

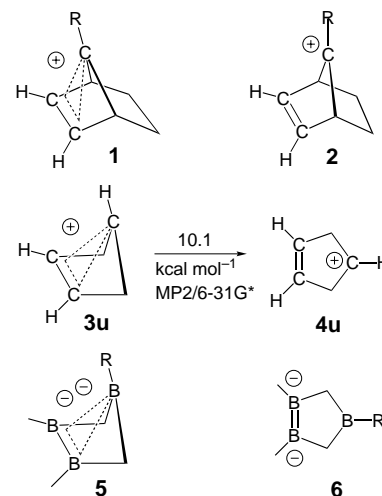
- [13] M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018–3024.
 [14] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678–1686.
 [5] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611–1613.
 [6] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971–1981.
 [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*

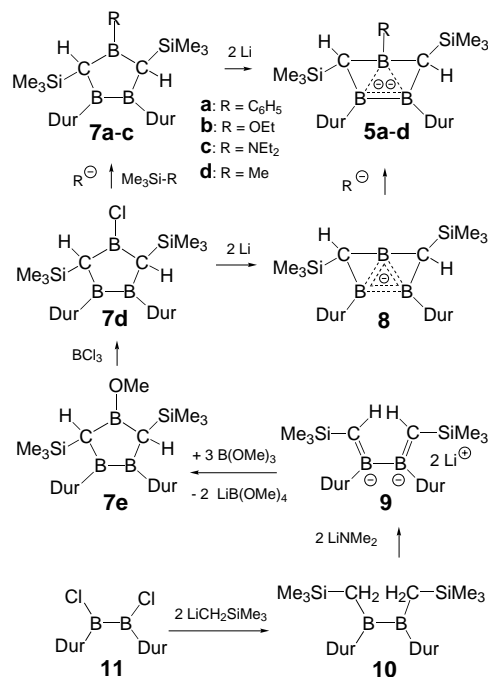
Die Dreizentren-Zweielektronen(3c,2e)-Bindung bishomoaromatischer Kationen des Typs **1**^[1–4] lässt sich durch den Donor-Substituenten $R = C_6H_5$ schwächen,^[2b, 3a] durch $R = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ und $R = OH$ sogar aufheben.^[4] Offensichtlich liegt die Stabilisierung der Kationen **1** durch 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^{-1} ,^[2a] der zwischen den experimentell unbekannten monocyclischen Prototypen **3u** und **4u** sogar nur $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[5]



Wir stellen hier bishomoaromatische Dianionen **5** von 1,2,4-Triboracyclopentanen vor, deren Gerüst isoelektronisch zu dem von **3u** ist.^[6, 7] Die 3c,2e-Bindungen von Dianionen des Typs **5** bleiben selbst in Gegenwart stärkster Donor-Substituenten wie $R = NR_2$ 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^{-1} ^[8] beträgt. Rechnungen auf dem MP2/6-31+G*-Niveau^[9] 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**^[10] zugänglich ist. Die Konstitutionen aller neuen Verbindungen ergeben sich aus ihren ¹¹B-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (Tabelle 1 und 2), die von **7d**, **7e** und **8** auch aus der Ähnlichkeit ihrer NMR-Daten mit denen der bekannten^[11] Isomeren mit *cis*-ständigen Trimethylsilylsubstituenten. Die Strukturen von **5a**·2Li·2Et₂O

und **5b**·2Li·3Et₂O im Kristall^[12] zeigt Abbildung 1, deren relevante Daten und die von **5c**·2Li·2Et₂O sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Dianionen **5a** und **5b** bilden Kontaktionentripel mit zwei Lithiumkationen, die zusätzlich von Diethylethermolekülen koordiniert werden. Li1 ist η² an die B2-B3-σ-Bindun-

