 136^\circ$  wurden insgesamt 20119 Reflexe mit  $\omega$ -Scans vermessen. Alle 9908 unabhängigen wurden nach LP-Korrektur und semiempirischer Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans,  $\mu = 26.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{\text{min,max}} = 0.52, 0.66$ ) für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen die  $F^2$ -Daten mit voller Matrix verfeinert. Alle H-Atome konnten lokalisiert werden, sie wurden jedoch auf idealisierten Positionen „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren miteinberechnet. Dabei zeigte die Methylgruppe eines Toluolmoleküls Fehlordnung über zwei alternative Orientierungen. Alle schweren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Es resultierten  $wR_2 = 0.1275$ , entsprechend  $R = 0.0492$  für die 7785 beobachteten Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ), die Restelektronendichte betrug max.  $0.33 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Daß das richtige Enantiomer verfeinert wurde, wird durch einen Flack-Parameter  $x = 0.00(1)$  belegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-165“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).
- [7] Relative Energien entsprechen MP2(fc)/6-31 + G\* + 0.93 ZPE-Daten. Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden mit Gaussian 94 durchgeführt: 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. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

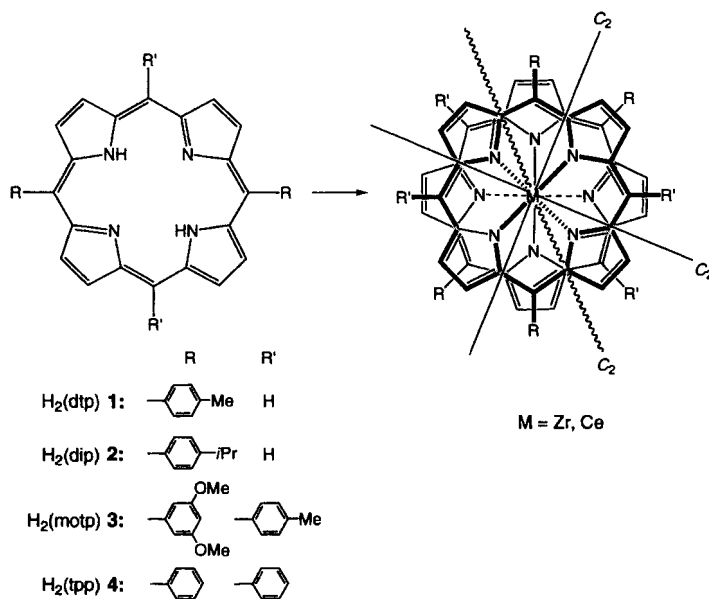
- [8] GIAO-MP2: a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert (ACESII, ein ab-initio-Programm: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, FL, **1991**, **1992**). Die Abkürzung tpdz steht für Triple-Zeta-Plus-Polarization-Basisätze für Schweratome und Double-Zeta für Wasserstoff: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [9] Auch das antiaromatische Cyclopentadienyl-Kation ist energieärmer (um 12.3 kcal mol<sup>-1</sup>) als die isomere quadratische C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>-Pyramide: M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, 100–101.
- [10] P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337.
- [11] Ein Gallacyclopentadien mit einer langen Einfachbindung zwischen kurzen C-C-Doppelbindungen haben beschrieben: A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1429–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1370.
- [12] Ein NH<sub>2</sub>-Substituent am Boratom zwischen den C-Atomen von **5u** hat weder bei Konjugation mit dem B-Atom (B–N 149.7 pm, B–N–H 115.2°) noch bei Verdrillung um 90° (B–N 157.4 pm, B–N–H 104.5°) einen nennenswerten Einfluß auf die C–B-Abstände im Ring (150.2, 155.9 bzw. 150.4, 154.5 pm).
- [13] P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [14] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165–262.
- [15] A. Pasquarello, M. Schlüter, R. C. Haddon, *Science* **1992**, *257*, 1660–1661.
- [16] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfield, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [17] G. Subramanian, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2824–2827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2638–2641.

## Enantiomerentrennung bei chiralen Metallobis(porphyrinen): Untersuchungen zur Rotationsfähigkeit elektronisch gekoppelter Porphyrinliganden\*

Kentaro Tashiro, Katsuaki Konishi und Takuzo Aida\*

Sandwichkomplexe aus einem Metallatom und zwei Porphyrinliganden finden wegen ihrer einzigartigen Absorptions-, Emissions-<sup>[1]</sup> und Redoxseigenschaften<sup>[2]</sup> – eine Folge der starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den gegenüberliegenden Porphyrinliganden – große Aufmerksamkeit, und in diesem Zusammenhang interessiert auch die Rotationsfähigkeit der Porphyrinliganden in ihnen. Die bisherigen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von Zirkonium- und Cerkomplexen hatten ergeben, daß die Porphyrinliganden in ihnen auch bei 110 °C kaum rotieren.<sup>[3]</sup> Wir berichten hier über die erste Enantiomerentrennung bei chiralen Zirkonium- und Cerbis(porphyrinen) mit  $D_2$ -Symmetrie sowie über deren Racemisierungsprofile, die zeigen, daß die Porphyrinliganden in Abhängigkeit vom zentralen Metallatom, vom sterischen Anspruch der Liganden und vom pH-Wert des Mediums rotieren können.

