

von **2u** erfordert nur 16.9 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[4]</sup> Beim Dianion von B<sub>4</sub>Me<sub>4</sub><sup>10</sup> ist die verzerrt-tetraedrische Form nach eigenen Rechnungen nur 4.9 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als der gefaltete Zweielektronen-Aromat. Dessen Planarisierung erfordert 7.3 kcal mol<sup>-1</sup>. Zunehmende Zahl von Boratomen in viergliedrigen Zweielektronen-Aromaten erleichtert also die Planarisierung und die Fluktuation der Gerüstbindungen.

Eingegangen am 6. August 2002 [Z19899]

- [1] M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1147, zit. Lit.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759, zit. Lit.
- [3] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2723.
- [4] M. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206, zit. Lit.
- [5] Alle Geometrien wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d) Basissatzes optimiert und die Art der stationären Punkte durch analytische Frequenzrechnungen charakterisiert. Relative Energien beruhen auf Energieberechnungen mit 6-311+G(d,p) und sind auf Nullpunktsschwungenergien korrigiert. a) Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [6] Die Synthese von **5** wird an anderer Stelle beschrieben.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen: **3a**·Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>: Ein farbloser Kristall (0.45 × 0.35 × 0.25 mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung vermessen. C<sub>40</sub>H<sub>76</sub>B<sub>3</sub>LiO<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, a = 1183.4(1), b = 2277.6(2), c = 1756.7(1) pm, β = 98.32(1) $^\circ$ , V = 4685.0(6) · 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 0.993 Mgm<sup>-3</sup>, 50384 Reflexe bis θ = 25.84 $^\circ$ , 8557 unabhängige (R<sub>int</sub> = 0.1160), 3910 mit I > 2σ(I). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F<sup>2</sup> mit voller Matrix verfeinert. H-Atome auf berechneten Lagen „reitend“, wR<sub>2</sub> = 0.1527 für alle Reflexe, R = 0.0691 für die beobachteten. Eingeschränkte Genauigkeit wegen Ether-Fehlordnung im Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Kation. **4**: Hellgelber Kristall (0.30 × 0.15 × 0.05 mm) C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>B<sub>3</sub>ClSi<sub>2</sub>, monoklin, Raumgruppe C2/c, Z = 8, a = 3031.1(2), b = 988.1(1), c = 2217.6(1) pm, β = 111.06(1) $^\circ$ , V = 6198.1(8) · 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.086 Mgm<sup>-3</sup>, Messung wie **3a**·Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, 12475 Reflexe bis θ = 24.0 $^\circ$ , 4627 unabhängige (R<sub>int</sub> = 0.1414), 1857 mit I > 2σ(I) (nur sehr dünne Plättchen verfügbar). Die Struktur wurde analog zu **3a** behandelt, wobei wR<sub>2</sub> = 0.1144 für alle Reflexe, bzw. R = 0.0539 für die beobachteten resultierten. CCDC 187178 (**3a**·Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) und CCD 187179 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Die Linienformanalyse wurde mit WIN-DYNA 32, Bruker Analytik GmbH, Version 1.01 durchgeführt, wobei die Änderungen der chemischen Verschiebungen im untersuchten Temperaturintervall als linear angenommen und als Referenz-Linienbreiten die der Trimethylsilylgruppen verwendet wurden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Ringinversion k<sub>RInv</sub> wurden aus den Differenzen der Geschwindigkeitskonstanten der Enantiomerisierung ohne Ringinversion k<sub>Tet</sub> (Koaleszenz der Methylgruppen und Protonen am Aromaten) und der Enantiomerisierung unter Ringinversion k<sub>gesamt</sub> (Koaleszenz der Methylenprotonen) nach k<sub>RInv</sub> = k<sub>gesamt</sub> - k<sub>Tet</sub> berechnet.
- [9] Tetraeder von CB<sub>3</sub>-Anionen sind wie die der isoelektronischen B<sub>4</sub>-Dianionen<sup>[10]</sup> verzerrt. Für verzerrte Tetraeder des Typs **6a** gibt es drei Formen: zwei Enantiomere mit kurzer C-BDur-Kante (die Übergangszustände zwischen **3b** und **3a**) und eine mit kurzer C-BCH<sub>3</sub>R-Kante (der Übergangszustand der entarteten Umlagerung von **3a**).
- [10] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117.

