

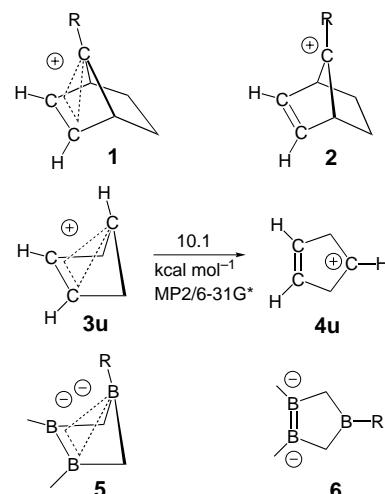
- [3] M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018–3024.  
[4] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678–1686.  
[5] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611–1613.  
[6] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971–1981.  
[7] C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859–1860.  
[8] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114–4116.  
[9] V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626.  
[10] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687–1691.  
[11] S. Kleinhenz, M. Schubert, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 903–906.  
[12] a) V. Pfennig, N. Robertson, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1410–1412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1350–1352; b) T. A. Albright, H. Tang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1532–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1462–1464; c) C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534–1537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464–1466.  
[13] B. Roessler, S. Kleinhenz, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[14] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.  
[15] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.

## Bishomoaromatische Dianionen von 1,2,4-Triboracyclopentanen: starke Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen zwischen drei Boratomen\*\*

David Scheschkewitz, Abolfazl Ghaffari, Peter Amseis, Markus Unverzagt, Govindan Subramanian, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Henry F. Schaefer III, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt\*

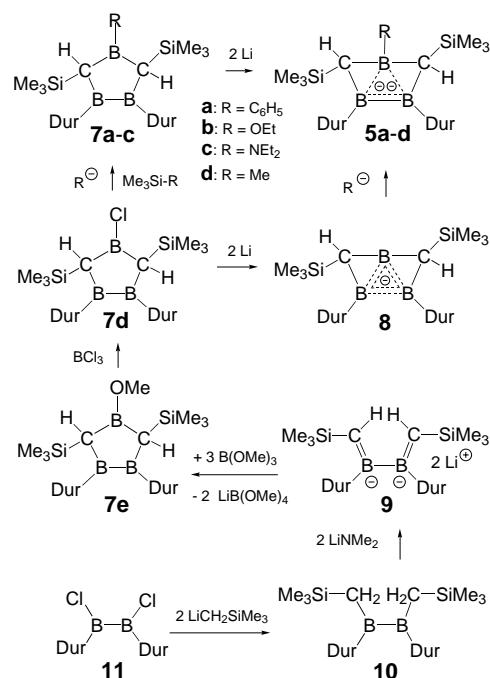
Die Dreizentren-Zweielektronen(3c,2e)-Bindung bishomoaromatischer Kationen des Typs **1**<sup>[1–4]</sup> lässt sich durch den Donor-Substituenten R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> schwächen,<sup>[2b, 3a]</sup> durch R = p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und R = OH sogar aufheben.<sup>[4]</sup> Offensichtlich liegt die Stabilisierung der Kationen **1** durch 3c,2e-Bindungen in der gleichen Größenordnung wie die der Kationen **2** durch Donor-Substituenten R. Nach Rechnungen beträgt der Ener-

gieunterschied zwischen **1u** und **2u** (R = H) 15 kcal mol<sup>-1</sup>,<sup>[2a]</sup> der zwischen den experimentell unbekannten monocyclischen Prototypen **3u** und **4u** sogar nur 10.1 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[5]</sup>



Wir stellen hier bishomoaromatische Dianionen **5** von 1,2,4-Triboracyclopentanen vor, deren Gerüst isoelektronisch zu dem von **3u** ist.<sup>[6, 7]</sup> Die 3c,2e-Bindungen von Dianionen des Typs **5** bleiben selbst in Gegenwart starker Donor-Substituenten wie R = NR<sub>2</sub> erhalten. Der Energieunterschied zwischen **5** und **6** muss also größer sein als die Energie für die Wechselwirkung eines dreifach koordinierten Boratoms mit einem Dialkylaminosubstituenten, die ca. 26 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[8]</sup> beträgt. Rechnungen auf dem MP2/6-31+G\*-Niveau<sup>[9]</sup> bestätigen diese Argumentation.

