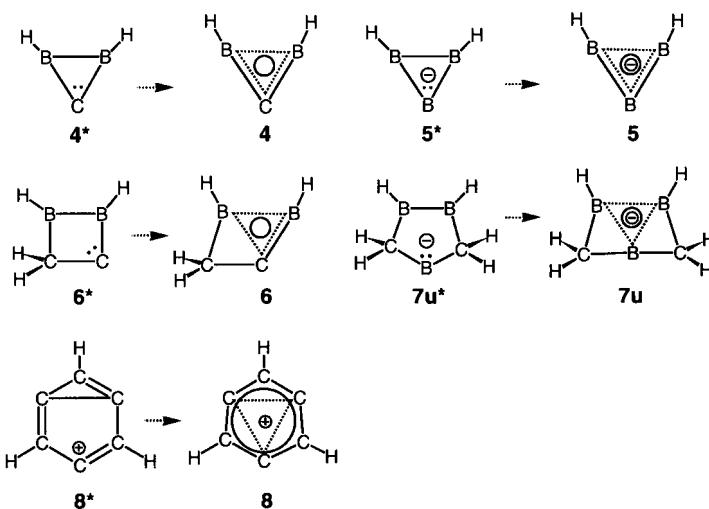


- 8350–8361; J. H. Ippel, V. Lanzotti, A. Galeone, L. Mayol, J. E. van den Boogaart, J. A. Pikkemaat, C. Altona, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1992**, *9*, 821–836; siehe auch Lit.[6a] und Lit.[6c].
- [4] C.-Y. L. Hsu, D. Dennis, *Nucleic Acids Res.* **1982**, *10*, 5637–5647; C. Cluse, E. Ugarte, N. Enjolras, M. Vasseur, M. Blumenfeld, *ibid.* **1993**, *21*, 3405–3411; P. Ross, H. Weinhouse, Y. Aloni, D. Michaeli, P. Weinberger-Ohana, R. Mayer, S. Braun, E. de Vroom, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, M. Benizman, *Nature* **1987**, *325*, 279–281.
- [5] C.-Y. L. Hsu, D. Dennis, R. A. Jones, *Nucleosides & Nucleotides* **1985**, *4*, 377–389; E. de Vroom, H. J. G. Broxterman, L. A. J. M. Sliedregt, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Nucleic Acids Res.* **1988**, *16*, 4607–4620; M. V. Rao, C. B. Reese, *ibid.* **1989**, *17*, 8221–8239; M. L. Capobianco, A. Carcuro, L. Tondelli, A. Garbesi, G. M. Bonora, *ibid.* **1990**, *18*, 2661–2669.
- [6] a) D. Erie, R. A. Jones, W. K. Olson, N. K. Sinha, K. Breslauer, *Biochemistry* **1989**, *28*, 268–273; G. W. Ashley, D. M. Kushlan, *ibid.* **1991**, *30*, 2927–2933; H. Gao, N. Chidambaram, B. C. Chen, D. E. Pelham, R. Patel, M. Yang, L. Zhou, A. Cook, J. S. Cohen, *Bioconjugate Chem.* **1994**, *5*, 445–453, zit. Lit.; b) N. G. Dolinnaya, M. Blumenfeld, I. N. Merenкова, T. S. Oretskaya, N. F. Krynetskaya, M. G. Ivanovskaya, M. Vasseur, Z. A. Shabarova, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 5403–5407; c) S. Wang, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8857–8858; S. Rumney IV, E. T. Kool, *ibid.* **1995**, *117*, 5635–5646, zit. Lit.
- [7] M. R. Conte, L. Mayol, D. Montesarchio, G. Piccioli, C. Santacroce, *Nucleosides & Nucleotides* **1993**, *12*, 351–358; L. De Napoli, A. Galeone, L. Mayol, A. Messere, G. Piccioli, C. Santacroce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1993**, 747–749, zit. Lit.
- [8] S. Mazur, P. Jayalekshmy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 677–683.
- [9] F. Bardella, R. Eritja, E. Pedroso, E. Giralt, *Biomed. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 2793–2796.
- [10] Wir danken einem der Gutachter für die Anregung, daß ein aussagekräftiger enzymatischer Test für den Ringschluß des Moleküls darin besteht, einen Partialabbau der CONs mit einer Endonuklease durchzuführen, da aus einem cyclischen Produkt lineare Oligonukleotide einheitlicher Länge entstehen [6c].