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

5a: gelber Feststoff, Ausbeute 98%; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.92 (d, 2H, Ph-*o*-H), 7.20 (m, 2H, Ph-*m*-H), 7.04 (t, 1H, Ph-*p*-H), 6.71, 6.68 (2s, 2e, 1H, Dur-H), 2.93, 2.82, 2.45, 2.22, 2.18, 2.12, 2.08 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH₃), 2.64 (br., 8H, Et₂O), 0.59 (br., 12H, Et₂O), 0.46, 0.15 (je s, je 9H, SiMe₃), 0.02, –0.43 (je s, je 1H, BCH); ¹³C[¹¹B]-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 156.2 (s, Ph-*i*-C), 152.2, 151.7 (je s, Dur-*i*-C), 139.5, 138.6, 138.2, 137.1, 133.8, 133.7, 133.5, 133.2 (je s, Dur-*o*- und -*m*-C), 136.0 (d, Ph-*o*-C), 129.62, 129.57 (je d, Dur-*p*-C), 126.8 (d, Ph-*m*-C), 123.7 (d, Ph-*p*-C), 65.1 (t, Et₂O), 22.4, 22.1, 21.3, 21.0, 20.9, 20.8 (je q, Dur-CH₃), 18.0 (d, ¹J(C,H) = 111 Hz, BCH), 14.0 (q, Et₂O), 4.3, 3.8 (je q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 25 °C): siehe Tabelle 2

5b: orangefarbener Feststoff, Ausbeute 97%; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 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-CH₃), 2.70 (br., 8H, Et₂O), 1.22 (t, 3H, OEt), 0.64 (br., 12H, Et₂O), 0.45, 0.14 (je s, je 9H, SiMe₃), –0.07, –0.98 (je s, je 1H, BCH); ¹³C[¹¹B]-NMR (125 MHz, C₆D₆, 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, Et₂O), 61.4 (t, OEt), 24.0, 21.3, 21.1, 20.9, 20.5 (je q, Dur-CH₃), 18.7 (q, OEt), 18.0 (d, ¹J(C,H) = 107 Hz, BCH), 14.2 (q, Et₂O), 12.1 (d, ¹J(C,H) = 113 Hz, BCH), 3.8, 3.7 (je q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, 25 °C): siehe Tabelle 2

5c: orangefarbener Feststoff, Ausbeute 95%; ¹H-NMR (500 MHz, [D₁₀]Et₂O, –30 °C): δ = 6.65 (s, 2H, Dur-H), 3.38 (q, Et₂O), 2.68, 2.54, 2.50, 2.49, 2.12, 2.11, 2.09 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH₃), 1.13 (t, Et₂O), 0.14, –0.31 (je s, je 9H, SiMe₃), BCH und NEt₂ nicht beobachtet; ¹³C[¹¹B]-NMR (125 MHz, [D₁₀]Et₂O, –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, Et₂O), 51.5, 49.0 (t, NEt₂), 23.1, 22.4, 21.3, 21.2, 21.1, 20.9, 20.7, 20.0 (je q, Dur-CH₃), 18.2, 17.2 (q, NEt₂), 15.6 (q, Et₂O), 4.3, 3.7 (je q, SiMe₃), BCH nicht beobachtet; ¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, 25 °C): siehe Tabelle 2

7a: gelber Feststoff, Schmp. 98 °C, Ausbeute 99%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 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-CH₃), 2.1 (br. s, 12H, Dur-CH₃), –0.08 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 149.5 (br. s, Dur-*i*-C), 146.2 (br. s, Ph-*i*-C), 133.0, 132.5 (je s, Dur-*o*- und -*m*-C), 131.7 (d, Ph-*m*-C), 130.7 (d, Dur-*p*-C), 129.9 (d, Ph-*p*-C), 127.5 (d, Ph-*o*-C), 65.0 (d, ¹J(C,H) = 108 Hz, BCH), 20.9, 19.6 (je q, Dur-CH₃), 3.0 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 101, 82 (2:1)

7b: gelbes Öl, Ausbeute 99%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 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-CH₃), 1.43 (t, 3H, OEt), 0.12 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 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, ¹J(C,H) = 101 Hz, BCH), 20.4,

19.7, 19.0 (je br. q, Dur-CH₃), 17.6 (q, OEt), 2.7 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 96, 53 (2:1)

7c: gelber Feststoff, Schmp. 128 °C, Ausbeute 98%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.91 (s, 2H, Dur-H), 3.51, 3.01 (je q, je 2H, NEt₂), 3.01 (s, 2H, BCH), ca. 2.2 (br. s, 24H, Dur-CH₃), 1.19 (t, 6H, NEt₂), 0.02 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 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, ¹J(C,H) = 107 Hz, BCH), 42.9 (t, NEt₂), 21.6, 19.8 (je q, Dur-CH₃), 15.8 (q, NEt₂), 3.5 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 97, 49 (2:1)