Die Dianionen **5a–c** (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) erhält man durch Reduktion von **7a–c** mit Lithium in Diethylether, **5a** und **5d** durch Reaktion von **8** mit Phenyl- bzw. Methyllithium. **7a–c** und **8** haben wir aus **7d** hergestellt,



[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, Dr. M. Unverzagt, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-2828917  
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

Dr. G. Subramanian, Dr. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Prof. Dr. H. F. Schaefer III  
Center for Computational Chemistry  
University of Georgia  
1004 Cedar Street, Athens, GA, 30602-2525 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyeder“), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der U.S. National Science Foundation gefördert.

das über **7e**, **9** und **10** aus **11**<sup>[10]</sup> zugänglich ist. Die Konstitutionen aller neuen Verbindungen ergeben sich aus ihren <sup>11</sup>B-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tabelle 1 und 2), die von **7d**, **7e** und **8** auch aus der Ähnlichkeit ihrer NMR-Daten mit denen der bekannten<sup>[11]</sup> Isomeren mit *cis*-ständigen Trimethylsilylsubstituenten. Die Strukturen von **5a**·2Li·2Et<sub>2</sub>O

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **5a**–**c**, **7a**–**e** und **8**–**10**.

<b>5a:</b> gelber Feststoff, Ausbeute 98%; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 7.92 (d, 2H, Ph- <i>o</i> -H), 7.20 (m, 2H, Ph- <i>m</i> -H), 7.04 (t, 1H, Ph- <i>p</i> -H), 6.71, 6.68 (je s, je 1H, Dur-H), 2.93, 2.82, 2.45, 2.22, 2.18, 2.12, 2.08 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 2.64 (br., 8H, Et <sub>2</sub> O), 0.59 (br., 12H, Et <sub>2</sub> O), 0.46, 0.15 (je s, je 9H, SiMe <sub>3</sub> ), 0.02, -0.43 (je s, je 1H, BCH); <sup>13</sup> C/[ <sup>11</sup> B]-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 156.2 (s, Ph- <i>i</i> -C), 152.2, 151.7 (je s, Dur- <i>i</i> -C), 139.5, 138.6, 138.2, 137.1, 133.8, 133.7, 133.5, 133.2 (je s, Dur- <i>o</i> - und <i>m</i> -C), 136.0 (d, Ph- <i>o</i> -C), 129.62, 129.57 (je d, Dur- <i>p</i> -C), 126.8 (d, Ph- <i>m</i> -C), 123.7 (d, Ph- <i>p</i> -C), 65.1 (t, Et <sub>2</sub> O), 22.4, 22.1, 21.3, 21.0, 20.9, 20.8 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 18.0 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 111 Hz, BCH), 14.0 (q, Et <sub>2</sub> O), 4.3, 3.8 (je q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): siehe Tabelle 2	19.7, 19.0 (je br. q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 17.6 (q, OEt), 2.7 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 96, 53 (2:1)
<b>5b:</b> orangefarbener Feststoff, Ausbeute 97%; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 6.70, 6.65 (je s, je 1H, Dur-H), 3.95 (q, 2H, OEt), 2.79, 2.68, 2.64, 2.21, 2.15 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 2.70 (br., 8H, Et <sub>2</sub> O), 1.22 (t, 3H, OEt), 0.64 (br., 12H, Et <sub>2</sub> O), 0.45, 0.14 (je s, je 9H, SiMe <sub>3</sub> ), -0.07, -0.98 (je s, je 1H, BCH); <sup>13</sup> C/[ <sup>11</sup> B]-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 155.1, 152.6 (je s, i-C), 139.2, 136.9, 136.2, 133.5, 132.8, 132.4 (je s, o- und m-C), 128.9, 128.8 (je d, p-C), 65.5 (t, Et <sub>2</sub> O), 61.4 (t, OEt), 24.0, 21.3, 21.1, 20.9, 20.5 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 18.7 (q, OEt), 18.0 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 107 Hz, BCH), 14.2 (q, Et <sub>2</sub> O), 12.1 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 113 Hz, BCH), 3.8, 3.7 (je q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (160 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): siehe Tabelle 2	<b>7c:</b> gelber Feststoff, Schmp. 