wurden dagegen bisher nur in der Gasphase nachgewiesen^[4] und theoretisch untersucht.^[4, 5] Mit dem Bor-Anion **7a** (siehe Schema 4) wird hier die Reihe der isoelektronischen Prototypen **1–3** durch ein erstes Derivat von **3** ergänzt. Doppelaromatizität,^[6] für die Stammverbindung **7u** durch Rechnungen belegt, ist der Schlüssel zum Verständnis der elektronischen Struktur von **7a, u** und verwandten Verbindungen (der Buchstabe **u** wird für die Stammverbindung einer Verbindungsklasse verwendet).

Gestützt auf ab-initio-Rechnungen und NBO-Analysen^[7] haben wir die elektronische Struktur des Carbens **4**^[8] und des Borenat-Ions **5**^[9] wie folgt erklärt:^[10] In den klassischen Darstellungen **4*** und **5*** bevorzugt das Elektronenpaar das p-Orbital des Carben- bzw. Borenat-Zentrums vor dem Hybrid-Orbital in der Molekülebene, weil es bei dieser „inversen“ Besetzung mit den leeren p-Orbitalen der benachbarten B-B-Einheit eine Drei-Zentren-zwei-Elektronen(3c,2e)- π -Bindung bilden kann und das leere Hybrid-Orbital mit der B-B- σ -Bindung zusätzlich eine 3c,2e- σ -Bindung (Schema 2).^[11]



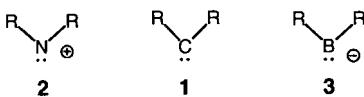
Schema 2. Elektronische Struktur von doppelaromatischen Verbindungen gemäß theoretischer Untersuchungen. Ein Stern kennzeichnet formale Lewis-Darstellungen ohne π - und σ -Delokalisierung, ein gestrichelt dargestelltes Dreieck eine 3c,2e- σ -Bindung, ein durchgezogener Kreis eine 3c,2e- π -Bindung bei **4–7** und eine 6c,6e- π -Bindung bei **8**.

Durch benachbarte B-B-Bindungen stabilisierte Carben-Analoga von Bor: doppelaromatische Bishomotriboriranide**

Markus Unverzagt, Govindan Subramanian, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Stefan Berger, Klaus Harms, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbene **1** und deren Stickstoffanaloga, die Nitrenium-Ionen **2** (Schema 1), wurden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.^[1, 2] Carben-Analoga von Bor, die Borenat-Ionen^[3] **3**,



Schema 1. Carbene **1**, Nitrenium-Ionen **2** und Borenat-Ionen **3**.

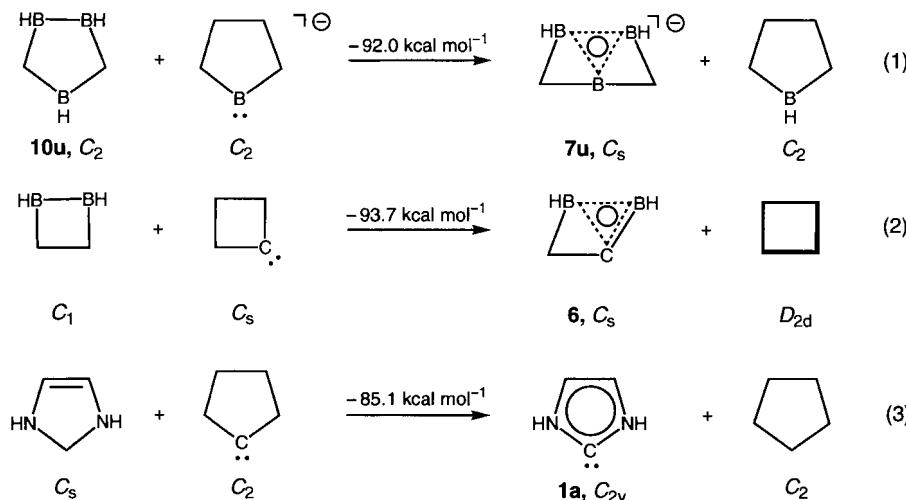
[*] Prof. Dr. A. Berndt, M. Unverzagt, Prof. Dr. S. Berger, Dr. K. Harms, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917
E-mail: berndt@ps1515.chemie.uni-marburg.de

