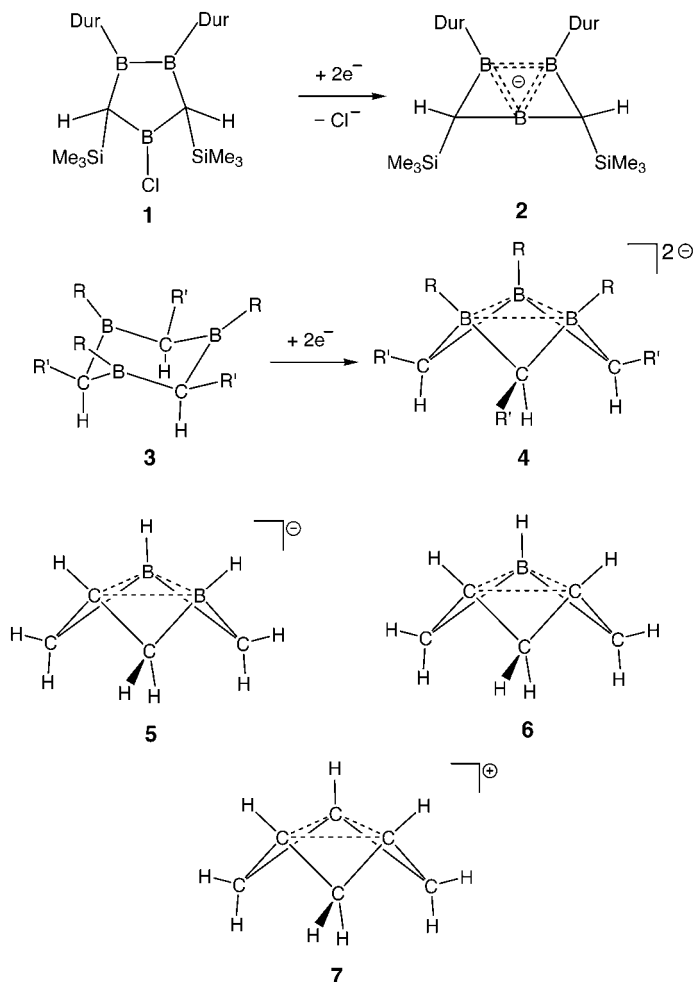


Trishomoaromatische Dianionen von 1,3,5-Triboracyclohexanen**

Wolfgang Löblein, Hans Pritzkow,
Paul von Ragué Schleyer,* Lawrence R. Schmitz und
Walter Siebert*

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Reduktion borhaltiger Heterocyclen mit einem Alkalimetall entstehen aromatische Anionen.^[1] Eine bemerkenswerte Verbindung wurde von Berndt et al.^[2] aus dem Organoboran **1** erhalten (Schema 1): Das Monoanion **2** ist in



Schema 1. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

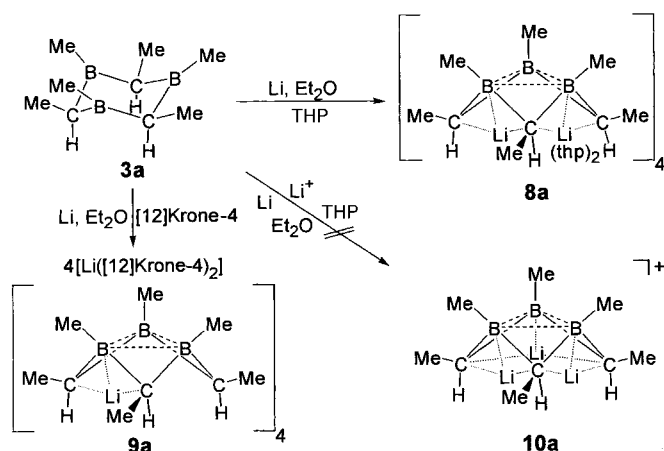
[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. W. Löblein, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 276, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-5609
E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Prof. Dr. L. R. Schmitz
Center for Computational Quantum Chemistry
University of Georgia
Athens, GA, 30602-2525 (USA)
Fax: (+1) 706-542-0406
E-mail: schleyer@paul.chem.uga.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunkt „Polyeder“) gefördert.

doppelter Hinsicht aromatisch, da es über zwei Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen verfügt, eine mit π -, die andere mit σ -Symmetrie (gestrichelte B_3 -Dreiecke). Die drei leeren p-Orbitale der verwandten dreifach Lewis-aciden 1,3,5-Triboracyclohexane **3**^[3] sollten ebenfalls zwei Elektronen aufnehmen können und die trishomoaromatischen Dianionen **4** bilden, die isoelektronisch zu Trishomocyclopropenylium-Kationen sind.^[4] Wir berichten hier über die ungewöhnliche Struktur von reduziertem **3a** ($R=R'=Me$) sowie über die Ergebnisse von Rechnungen hinsichtlich der Stabilität und der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS)^[5] der trishomoaromatischen isoelektronischen Grundkörper **4–7** ($R=R'=H$; Schema 1).