128 °C, Ausbeute 98%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 6.91 (s, 2H, Dur-H), 3.51, 3.01 (je q, je 2H, NEt <sub>2</sub> ), 3.01 (s, 2H, BCH), ca. 2.2 (br.s, 24H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.19 (t, 6H, NEt <sub>2</sub> ), 0.02 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 149.8 (br.s, i-C), 133.3, 133.1 (je s, o- und m-C), 130.9 (d, p-C), 52.5 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 107 Hz, BCH), 42.9 (t, NEt <sub>2</sub> ), 21.6, 19.8 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 15.8 (q, NEt <sub>2</sub> ), 3.5 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 97, 49 (2:1)
<b>5c:</b> orangefarbener Feststoff, Ausbeute 95%; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, [D <sub>10</sub> ]Et <sub>2</sub> O, -30 °C): δ = 6.65 (s, 2H, Dur-H), 3.38 (q, Et <sub>2</sub> O), 2.68, 2.54, 2.50, 2.49, 2.12, 2.11, 2.09 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.13 (t, Et <sub>2</sub> O), 0.14, -0.31 (je s, je 9H, SiMe <sub>3</sub> ), BCH und NEt <sub>2</sub> nicht beobachtet; <sup>13</sup> C/[ <sup>11</sup> B]-NMR (125 MHz, [D <sub>10</sub> ]Et <sub>2</sub> O, -30 °C): δ = 153.0, 152.2 (je s, i-C), 140.5, 137.3, 136.8, 134.8, 133.6, 133.5, 133.1 (je s, o- und m-C), 129.14, 129.10 (je d, p-C), 66.2 (t, Et <sub>2</sub> O), 51.5, 49.0 (t, NEt <sub>2</sub> ), 23.1, 22.4, 21.3, 21.2, 21.1, 20.9, 20.7, 20.0 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 18.2, 17.2 (q, NEt <sub>2</sub> ), 15.6 (q, Et <sub>2</sub> O), 4.3, 3.7 (je q, SiMe <sub>3</sub> ), BCH nicht beobachtet; <sup>11</sup> B-NMR (160 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): siehe Tabelle 2	<b>7d:</b> gelber Feststoff, Schmp. 133 °C, Ausbeute 75%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 6.85 (s, 2H, Dur-H), 3.37 (s, 2H, BCH), 2.12 (s, 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), ca. 1.9 (br.s, 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 0.13 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 148.4 (br.s, i-C), 133.1, 131.8 (je s, o- und m-C), 130.8 (d, p-C), 63.8 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 111 Hz, BCH), 20.6, 19.4 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 2.6 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 97, 74 (2:1)
<b>7a:</b> gelber Feststoff, Schmp. 