Dr. G. Subramanian, 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 unterstützt. G. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium.

Moleküle mit zwei zueinander orthogonalen Systemen von $(4n+2)$ -Elektronen in cyclischer Konjugation wurden erstmals am Beispiel des 3,5-Dehydrophenyl-Kations **8** diskutiert und als doppelaromatisch bezeichnet.^[6] Derivate von **6**, der Mono-homoform von **4**, sind bekannt.^[8, 10] Das hier beschriebene **7a** ist ein Derivat von **7u**, der Bishomoform von **5**.

Eine NBO-Analyse^[7] rechtfertigt die Beschreibung von **7u** mit je einer BBB-3c,2e- σ - und - π -Bindung. Es kann somit, wie **4–6** und das 3,5-Dehydrophenyl-Kation **8**,^[6] zur Klasse der doppelaromatischen Verbindungen gezählt werden. Die Aromatizität von **7u** äußert sich in einer starken Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität (-30.3 ppm cgs) und einer deutlichen diamagnetischen Erhöhung der Suszeptibilität (-18.7 ppm cgs gemäß Gleichung (1), CSGT-SCF/6-31 + G*//MP2(FU)/6-31G*). Die Stabilisierung (MP2(FU)/6-31G* + 0.94 ZPE) von **7u** durch Bildung der 3c,2e-Bindungen kann über Gleichung (1) zu 92 kcal mol $^{-1}$ abgeschätzt werden.^[12] Für ein in der Geometrie von **10u** willkürlich fixiertes und damit klassisches Borenat errechnet man eine gegenüber **7u** um 90 kcal mol $^{-1}$ höhere Energie. Die über Gleichung (2) berechnete Stabilisierungsgenergie für **6** beträgt 93.7 kcal mol $^{-1}$. **7u** und **6** sind danach ähnlich stark stabilisiert wie der Prototyp **1a** der Arduengo-Carbene [Gl. (3)].^[13]



Die klassische Form **7u*** lässt erkennen, daß 1,2,4-Triboracyclopentane geeignete Edukte zur Herstellung von Derivaten von **7u** sein könnten. Zweifach deprotonierte 1,2,4-Triboracyclopentane, die 1,2-Diborata-4-boracyclopentadiene **9a,b**, haben wir kürzlich beschrieben.^[14] Sie lassen sich mit HCl/Ether zu **10a,b** protonieren, wobei aus **9a** überraschenderweise nur das Stereoisomer **10a** mit *cis*-ständigen^[15] Trimethylsilylgruppen gebildet wird. **10a** läßt sich mit BCl_3 bei 0°C glatt zu **10c** umsetzen (Schema 3).

Die Konstitution der Produkte **10a–c** ist durch deren NMR-Daten (Tabelle 1) gesichert, die von **10b,c** darüber hinaus durch Kristallstrukturen.^[16] Versuche, die Geometrie des Dianions von **10d** zu optimieren,^[12] führten unter spontaner Chloridabspaltung zu **7u** (Schema 4).