7d: gelber Feststoff, Schmp. 133 °C, Ausbeute 75%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.85 (s, 2H, Dur-H), 3.37 (s, 2H, BCH), 2.12 (s, 12H, Dur-CH₃), ca. 1.9 (br. s, 12H, Dur-CH₃), 0.13 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 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, ¹J(C,H) = 111 Hz, BCH), 20.6, 19.4 (je q, Dur-CH₃), 2.6 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 97, 74 (2:1)

7e: gelbes Öl, Ausbeute 99%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 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-CH₃), 0.01 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 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, ¹J(C,H) = 104 Hz, BCH), 20.3, 19.2 (je q, Dur-CH₃), 2.6 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 97, 53 (2:1)

8: gelblicher Feststoff, Ausbeute 59%; ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, –80 °C): δ = 6.34 (s, 2H, Dur-H), 3.35 (Et₂O), 2.10, 1.80, 1.63 (je s, insgesamt 24H, Dur-CH₃), 1.11 (Et₂O), 0.05 (s, 2H, BCH), –0.28 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]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 (Et₂O), 21.4, 20.2 (je q, Dur-CH₃), 2.9 (d, ¹J(C,H) = 129 Hz, BCH), 2.2 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, Et₂O, 25 °C): δ = 24, 20 (2:1)

9: farblos Feststoff, Schmp. 118 °C, Ausbeute 85%; ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 6.67 (s, 2H, Dur-H), 3.25 (q, 8H, Et₂O), 3.24 (s, 2H, BCH), 2.23, 2.16 (je s, je 12H, Dur-CH₃), 1.01 (t, 12H, Et₂O), 0.08 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 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, ¹J(C,H) = 90 Hz, BCH), 66.1 (t, Et₂O), 22.2, 20.6 (je q, Dur-CH₃), 3.2 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 51

10: grünlich fluoreszierender Feststoff, Schmp. 134 °C, Ausbeute 98%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.80 (s, 2H, Dur-H), 2.16, 1.90 (je s, je 12H, Dur-CH₃), 1.79 (s, 4H, BCH₂), 0.06 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 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, ¹J(C,H) = 113 Hz, BCH₂), 20.3, 19.3 (je q, Dur-CH₃), 1.7 (q, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 97

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Interplanarwinkel [°] von **5a**·2Li·2Et₂O, **5b**·2Li·3Et₂O und **5c**·2Li·2Et₂O (Kristallstrukturen) und von den Modellverbindungen **5u**-R (R = H, Me, Ph, OH, NH₂) (//MP2/6-31+G*) sowie deren ¹¹B-NMR-Verschiebungen.

	B1...B2	B1...B3	B2-B3	C1-B2-B3-C2/ C1-B1-C2 ^[a]	δ(B1)	δ(B2), δ(B3)
5a ·2Li·2Et ₂ O	185.7(6)	184.1(6)	163.7(6)	80.0(4)	–20	15, 18
5u -Ph ^[b]	185.8	185.8	166.4	82.4	–35.6	20.8
5b ·2Li·3Et ₂ O	186.5(4)	187.8(4)	163.0(4)	82.7(3)	–2	13, 15
5u -OH ^[b]	184.7	184.7	165.3	81.8	–7.1	20.5
5c ·2Li·2Et ₂ O	192.7(6)	190.8(5)	165.0(6)	85.1(4)	–4	7, 21
5u -NH ₂ ^[b]	183.6	183.6	165.5	80.2	–17.2	21.6, 19.7
5d					–21	13, 16
5u -Me ^[b]	184.6	184.6	165.4	81.4	–28.5	20.0
5u -H ^[b]	184.8	184.8	165.5	81.7	–47.8	9.2