### Bor-haltige Drei- und Vierringe

## Ein Diboracyclopropan mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom und ein Triborabicyclobutan\*\*

Yüksel Sahin, Carsten Präsang, Matthias Hofmann, Govindan Subramanian, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt\*

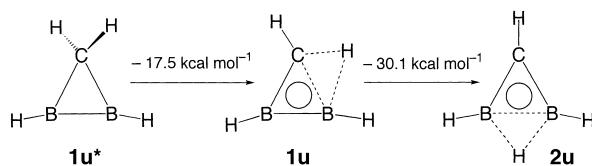
Professor Paul von Ragué Schleyer gewidmet

Bekannte Moleküle mit einem planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatom<sup>[1]</sup> enthalten Metallzentren.<sup>[2]</sup> Der Prototyp solcher Moleküle ohne Metallzentren ist Rechnungen<sup>[3]</sup> zufolge das Diboracyclopropan **1u** (Schema 1). Experimentell

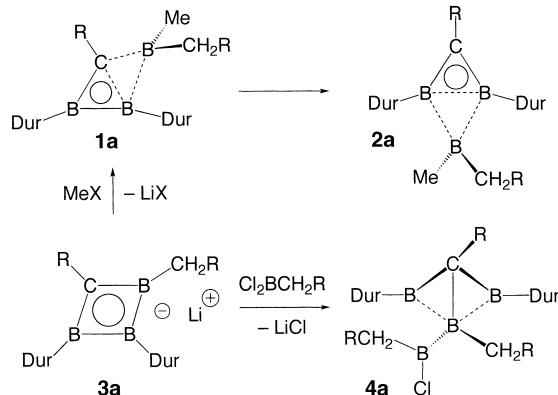
[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. Y. Sahin, Dr. C. Präsang, Dr. G. Subramanian, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie  
Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-8917  
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

Dr. M. Hofmann  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



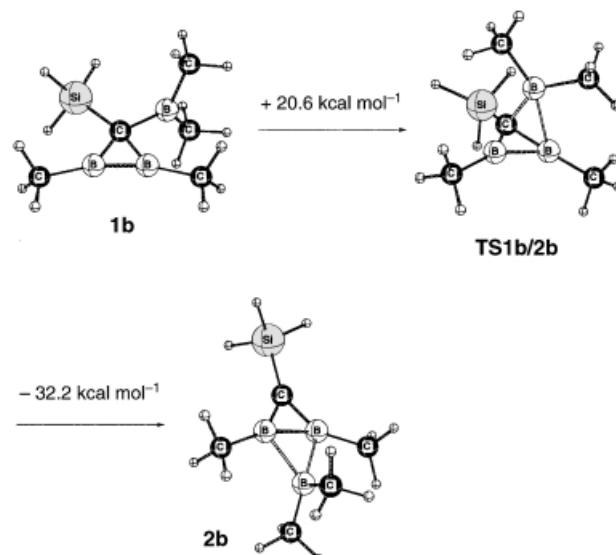
**Schema 1.** Auf dem B3LYP/6-31G\*-Niveau berechnete Strukturen und Energiedifferenzen für klassisches Diboracyclopropan **1u\***, seine energieärmere Form mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom **1u** sowie für **2u** mit zwei planar-tetrakoordinierten Boratomen.<sup>[3b,c]</sup> Ein durchgezogener Strich symbolisiert eine  $2c2e$ -Bindung, ein gestricheltes Dreieck eine  $3c2e$ - $\sigma$ -Bindung, ein Kreis eine  $3c2e$ - $\pi$ -Bindung: **1u** und **2u** sind Zweielektronen-Aromaten.