Zur Herstellung eines Derivats von **7u** haben wir daher **10c** in THF oder Diethylether bei 0°C mit Lithium reduziert und je-

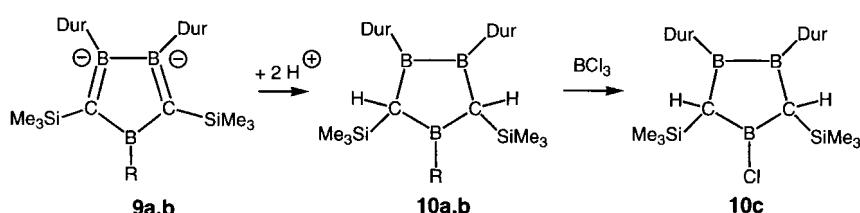
Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **7a**·Li(THF)₃·Et₂O und **10a–c**.

7a·Li(THF)₃·Et₂O: gelber Feststoff, Schmp. 164°C , Ausbeute 50%; ¹H-NMR (500 MHz , [D₈]THF, -80°C): $\delta = -0.14$ (s, 18H, SiMe₃), 0.14 (s, 2H, H-CB₂), 1.13 (t, 6H, Et₂O), 1.79 (t, br., 12H, THF), 1.93, 1.97, 1.99, 2.14 (je s, je 6H, *o*- und *m*-CH₃), 3.36 (q, 4H, Et₂O), 3.64 (t, br., 12H, THF), 6.37 (s, 2H, *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, ¹¹B-entkoppelt, [D₈]THF, -80°C): $\delta = 2.0$ (q, 6C, SiMe₃), 2.1 (d, br., 2C, ¹J(C-H) = 125.1 Hz, HCB₂), 15.6 (t, 2C, Et₂O), 19.5, 20.8, 20.9, 22.7 (je q, je 2C, *o*- und *m*-CH₃), 26.0 (t, 2C, THF), 66.2 (t, 2C, Et₂O), 67.9 (t, 2C, THF), 126.2 (d, 2C, *p*-C), 129.9, 130.0, 133.5, 133.8 (je s, je 2C, *o*- und *m*-C), 153.5 (s, 2C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₄]THF, 25°C): $\delta = 24$; ¹¹B-NMR (96 MHz, Et₂O, 25°C): $\delta = 22$, 24 (Verhältnis 1:2)

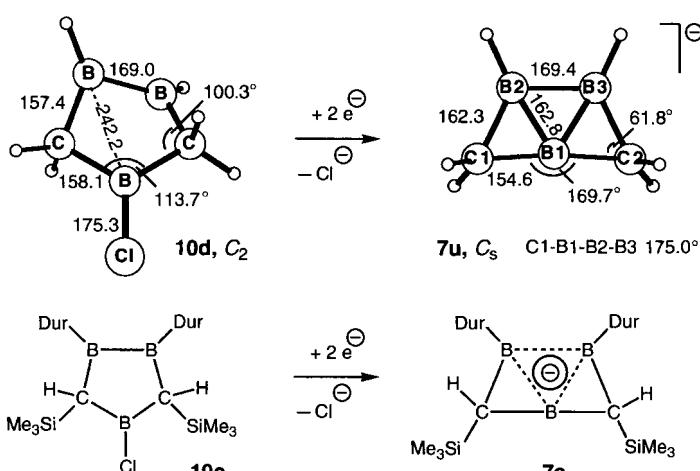
10a: gelber Feststoff, Schmp. 138°C , Ausbeute 92%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 0.28$ (s, 18H, SiMe₃), 1.88, 2.19, 2.23 (je s, insgesamt 24H, *o*- und *m*-CH₃), 2.33 (s, 2H, HCB₂), 3.98 (s, 3H, OCH₃), 6.87 (s, 2H, *p*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 3.22$ (6C, SiMe₃), 19.0, 19.5, 21.3 (insgesamt 8C, *o*- und *m*-CH₃), 49.8 (2C, br., HCB₂), 55.0 (1C, OCH₃), 129.5, 129.8, 132.6, 132.9 (insgesamt 10C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.6 (br., 2C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 53$, 94 (Verhältnis 1:2)