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

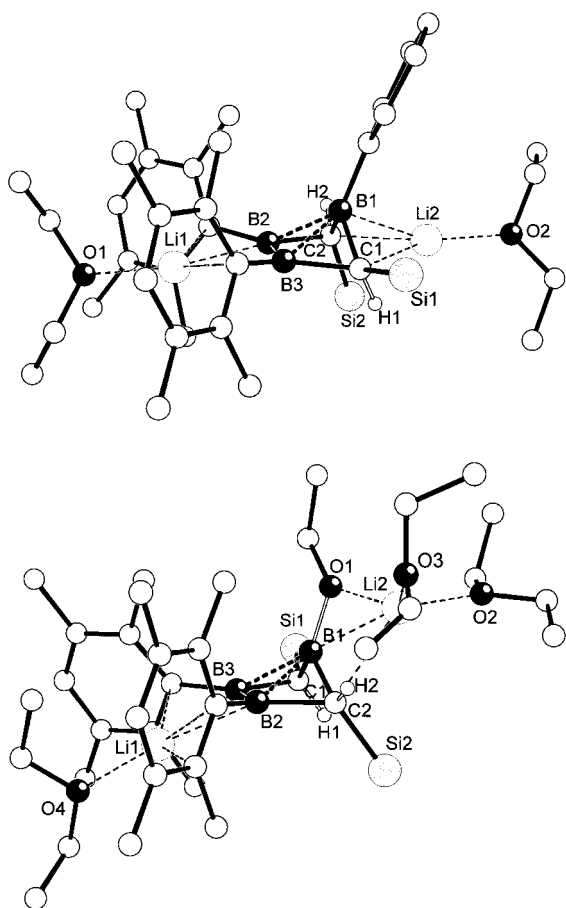
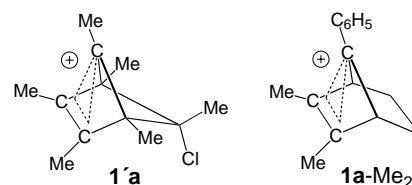


Abbildung 1. Strukturen von **5a** · 2Li · 2Et₂O (oben) und **5b** · 2Li · 3Et₂O (unten) im Kristall, die Methylsubstituenten an Si1 und Si2 sowie die meisten H-Atome wurden der besseren Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (ergänzend zu Tabelle 2) [pm] und -winkel [°]. **5a**: B1–C1 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,^[13] 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-Bishomoaromaten charakteristischen Verzerrungen auf;^[3] kurze transannulare Abstände, 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, NH₂) berechneten gegenübergestellt sind.

Der Einfluss der starken Donoren OEt und OH sowie NEt₂ und NH₂ auf die Verzerrung der Bishomoaromaten des Typs **5** ist gering (Tabelle 2). Bei den bishomoaromatischen Kationen des Typs **1** führt bereits der schwache Donor Ph als Substituent an C7 zu erheblicher Verlängerung der transannularen C...C-Abstände – von 172.1 pm^[14] in **1u** (R = H) auf 190.1 pm in **1a** (R = C₆H₅) – sowie zur Vergrößerung des Interplanarwinkels (von 81.3 auf 93.6°, //MP2(fc)/6-31G*).^[2b] Experimentell sind diese Geometrien in **1'a**^[3b] und **1a-Me**₂^[3a] weitgehend realisiert.

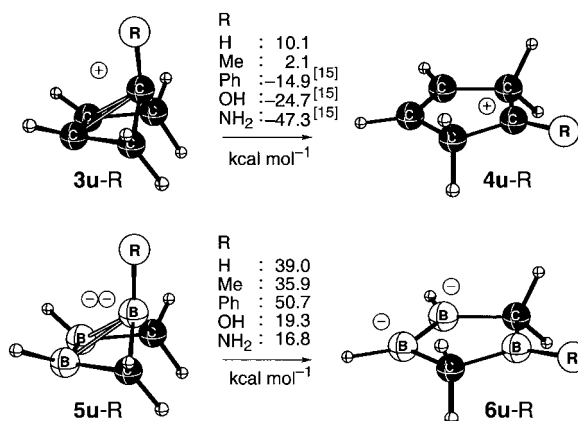


Das zu **5u**-Me isoelektronische monocyclische Kation **3u**-Me (mit transannularen C...C-Abständen von 182.1 pm) ist auf dem MP2/6-31G*-Niveau nur noch um 2.1 kcal mol⁻¹ energieärmer als das klassische 4-Methyl-4-cyclopentenyl-Kation **4u**-Me. Für **3u** mit guten π - und n-Donoren wie Ph bzw. OH und NH₂ konnten keine Minima lokalisiert werden, entsprechende Strukturen sind aber thermodynamisch deutlich weniger stabil als die klassischen Kationen **4u**-Ph, **4u**-OH und **4u**-NH₂.^[15]

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 ($\delta(^{13}\text{C}) = 72 \rightarrow 225$) anzeigt. Der entsprechende Substituententausch führt bei Dianionen des Typs **5** (**5d** → **5b**) zu einer ¹¹B-Entschirmung von nur 19 ppm.^[16, 17]

Die Wirkungslosigkeit der Donorsubstituenten gibt sich besonders eindrucksvoll in den Geometrien der Bishomoaromaten **5a–c** zu erkennen: Die Parameter, die die 3c,2e-Bindung charakterisieren, sind – wie in **5u**-Ph, **5u**-OH und **5u**-NH₂ – fast identisch (Tabelle 2).