98 °C, Ausbeute 99%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 7.76 (m, 2H, Ph-H), 7.53 (m, 3H, Ph-H), 6.98 (s, 2H, Dur-H), 3.98 (s, 2H, BCH), 2.25 (s, 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 2.1 (br.s, 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), -0.08 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 149.5 (br.s, Dur- <i>i</i> -C), 146.2 (br.s, Ph- <i>i</i> -C), 133.0, 132.5 (je s, Dur- <i>o</i> - und <i>m</i> -C), 131.7 (d, Ph- <i>m</i> -C), 130.7 (d, Dur- <i>p</i> -C), 129.9 (d, Ph- <i>p</i> -C), 127.5 (d, Ph- <i>o</i> -C), 65.0 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 108 Hz, BCH), 20.9, 19.6 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 3.0 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 101, 82 (2:1)	<b>7e:</b> gelbes Öl, Ausbeute 99%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 6.82 (s, 2H, Dur-H), 3.89 (s, 3H, OMe), 2.82 (s, 2H, BCH), 2.16–1.58 (br.s, insgesamt 24H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 0.01 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 149.5 (br.s, i-C), 132.8, 131.3 (je s, o- und m-C), 130.2 (d, p-C), 54.7 (q, OMe), 53.2 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 104 Hz, BCH), 20.3, 19.2 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 2.6 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 97, 53 (2:1)
<b>8:</b> gelblicher Feststoff, Ausbeute 59%; <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, [D <sub>8</sub> ]THF, -80 °C): δ = 6.34 (s, 2H, Dur-H), 3.35 (Et <sub>2</sub> O), 2.10, 1.80, 1.63 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.11 (Et <sub>2</sub> O), 0.05 (s, 2H, BCH), -0.28 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, [D <sub>8</sub> ]THF, -80 °C): δ = 153.6 (br.s, i-C), 132.8, 135.0, 134.5, 130.6, 130.1 (je s, o- und m-C), 126.9 (d, p-C), 66.8 (Et <sub>2</sub> O), 21.4, 20.2 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 2.9 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 129 Hz, BCH), 2.2 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, Et <sub>2</sub> O, 25 °C): δ = 24, 20 (2:1)	<b>9:</b> farbloser Feststoff, Schmp. 118 °C, Ausbeute 85%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 6.67 (s, 2H, Dur-H), 3.25 (q, 8H, Et <sub>2</sub> O), 3.24 (s, 2H, BCH), 2.23, 2.16 (je s, je 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.01 (t, 12H, Et <sub>2</sub> O), 0.08 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 155.7 (br.s, i-C), 132.2, 131.4 (je s, o- und m-C), 128.0 (d, p-C), 83.7 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 90 Hz, BCH), 66.1 (t, Et <sub>2</sub> O), 22.2, 20.6 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 3.2 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C): δ = 51
<b>7b:</b> gelbes Öl, Ausbeute 99%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 6.86 (s, 2H, Dur-H), 4.20 (m, 2H, OEt), 2.80 (s, 2H, BCH), 2.25, 2.20 (je s, je 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.43 (t, 3H, OEt), 0.12 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 149.5 (br.s, i-C), 132.8, 131.1 (je br.s, o- und m-C), 130.2 (d, p-C), 62.9 (t, OEt), 53.3 (d, <sup>1</sup> J(C,H) = 101 Hz, BCH), 20.4,	<b>10:</b> grünlich fluoreszierender Feststoff, Schmp. 134 °C, Ausbeute 98%; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 6.80 (s, 2H, Dur-H), 2.16, 1.90 (je s, je 12H, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.79 (s, 4H, BCH <sub>2</sub> ), 0.06 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 149.6 (br.s, i-C), 133.0, 129.5 (je s, o- und m-C), 129.3 (d, p-C), 28.6 (t, <sup>1</sup> J(C,H) = 113 Hz, BCH <sub>2</sub> ), 20.3, 19.3 (je q, Dur-CH <sub>3</sub> ), 1.7 (q, SiMe <sub>3</sub> ); <sup>11</sup> B-NMR (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): δ = 97