10b: gelb-fluoreszierender Feststoff, Schmp. 156°C , Ausbeute 38%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 0.30$, 0.50 (je s, je 18H, SiMe₃), 2.05, 2.21 (je s, je 12H, *o*- und *m*-CH₃), 3.13 (s, 2H, HCB₂), 6.89 (s, 2H, *p*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 4.5$, 6.7 (je q, je 6C, SiMe₃), 19.4, 20.0, 20.3, 21.7 (je q, insgesamt 8C, *o*- und *m*-CH₃), 60.1 (d, 2C, ¹J(C-H) = 99.7 Hz, CB₂), 130.4, 131.8, 132.8 (insgesamt 10C, *o*-, *m*- und *p*-C), 149.0 (s, br., 2C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 59$, 91 (Verhältnis 1:2)

10c: gelb-fluoreszierender Feststoff, Schmelzbereich 130 – 134°C , Ausbeute: 72%; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, -30°C): $\delta = 0.22$ (je s, je 18H, SiMe₃), 1.78, 2.10, 2.15, 2.16 (je s, je 6H, *o*- und *m*-CH₃), 2.73 (s, 2H, HCB₂), 6.83 (s, 2H, *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, -30°C): $\delta = 2.8$ (q, 6C, SiMe₃), 19.0, 19.5, 20.0, 21.4 (je q, je 2C, *o*- und *m*-CH₃), 60.5 (d, 2C, ¹J(C-H) = 102.2 Hz), 129.7 (d, 2C, *p*-C, ¹J(C-H) = 148.3 Hz), 129.4, 129.5, 132.6, 133.0 (je s, je 2C, *o*- und *m*-C), 148.0 (s, 2C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 74$, 94 (Verhältnis 1:2)



Schema 3. Protonierung von **9a,b** zu **10a,b**; **10a** kann zu **10c** umgesetzt werden. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, a: R = OMe, b: R = N(SiMe₃)₂.



Schema 4. Berechnete Bildung und Synthese von Bishomotboriraniden.

weils ein weitgehend einheitliches Reaktionsprodukt erhalten, das aus Diethylether kristallisiert wurde (Schema 4). Die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome dieses Produkts ($\delta^{(11)\text{B}} = 24$ (2B) und 21 (1B), $\delta^{(13)\text{C}} = 2.1$) stimmen mit den für **7u** auf GIAO-MP2/tzp-Niveau^[17] berechneten (25.2 (2B), 31.4 (1B) bzw. -19.2 (C)) befriedigend überein, wenn man Substituenteneffekte berücksichtigt. Die Gerüst-Kohlenstoffatome des neuen Produkts sind gegenüber denen in **10c** um nicht weniger als $\Delta\delta = 58$ abgeschirmt, ein für tetrakoordinierte Kohlenstoffatome bemerkenswerter Effekt. Die entsprechende Differenz zwischen **10d** und **7u** beträgt $\delta = 54.1$.^[18] Gemäß dieser Ergebnisse kann dem Reduktionsprodukt von **10c** die Konstitution eines Salzes mit **7a** als Anion zugeordnet werden.

Den endgültigen Beweis lieferte eine Kristallstrukturanalyse: In Abbildung 1 ist die Struktur eines Ionenpaares dieses Salzes im Kristall dargestellt.^[19] Das Gegenion von **7a** ist ein Lithium-Kation, das drei THF-Moleküle und ein Diethylether-Molekül koordiniert. Das Anion **7a** hat die durch die Rechnung vorhergesagte verzerrte, trapezartige Geometrie mit sehr kurzen transannularen B-B-Abständen von 165(1) pm (berechnet für **7u**: 162.8 pm).^[20] Die Boratome in **7a** sind nahezu planar-tetrakoordiniert: B2 und B3 ragen um 4.1 bzw. 5.9 pm aus der besten Ebene ihrer Nachbarn heraus, B1 um 12.5 pm. Das 3,5-Dehydrophenyl-Kation **8**^[6] enthält drei planar-tetrakoordinierte Kohlenstoffatome.