Die Reaktion von **3** mit Lithiumpulver bei 0°C in Et₂O oder THF (Schema 2) ergibt nach Filtration gelborange Lösungen, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum



Schema 2. Synthese von **8a** und **9a**.

lediglich amorphe Feststoffe liefern. In einer [D₈]THF-Lösung des primär erhaltenen Reduktionsprodukts treten zwei breite ¹H-NMR-Signale bei $\delta = -3.2$ und -3.4 auf, die den Methinprotonen zugeordnet werden. Drei B-Me- und zwei C-Me-Signale weisen auf das Vorhandensein eines Isomerengemischs mit axialer/äquatorialer Orientierung der C-Me-Substituenten hin, was für (MeCH)₃(ClB)₃ als Vorstufe von **3a** strukturell belegt ist.^[3] Das ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = -29.2$ liegt im extremen Hochfeldbereich (**3a**: $\delta = 84.3$) und deutet auf mehrfache Konnektivität an den Boratomen hin. IGLO-Rechnungen^[5, 6] für die ¹¹B-NMR-Verschiebung der C_{3v}-Modellverbindung [(CH₂)₃(BH)₃Li₃]⁺ (Abbildung 1) er-

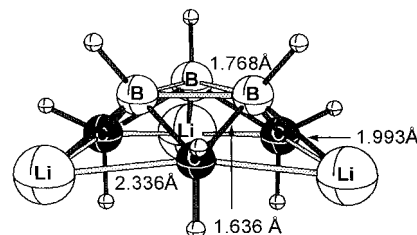


Abbildung 1. Struktur von [(CH₂)₃(BH)₃Li₃]⁺ (C_{3v}) optimiert auf dem B3LYP/6-311+G**-Dichtefunktionalniveau.

gaben $\delta = -31.8$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert sowie NICS-Werte^[5] von $\delta = -28.5$ für das Zentrum aller C- und B-Atome und $\delta = -42.3$ im Schwerpunkt der drei Boratome. Diese Daten belegen den ausgeprägten homoaromatischen Charakter (siehe unten).

Durch Zugabe von Tetrahydropyran (THP) oder des Kronenethers [12]Krone-4 zu den THF-Lösungen nach der Reduktion konnten Kristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse überraschenderweise das Vorliegen tetramerer Aggregate (**8a** und **9a**) aufzeigte. Während eine Fehlordnung der THP-Liganden die Qualität der Röntgenstrukturanalyse von **8a** erheblich herabsetzte, war **9a** frei von Liganden und die Struktur konnte gut verfeinert werden^[7] (Abbildung 2). Wegen der geringen Löslichkeit beider Kristalle gelang die spektroskopische Charakterisierung nicht. Auch die Reduktion von **3a** in Gegenwart von LiCl (in der Hoffnung, dass sich $[(\text{MeCH})_3(\text{MeB})_3\text{Li}_3]^+$ **10a** bilden könnte) lieferte kein monomeres Produkt und verhinderte nicht die Aggregation.

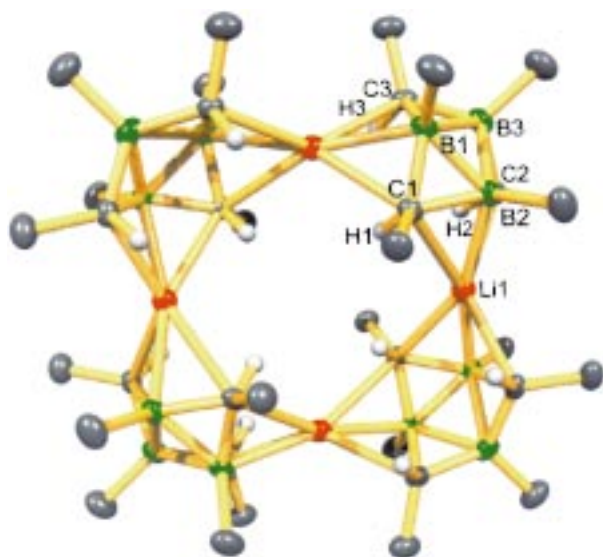


Abbildung 2. Molekülstruktur des tetrameren Anions von **9a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-B2 1.825(5), B1-B3 1.851(5), B2-B3 1.848(5), Li1-C1 2.456(6), Li1'-C1 2.354(6), Li1'-C3 2.285(6), Li1-C2 2.247(6), Li1'-B1 2.239(6), Li1-B1 2.251(6); B2-B1-B3 60.4(2), B1-B2-B3 60.5(2), B1-B3-B2 59.1(2), B1-C1-B2 68.6(2), B2-C2-B3 70.0(2), B1-C3-B3 69.8(3).