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Interplanarwinkel [°] von **5a**·2Li·2Et<sub>2</sub>O, **5b**·2Li·3Et<sub>2</sub>O und **5c**·2Li·2Et<sub>2</sub>O (Kristallstrukturen) und von den Modellverbindungen **5u-R** (R = H, Me, Ph, OH, NH<sub>2</sub>) (//MP2/6-31 + G\*) sowie deren <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen.

B1 ··· B2	B1 ··· B3	B2-B3	C1-B2-B3-C2/ C1-B1-C2 <sup>[a]</sup>	δ(B1)	δ(B2), δ(B3)
<b>5a</b> ·2Li·2Et <sub>2</sub> O	185.7(6)	184.1(6)	163.7(6)	80.0(4)	-20
<b>5u-Ph<sup>[b]</sup></b>	185.8	185.8	166.4	82.4	-35.6
<b>5b</b> ·2Li·3Et <sub>2</sub> O	186.5(4)	187.8(4)	163.0(4)	82.7(3)	-2
<b>5u-OH<sup>[b]</sup></b>	184.7	184.7	165.3	81.8	-7.1
<b>5c</b> ·2Li·2Et <sub>2</sub> O	192.7(6)	190.8(5)	165.0(6)	85.1(4)	-4
<b>5u-NH<sub>2</sub><sup>[b]</sup></b>	183.6	183.6	165.5	80.2	-17.2
<b>5d</b>					-21
<b>5u-Me<sup>[b]</sup></b>	184.6	184.6	165.4	81.4	-28.5
<b>5u-H<sup>[b]</sup></b>	184.8	184.8	165.5	81.7	-47.8

[a] Interplanarwinkel. [b] Die NMR-Verschiebungen wurden auf dem GIAO-SCF/6-311+G\*\*//MP2(fc)/6-31+G\*-Niveau berechnet.

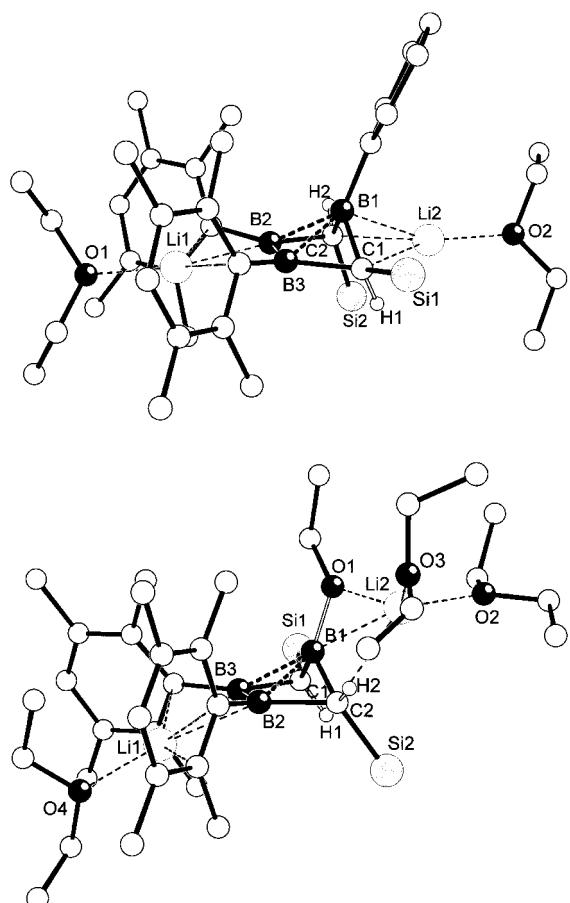
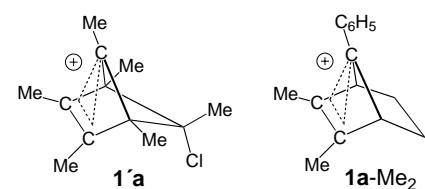


Abbildung 1. Strukturen von **5a** · 2Li · 2Et<sub>2</sub>O (oben) und **5b** · 2Li · 3Et<sub>2</sub>O (unten) im Kristall, die Methylsubstituenten an Si1 und Si2 sowie die meisten H-Atome wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (ergänzend zu Tabelle 2) [pm] und -winkel [°]. **5a**: B1-C1 165.1(5), B1-C2 163.6(5), C1-B3 162.3(5), C2-B2 163.3(5); C1-B1-C2 110.1(3), B1-C2-B2 69.2(2), C2-B2-B3 108.9(3), B2-B3-C1 109.0(3), B3-C1-B1 68.4(2); **5b**: B1-C1 161.4(4), B1-C2 162.7(4), C1-B3 164.1(4), C2-B2 164.4(4); C1-B1-C2 113.7(2), B1-C2-B2 69.5(2), C2-B2-B3 109.3(2), B2-B3-C1 109.1(2), B3-C1-B1 70.5(2).

gen und an *ipso*- und *ortho*-C-Atome der Durylsubstituenten koordiniert.<sup>[13]</sup> Li2 hat in **5a** einen bemerkenswert kurzen Abstand zu B1 (211 pm) sowie Kontakte zu C1 und C2 (230 pm).