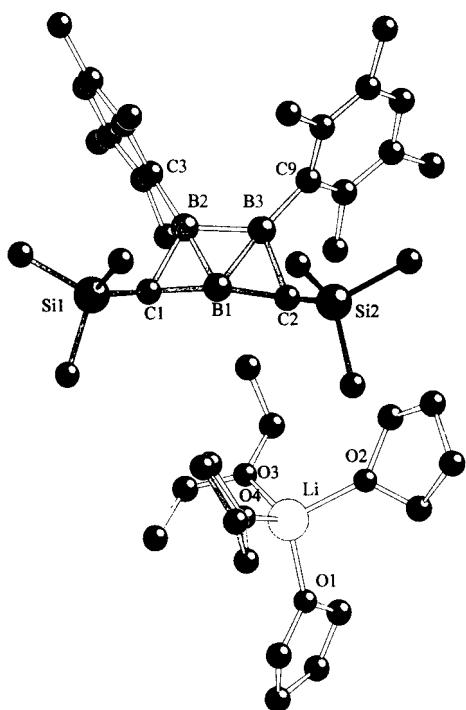


Abb. 1. Struktur von **7a**·Li(THF)₃·Et₂O im Kristall (Wasserstoffatome und alternative Position von THF an O2 nicht dargestellt). Interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-B2 164.0(12), B1-B3 166.1(12), B2-B3 168.6(12), B1-C1 152.5(12), B1-C2 154.5(12), C1-B2 166.9(12), C2-B3 168.6(11), B2-C3 157.1(12), B3-C9 157.3(12), C1-Si1 182.6(8), C2-Si2 182.7(8); C1-B1-C2 167.1(8), B1-C1-B2 61.6(5), B1-C2-B3 61.7(5), C1-B2-B3 114.6(7), C2-B3-B2 113.4(7); C1-B1-B2-B3 174.6(7).

Das erste isolierte Carben-Analogon von Bor, das Borenat-Ion **7a**, verdankt seine Stabilität π - und σ -3c,2e-Bindungen, die formal vom Borenat-Zentrum mit einer benachbarten B-B-Einheit gebildet werden. Bishomotriboriranide **7** sind ebenso doppelaromatische Verbindungen wie die Homodiboriranylidene **6** und die bisher nur theoretisch bekannten Diboriranylidene **4** und Triboriranide **5**.

Eingegangen am 7. Februar 1997 [Z10085]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Bor · Carbene

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *ibid.* **1995**, *117*, 11027, zit. Lit.; R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121; neuerer Übersichtsartikel: M. Regitz, *ibid.* **1996**, *108*, 791 bzw. **1996**, *35*, 725.

[2] G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *114*, 4925.

[3] Die Bezeichnung „Borenat-Ion“ für Carben-Analoga von Bor schlagen wir in Analogie zum „Nitrenium-Ion“ für Carben-Analoga von Stickstoff vor: Ein Nitren N-R wird durch Addition eines Kations R⁺ zu einem Nitrenium-Ion R₂N⁺, ein Boren B-R durch Addition eines Anions R⁻ zu einem Borenat-Ion BR₂⁻.

[4] M. Krempp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Kehyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629; das hier beschriebene B₂H₃⁻ ist unserer Ansicht nach das einfachste Borylborenat.

[5] a) E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987; b) M. Wagner, N. J. R. van E. Hommes, H. Nöth, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1995**, *34*, 607.

[6] P. von R. Schleyer, H. Jiao, M. N. Glukhovtsev, J. Chandrasekhar, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10129; J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3707.

[7] A. E. Reed, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

[8] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985.

[9] Geometrie von **5**: siehe Lit.[4].

Reflexe ($\lambda_0 = 10\text{ \AA}$), nach Röntgenstrukturanalyse (250 STK): Dass das rechte Enantiomer verfeinert wurde, wird durch einen Flack-Parameter $x = -0.07(8)$ belegt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100161“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[20] Siehe z. B. die Abstände in Schema 4 oder die Wiberg-Bindungssindizes: B1-B1 0.789, B2-B3 1.000, B1-C1 0.945, B2-C1 0.829, B2-H 0.946.