Die vier $(\text{MeCH})_3(\text{MeB})_3\text{Li}$ -Einheiten in der ringförmigen Anordnung von **9a** werden durch Lewis-acide Li-Zentren verknüpft. Die transanularen B-B-Abstände im C_3B_3 -Ring sind kurz und geringfügig voneinander verschieden (1.825(5) (beide B-Atome koordinieren Li), 1.848(5) Å (jeweils nur ein B-Atom koordiniert Li)). Die $\text{Li}\cdots\text{B}$ -Abstände sind lang (2.239(6), 2.251(6) Å), die B-C-Bindungslängen entsprechen einer normalen Einfachbindung (1.603(5)–1.632(4) Å). Jede C_3B_3 -Einheit weist drei axiale C-H und drei äquatoriale C-Me-Gruppen auf.

Umfassende Rechnungen für die verschiedenen möglichen Minima der Monomere $[(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3\text{Li}_3]^+$, $(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3\text{Li}_2$ und $[(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3\text{Li}]^-$ ergaben, dass die Koordination von Li an die B_3 -Fläche gegenüber einer Anlagerung an einer C_2B -

Fläche in allen Fällen bevorzugt ist. Die Li-Bindung ist im Wesentlichen elektrostatischer Natur, jedoch sind geringe kovalente Wechselwirkungen zwischen den Li^+ -Zentren und den benachbarten H-, B- und C-Atomen vorhanden. Die Koordination an den C_2B -Flächen, wie sie für **8a** und **9a** experimentell gefunden wurden, lässt sich auf kombinierte Effekte der sterisch wirksamen Methylgruppen an der B_3 -Fläche und den elektrostatisch-energetischen Vorteilen im tetrameren Verband zurückführen.

Am meisten überrascht die bemerkenswerte homoaromatische Stabilisierungsenergie^[8] des $[(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3]^{2-}$ -Dianions **4** ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$), die größer ist als bei allen drei isoelektronischen Systemen **5**–**7**. Die nach zwei verschiedenen Methoden ermittelten Stabilisierungsenergien sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Stabilisierungsenergien [kcal mol^{-1}] ($//\text{B3LYP}/6\text{-}311+\text{G}^{**}$) und NICS-Werte ($\text{PW91}/\text{IGLOIII}$)^[4b] für die trishomoaromatischen Systeme **4**–**7** ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$).

trishomoaromat. System	isodesmische Reaktion ^[a]	Diff. gegenüber offener Form ^[b]	NICS(0)	NICS(rc)
$[(\text{CH}_2)_3(\text{BH})_3]^{2-}$ 4	–41.05	–32.35	–35.4	–22.5
$[(\text{CH}_2)_3(\text{CH})(\text{BH})_2]^-$ 5	–19.63	–16.11	–37.1	–21.4
$[(\text{CH}_2)_3(\text{CH})_2(\text{BH})]$ 6	+5.55	+6.63	–34.8	–16.7
$[(\text{CH}_2)_3(\text{CH})_3]^+$ 7	–8.73	–12.54	–46.4	–22.7

[a] Die isoelektronischen Gleichungen umfassen Cyclohexan und **4**–**7** als Produktpaare. Die Reaktionen gelten für das Cyclohexylkation (für **7**) und Boracyclohexan (für **4**–**6**) sowie für Bicyclo[3.1.0]hexan (für **6** und **7**) und dessen $1-(\text{B}^-)$ - (für **5**) sowie $1,5-(\text{B}^-)_2$ -Analogon (für **4**). [b] Energieunterschied zwischen **4**–**7** und der jeweiligen Sesselform ohne $3c,2e$ -Bindung (siehe Lit. [5f] zu früheren Anwendungen dieser Methode).

Die NICS(0)-Werte, basierend auf den totalen NMR-Verschiebungen, und die NICS(rc;3c,2e)-Ringstrom(rc)-Beiträge (siehe Tabelle 1) wurden für die Zentren der Atome 1, 3 und 5 mit Malkins-Ausarbeitung^[5b] des IGLO-Programms von Kutzelnigg^[6] errechnet. Das IGLO-Programm gestattet, die Beiträge zur Abschirmung, die durch lokalisierte Bindungen hervorgerufen werden, abzutrennen und so die Abschirmung durch die cyclisch delokalisierten Elektronen zu ermitteln.