Die Fünfringe von **5a–c** weisen die für Zweielektronen-Bishomoaromatens charakteristischen Verzerrungen auf:<sup>[3]</sup> kurze transanulare Abstände, hier zwischen B1 und B2,3 sowie kleine Interplanarwinkel, hier zwischen den Ebenen C1-B3-B2-C2 und C1-B1-C2, die in Tabelle 2 den für **5u-R** (R = H, Me, Ph, OH, NH<sub>2</sub>) berechneten gegenübergestellt sind.

Der Einfluss der starken Donoren OEt und OH sowie NEt<sub>2</sub> und NH<sub>2</sub> auf die Verzerrung der Bishomoaromatens des Typs **5** ist gering (Tabelle 2). Bei den bishomoaromatens Kationen des Typs **1** führt bereits der schwache Donor Ph als Substituent an C7 zu erheblicher Verlängerung der transanularen C···C-Abstände – von 172.1 pm<sup>[14]</sup> in **1u** (R = H) auf 190.1 pm in **1a** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) – sowie zur Vergrößerung des Interplanarwinkels (von 81.3 auf 93.6°, //MP2(fc)/6-31G\*).<sup>[2b]</sup> Experimentell sind diese Geometrien in **1'a**<sup>[3b]</sup> und **1a-Me<sub>2</sub>**<sup>[3a]</sup> weitgehend realisiert.

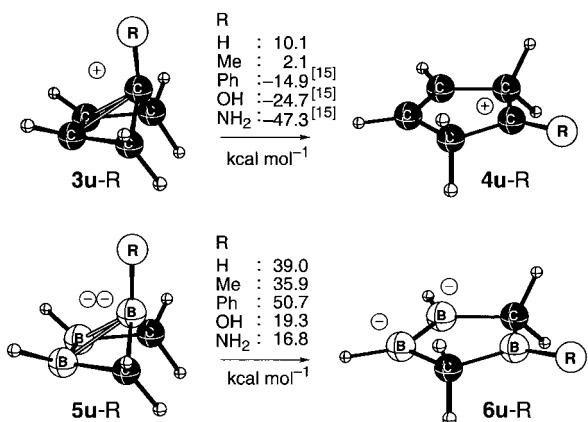


Das zu **5u-Me** isoelektronische monocyclische Kation **3u-Me** (mit transanularen C···C-Abständen von 182.1 pm) ist auf dem MP2/6-31G\*-Niveau nur noch um 2.1 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer als das klassische 4-Methyl-4-cyclopentenyl-Kation **4u-Me**. Für **3u** mit guten π- und n-Donoren wie Ph bzw. OH und NH<sub>2</sub> konnten keine Minima lokalisiert werden, entsprechende Strukturen sind aber thermodynamisch deutlich weniger stabil als die klassischen Kationen **4u-Ph**, **4u-OH** und **4u-NH<sub>2</sub>**.<sup>[15]</sup>

Auch auf die chemischen Verschiebungen der pentakoordinierten Boratome von Dianionen des Typs **5** haben starke Donoren erheblich geringeren Einfluss (siehe Tabelle 2) als auf die des pentakoordinierten C-Atoms von **1**. Der Ersatz von R = Me im nichtklassischen **1** gegen OH führt zum klassischen **2b** (R = OH), wie die Entschirmung von C7 um 153 ppm ( $\delta^{13}\text{C}$ ) = 72 → 225 anzeigt. Der entsprechende Substituententausch führt bei Dianionen des Typs **5** (**5d** → **5b**) zu einer <sup>11</sup>B-Entschirmung von nur 19 ppm.<sup>[16, 17]</sup>

Die Wirkungslosigkeit der Donorsubstituenten gibt sich besonders eindrucksvoll in den Geometrien der Bishomoaromatens **5a–c** zu erkennen: Die Parameter, die die 3c,2e-Bindung charakterisieren, sind – wie in **5u-Ph**, **5u-OH** und **5u-NH<sub>2</sub>** – fast identisch (Tabelle 2).