Die 3c,2e-Bindung der bishomoaromatischen 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 bishomoaromatischen 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⁻¹, der um ca. 30 kcal mol⁻¹ 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⁻¹ kleiner (29.6 kcal mol⁻¹).^[18]



Die Aussage, „the very existence of homoaromaticity is a matter of a few kcal mol⁻¹“^[19] die auf Ergebnissen an homoaromatischen Kationen und Neutralkomplexen basiert, und die, anionische Homoaromatizität sei „either quite insignificant or nonexistent altogether“^[20] 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^[7] wird das trishomoaromatische Dianion eines 1,3,5-Triboracyclohexans beschrieben, dessen Gerüst isoelektronisch mit dem des Trishomocyclopropenyl-Kations ist.
- [7] W. Löblein, H. Pritzke, 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) Nullpunktschwingungsenergien 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. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, 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·2Et₂O: Ein gelber, plättchenförmiger Kristall (0.4 × 0.35 × 0.05 mm³) wurde auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer bei -80 °C mit MoK_α-Strahlung vermessen. C₄₂H₇₀B₃Li₂O₂Si₂, monoklin, Raumgruppe P₂₁/n, Z = 4, a = 1022.0(1), b = 1970.0(2), c = 2267.2(3) pm, β = 100.02(2)°, V = 4495.0(9) × 10⁻³⁰ m³, ρ_{ber.} = 1.048 g cm⁻³; im Bereich 1.82° < θ < 24.91° wurden insgesamt 30705 Reflexe gemessen, von 7636 unabhängigen Reflexen wurden 3397 mit F_o > 4σ(F_o) beobachtet; alle 7636 Reflexe wurden ohne Absorptionskorrektur (μ = 1.1 cm⁻¹) für weitere Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o² 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 (CH₃) des äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen C-Atoms gesetztem U-Wert. Es resultieren wR₂ = 0.1534 für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen R = 0.0632 für 3397 Reflexe mit F_o > 4σ(F_o). - **5b**·2Li·3Et₂O: Ein gelber, plättchenförmiger Kristall (0.6 × 0.2 × 0.06 mm³) wurde auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer bei -80 °C mit MoK_α-Strahlung vermessen. C₄₂H₈₀B₃Li₂O₂Si₂, monoklin, Raumgruppe P₂₁/c, Z = 4, a = 2355.0(2), b = 1107.2(1), c = 1899.6(1) pm, β = 96.30(1)°, V = 4923.2(7) × 10⁻³⁰ m³, ρ_{ber.} = 1.014 g cm⁻³; im Bereich 1.74° < θ < 24.11° wurden insgesamt 38176 Reflexe gemessen, von 7734 unabhängigen Reflexen wurden 3283 mit F_o > 4σ(F_o) beobachtet; alle 7734 Reflexe wurden ohne Absorptionskorrektur (μ = 1.06 cm⁻¹) für die Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o² mit voller Matrix verfeinert wie oben beschrieben. Es resultieren wR₂ = 0.0785 für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen R = 0.0406 für 3283 Reflexe mit F_o > 4σ(F_o). - Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133560 (**5a**·2Li·2Et₂O) und -133561 (**5b**·2Li·3Et₂O) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Ähnliche Koordination von Lithiumkationen haben wir kürzlich in 1,2-Diboratacyclopentadienen beobachtet: D. Scheschke, 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 Symmetriestriktionen konvergieren die Geometrieoptimierungen von **3u**-OH, **3u**-NH₂ und **3u**-Ph zu den planaren Fünfringstrukturen **4u**-OH, **4u**-NH₂ 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**-NH₂ (mit planarer Aminogruppe) finden, die 14.9, 24.7 und 47.3 kcal mol⁻¹ energiereicher (MP2(fc)/6-31G* + 0.89ZPE(HF/6-31G*)) sind als die entsprechenden klassischen Strukturen **4u**-R.
- [16] Die Anwendung der Nöth-Wrackmeyer-Beziehung^[17] die ¹³C- und ¹¹B-NMR-Verschiebungen isoelektronischer Carbokationen und Borverbindungen korreliert, ergibt für die **2b** entsprechende Borverbindung δ(¹¹B) = 43.6, experimentell beobachtet wird für **5b** dagegen δ(¹¹B) = -2.
- [17] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 439, zit. Lit.
- [18] M. Hofmann, D. Scheschke, 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.