Die Zirkonium- und Cerbis(porphyrine) liegen im festen Zustand mit quadratisch-antiprismatischer Struktur vor.<sup>[4]</sup> Sandwichkomplexe, die sich von  $D_{2h}$ -symmetrischen freien Porphyrinbasen (**1**),<sup>[5, 6]</sup> **2**<sup>[5]</sup> und **3**<sup>[5c]</sup> ableiten, sollten daher chiral sein (Symmetriegruppe  $D_2$ , Schema 1), und ihre Enantiomere soll-



Schema 1. Die freien Porphyrinbasen **1**–**3** sollten bei der Reaktion mit Metallionen  $D_2$ -symmetrische Metallobis(porphyrine) liefern.

ten sich trennen lassen, wenn die Rotation der Porphyrinliganden gegeneinander unterbunden wird. Wir synthetisierten mehrere chirale Komplexe wie [Zr(dtp)<sub>2</sub>], [Zr(dip)<sub>2</sub>], [Ce(dtp)<sub>2</sub>] und [Ce(motp)<sub>2</sub>] sowie die heteroleptischen Verbindungen [Zr(dtp)(dip)] und [Ce(motp)(tpp)] (Schema 1) und konnten [Zr(dtp)<sub>2</sub>], [Zr(dip)<sub>2</sub>] und [Ce(motp)<sub>2</sub>] erfolgreich in ihre Enantiomere trennen: Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) von *rac*-[Zr(dtp)<sub>2</sub>] und *rac*-[Zr(dip)<sub>2</sub>] auf Cellulosetris(3,5-dimethylphenylcarbamate) als chiraler stationärer Phase mit Hexan/EtOH als Elutionsmittel ergab jeweils zwei etwa gleich intensive Signale. Die diesen Signalen entsprechenden Fraktionen waren optisch aktiv und lieferten perfekt spiegelbildliche Circular dichroismus (CD)-Spektren (Abb. 1A). Im Gegensatz dazu gab es bei [Ce(dtp)<sub>2</sub>] unter ähnlichen Bedingungen kein Anzeichen für eine Enantiomerentrennung durch HPLC. Aber es gelang, die Enantiomere des sterisch anspruchsvolleren Tetraaryl-Analogons [Ce(motp)<sub>2</sub>] zu trennen (Abb. 1B).

In Übereinstimmung mit früheren Berichten<sup>[3]</sup> sind die chiralen Zirkoniumbis(porphyrine) [Zr(dtp)<sub>2</sub>] und [Zr(dip)<sub>2</sub>] sehr stabil gegen thermische Racemisierung. Beispielsweise verloren die CD-Signale von [Zr(dtp)<sub>2</sub>] auch in refluxierendem Toluol innerhalb von 2 h nicht an Intensität. Im Gegensatz dazu racemisierte [Ce(motp)<sub>2</sub>] bereits bei 10 °C in Benzol; die Halbwertszeit der optischen Aktivität betrug 7.5 h. Bei Temperaturerhöhung auf 35 und 50 °C verkürzten sich die Halbwertszeiten beträchtlich auf 45 bzw. 10 min. Aus dem thermischen Racemisierungsprofil von [Ce(motp)<sub>2</sub>] wurden die Racemisierungskonstanten erster Ordnung zu  $1.1 \times 10^{-5}$ ,  $1.2 \times 10^{-4}$  und  $4.9 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> bei 10, 35 bzw. 50 °C bestimmt und die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G_{286}^\ddagger$  zu 16.5 kcal mol<sup>-1</sup>, – 22.8 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> bzw. 23.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Racemisierung von [Ce(motp)<sub>2</sub>] wird als Ergebnis einer intramolekularen, nichtdissoziativen Ligandenrotation gewertet, da in einem Gemisch äquimolarer Mengen von [Ce(motp)<sub>2</sub>] und [Ce(tpp)<sub>2</sub>] in Benzol auch nach drei Tagen kein Ligandenaustausch unter Bildung eines heteroleptischen Sandwichkomplexes [Ce(motp)(tpp)] beobachtet wurde.<sup>[7]</sup>

Wegen der gestaffelten Anordnung der Porphyrinliganden sollten die chiralen Metallobis(porphyrine) zwei nicht-äquivalente  $\beta$ -Pyrrolpositionen aufweisen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spek-

[\*] Prof. T. Aida, K. Tashiro, Dr. K. Konishi  
Department of Chemistry and Biotechnology  
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5802-3363  
E-mail: aida@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

[\*\*] Wir danken Dr. N. Morisaki und J. Tsuchiya für die massenspektrometrischen bzw. ESR-Messungen.