Die 3c,2e-Bindung der bishomoaromatens Dianionen des Typs **5** ist also viel schwieriger zu schwächen oder gar aufzuheben als die der isoelektronischen Kationen des Typs **1**. Um ein quantitatives Maß für ihre Stärke zu gewinnen, haben wir die Energiedifferenzen zwischen den bishomoaromatens Verbindungen **5u-R** und den klassischen **6u-R** berechnet. Auf dem MP2/6-31+G\* + 0.89 ZPE(HF/6-31G\*)-Niveau ergibt sich zwischen **5u-H** und **6u-H** ein Unterschied von 39.0 kcal mol<sup>-1</sup>, der um ca. 30 kcal mol<sup>-1</sup> größer ist als der zwischen den isoelektronischen Spezies **3u** und **4u**. Beim Prototyp von Monoanionen, die durch Protonierung der B-B-Bindung der Dianionen des Typs **5** entstehen, ist der Unterschied zwischen nichtklassischer und klassischer Form nur um ca. 10 kcal mol<sup>-1</sup> kleiner (29.6 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[18]</sup>



Die Aussage, „the very existence of homoaromaticity is a matter of a few kcal mol<sup>-1</sup>“<sup>[19]</sup> die auf Ergebnissen an homoaromatischen Kationen und Neutralmolekülen basiert, und die, anionische Homoaromatizität sei „either quite insignificant or nonexistent altogether“<sup>[20]</sup> sind nicht länger zutreffend.

Eingegangen am 26. November 1999 [Z14319]