Von größtem Interesse sind die diatropen Effekte, die von der cyclischen Delokalisierung der Elektronen herrühren (d.h. die magnetische Bewertung der „aromatischen“ $3c,2e$ -Bindung anhand des NICS(rc)-Wertes). Diese Werte vergrößern sich durch die lokalen diatropen Abschirmungsbeiträge der benachbarten C-C-, C-H- und B-H-Bindungen. Daher fallen die NICS(0)-Werte in den weiter hochfeldverschobenen Bereich. (Dagegen sind die lokal induzierten Zirkulationen der C-C- σ -Bindungen in Benzol paratrop und setzen den NICS(0)-Wert auf ca. –10 herab.) Der NICS(rc)-Wert (d.h. der NICS(π)-Wert) von Benzol, der etwa –22 im Mittelpunkt des Ringes beträgt, ist nahezu identisch mit den oben aufgeführten Werten.

Durch Reduktion von **3a** mit Lithium haben wir die trishomoaromatischen, tetrameren Aggregate **8a** und **9a** erhalten. Das erwartete monomere Dianion **4a** ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$) und das Kation **10a** als elektronische Analoga des Trishomocyclopropenylum-Kations **7**^[4] entstehen nicht. Al-

ternativ kann die monomere Einheit **10a** mit jeweils zwei Donormolekülen an den drei Li-Zentren als *hypho*-Cluster mit 26 Gerüstelektronen beschrieben werden.^[9]

Experimentelles

Zu einer Suspension von 50 mg (350 mmol) frisch gereinigtem Lithiumpulver in 20 mL Diethylether werden 200 mg (1,23 mmol) Hexamethyl-1,3,5-triboracyclohexan **3a** bei 0°C gegeben. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung in ca. 14 h auf 20°C gebracht. Nach Abtrennung von überschüssigem Alkalimetall mittels einer G3-Fritte erhält man eine klare, gelborangefarbene Lösung, die auf etwa ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingengt und zur Kristallisation mit 0,2 mL des Kronenethers [12]Krone-4 versetzt wird. Ausbeute: 12 mg (2,9%).

NMR-Daten des primär erhaltenen Reduktionsprodukts: ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF): δ = −3,42 (q, ca. 2H, ³J(H,H) = 3 Hz, CH_{ax}), −3,23 (m, br., ca. 1H, CH_{ax}), −0,59 (s, br., 9H, BCH₃), −0,52 (s, br., 6H, BCH₃), −0,45 (s, br., 3H, BCH₃), 1,23 (d, 6H, ³J(H,H) = 3 Hz, CCH₃), 1,35 (d, 12H, ³J(H,H) = 3 Hz, CCH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, [D₈]THF): δ = 38,6 (CCH₃), 39,1 (CCH₃); ¹¹B-NMR (64 MHz, [D₈]THF): δ = −29,2.

Eingegangen am 25. November 1999 [Z14317]

- [1] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, S. 381–408.
- [2] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567–1568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1469–1472.
- [3] T. Deforth, M. Kaschke, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 823–830.
- [4] a) S. Winstein, J. Sonnenberg, L. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6523; b) S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6524; c) S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kamp-Jones, T. Nakashima, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 855; d) K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2783–2800.
- [5] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669; c) P. von R. Schleyer, G. Subramanian, H. Jiao, K. Najafian, M. Hofmann in *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg.: W. Siebert), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, S. 3–14; d) P. von R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454; e) P. von R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6765; f) M. Hofmann, D. Scheschekewitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer, A. Berndt, *J. Mol. Model.*, eingereicht.
- [6] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR: Basic Principles and Progress*, Vol. 23, Springer, Berlin, **1990**, S. 165.
- [7] Kristallstrukturen: **8a**: monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 31,846(11), *b* = 16,305(11), *c* = 23,787(14) Å, β = 112,91(4)°, *Z* = 4. Wegen der schlechten Kristallqualität (wenig beobachtete Reflexe, Fehlordnung der THP-Gruppen) konnten keine genauen Abstände und Winkel ermittelt werden. **9a**: C₃₆H₈₄B₁₂Li₄·4C₁₆H₃₂LiO₈ tetragonal, Raumgruppe *P4₂/n*, *a* = 20,156(11), *c* = 14,937(8) Å, *V* = 6068(6) Å³, *Z* = 2. Die Messungen wurden mit einem Vierkreis-Diffraktometer (MoK_α-Strahlung, ω-Scan, −70°C) durchgeführt. 5341 unabhängige Reflexe (θ_{max} = 25°), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS86), Strukturverfeinerung mit allen Reflexen gegen *F*² (SHELXL97), Nichtwasserstoffatome anisotrop (364 Parameter), *R*1 = 0,059, *wR*2 = 0,173. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133326“ (**9a**) 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).
- [8] In der vorstehenden Publikation (D. Scheschekewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1275) wird ein bishomoaromatisches Dianion des 1,2,4-Triboracyclopentans vorgestellt, das ebenfalls eine bemerkenswerte aromatische Stabilisierungsenergie aufweist (39,0 kcal mol^{−1}).
- [9] a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; b) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 1.