- [1] S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4183; W. G. Woods, R. A. Carboni, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5653.
- [2] a) M. Bremer, K. Schötz, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, M. Schindler, W. Kutzelnigg, W. Koch, P. Pulay, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1063, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1042; b) P. von R. Schleyer, C. Maerker, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 755.
- [3] a) T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9224; b) T. Laube, C. Lohse, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9001, zit. Lit.; T. Laube, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 399; W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12635.
- [4] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6803; G. A. Olah, A. L. Berrier, M. Arvanaghi, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1122.
- [5] P. von R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. J. Kos, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6953; K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2783.
- [6] In der nachstehenden Mitteilung<sup>[7]</sup> wird das trishomoaromatische Dianion eines 1,3,5-Triboracyclohexans beschrieben, dessen Gerüst isoelektronisch mit dem des Trishomocyclopropenylum-Kations ist.
- [7] W. Lößlein, H. Pritzkow, P. von R. Schleyer, L. Schmitz, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1336, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1279.
- [8] T. Totani, K. Tori, J. Murakami, H. Watanabe, *Org. Magn. Reson.* **1971**, 3, 627.
- [9] Die Geometrien der Dianionen wurden auf dem MP2(fc)/6-31+G\*-Niveau optimiert; die der Kationen auf dem MP2(fc)/6-31G\*-Niveau. Relative Energien wurden mit skalierten (0.89) Nullpunktsschwungenergien aus HF/6-31G\* Frequenzrechnungen korrigiert. Die chemischen Verschiebungen wurden mit GIAO-SCF/6-311+G\*\* für die optimierten Geometrien berechnet. Alle Rechnungen 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, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Allaham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, 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. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision C.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [10] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 188, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 186.
- [11] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1567, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1469.
- [12] Kristallstrukturbestimmungen: **5a**·2Li·2Et<sub>2</sub>O: Ein gelber, plättchenförmiger Kristall ( $0.4 \times 0.35 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>) wurde auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer bei  $-80^\circ\text{C}$  mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung vermessen. C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>B<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n, Z=4, a = 1022.0(1), b = 1970.0(2), c = 2267.2(3) pm, β = 100.02(2)°, V = 4495.0(9) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.048 g cm<sup>-3</sup>; im Bereich  $1.82^\circ < \theta < 24.91^\circ$  wurden insgesamt 30705 Reflexe gemessen, von 7636 unabhängigen Reflexen wurden 3397 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  beobachtet; alle 7636 Reflexe wurden ohne Absorptionskorrektur ( $\mu = 1.1$  cm<sup>-1</sup>) für weitere Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F<sub>o</sub><sup>2</sup> mit voller Matrix verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome an C1 und C2 wurden verfeinert, die anderen auf berechneten Positionen mitgeführt mit auf das 1.2- bzw. 1.5-fache (CH<sub>3</sub>) des äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen C-Atoms gesetztem U-Wert. Es resultieren wR<sub>2</sub> = 0.1534 für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen R = 0.0632 für 3397 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . **5b**·2Li·2Et<sub>2</sub>O: Ein gelber, plättchenförmiger Kristall ( $0.6 \times 0.2 \times 0.06$  mm<sup>3</sup>) wurde auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer bei  $-80^\circ\text{C}$  mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung vermessen. C<sub>42</sub>H<sub>80</sub>B<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c, Z=4, a = 2355.0(2), b = 1107.2(1), c = 1899.6(1) pm, β = 96.30(1)°, V = 4923.2(7) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.014 g cm<sup>-3</sup>; im Bereich  $1.74^\circ < \theta < 24.11^\circ$  wurden insgesamt 38176 Reflexe gemessen, von 7734 unabhängigen Reflexen wurden 3283 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  beobachtet; alle 7734 Reflexe wurden ohne Absorptionskorrektur ( $\mu = 1.06$  cm<sup>-1</sup>) für die Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F<sub>o</sub><sup>2</sup> mit voller Matrix verfeinert wie oben beschrieben. Es resultierte wR<sub>2</sub> = 0.0785 für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen R = 0.0406 für 3283 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133560 (**5a**·2Li·2Et<sub>2</sub>O) und -133561 (**5b**·2Li·2Et<sub>2</sub>O) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Ähnliche Koordination von Lithiumkationen haben wir kürzlich in 1,2-Diboracyclopentadienen beobachtet: D. Scheschkeiwitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2936.
- [14] Archiv für quantenmechanische Rechnungen, Computer Chemie Centrum, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [15] Ohne Symmetrierestriktionen konvergieren die Geometrieoptimierungen von **3u**-OH, **3u**-NH<sub>2</sub> und **3u**-Ph zu den planaren Fünfringstrukturen **4u**-OH, **4u**-NH<sub>2</sub> bzw. **4u**-Ph. Wählt man jedoch Konformationen, die keine Konjugation zwischen dem Substituenten R und dem kationischen Zentrum in **3uR** ermöglichen, kann man die Übergangszustände **3u**-Ph und **3u**-OH sowie einen stationären Punkt zweiter Ordnung für **3u**-NH<sub>2</sub> (mit planarer Aminogruppe) finden, die 14.9, 24.7 und 47.3 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher (MP2(fc)/6-31G\* + 0.89 ZPE(HF/6-31G\*)) sind als die entsprechenden klassischen Strukturen **4u**-R.
- [16] Die Anwendung der Nöth-Wrackmeyer-Beziehung<sup>[17]</sup> die <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen isoelektronischer Carbokationen und Borverbindungen korreliert, ergibt für die **2b** entsprechende Borverbindung δ(<sup>11</sup>B) = 43.6, experimentell beobachtet wird für **5b** dagegen δ(<sup>11</sup>B) = -2.
- [17] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 439, zit. Lit.
- [18] M. Hofmann, D. Scheschkeiwitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer, A. Berndt, *J. Mol. Model.* **2000**, 6, im Druck.
- [19] R. C. Haddon, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3608; R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 243.
- [20] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**, S. 243.