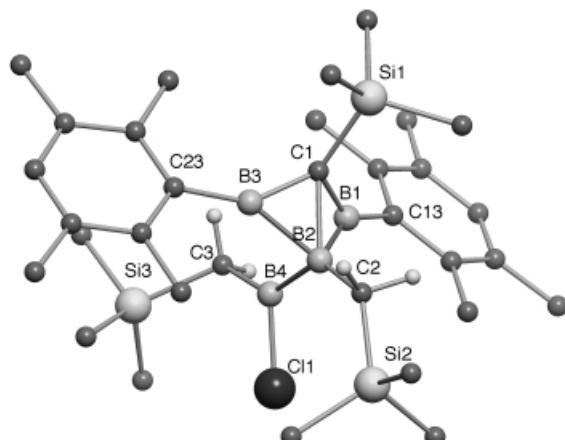
**Schema 2.** Herstellung des C-Boryldiboracyclopropan **1a** durch Methylierung von **3a**, seine Isomerisierung zu **2a** und die Synthese von **4a**. ( $R = \text{SiMe}_3$ , Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl,  $\text{MeX} = \text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ .)

teil realisiert sind Derivate des energieärmeren Isomers **2u** mit planar-tetrakoordinierten Boratomen,<sup>[4]</sup> die klassische Form **1u\*** mit tetraedrischem Kohlenstoffatom stellt kein Energieminimum dar. Wir berichten hier über die Herstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung des Derivats **1a** (Schema 2) bei tiefer Temperatur sowie über seine leichte Isomerisierung zu **2a**. Um die chemische Verschiebung des planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms von **1a** mit der eines möglichst ähnlich substituierten Kohlenstoffatoms ohne planare Umgebung vergleichen zu können, stellen wir zusätzlich **4a** vor, das erste Derivat des Triboracyclobutans. Dichtefunktionalrechnungen<sup>[5]</sup> für die Modelle **1b** und **2b** (Schema 3) sowie für den Übergangszustand **TS 1b/2b** der Isomerisierung **1b**→**2b** stützen unsere Argumentation.

Bei der Umsetzung des Triboracyclobutanids **3a**<sup>[6]</sup> in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit Trifluormethansulfonsäuremethylester bei  $-90^\circ\text{C}$  im NMR-Rohr erhält man eine Mischung aus dem C-Boryldiboracyclopropan **1a** und **2a** (ca. 3:1).<sup>[7]</sup> Bei dieser Temperatur wandelt sich **1a** nicht merklich in **2a** um, bei  $-70$  oder  $-65^\circ\text{C}$  findet diese Isomerisierung dagegen mit Halbwertszeiten von 61 bzw. 7 Minuten statt. Mit Dichlor(trimethylsilylmethyl)boran reagiert **3a** zu einem Produktgemisch, aus dem **4a** durch Kristallisation abgetrennt werden kann. Seine Konstitution und die von **2a**<sup>[8]</sup> werden durch Röntgenstrukturanalysen<sup>[9]</sup> (Abbildung 1) gesichert. **4a** enthält einen



**Schema 3.** Berechnete<sup>[5]</sup> Energiedifferenzen zwischen **1b**, **2b** und dem sie verbindenden Übergangszustand **TS 1b/2b**.



**Abbildung 1.** Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-B1 150.2(3), B1-B2 173.9(3), B2-B3 173.3(3), B3-C1 149.4(3), C1-B2 174.5(3), B2-B4 169.4(3); B1-C1-B3 105.7(2), C1-B1-B2 64.7(1), C1-B3-B2 65.0(1), B1-B2-B3 87.0(1), C2-B2-B4 134.2(2), C1-B2-B4 102.2(1), B1-C1-B2-B3 –124.7(2).

gefalteten  $\text{CB}_3$ -Vierring mit relativ kleinen C-B-Abständen und einer kurzen C-B-Diagonalen zum pentakoordinierten Boratom, das den Trimethylsilylmethyl- und den Chlorboryl-Rest trägt.

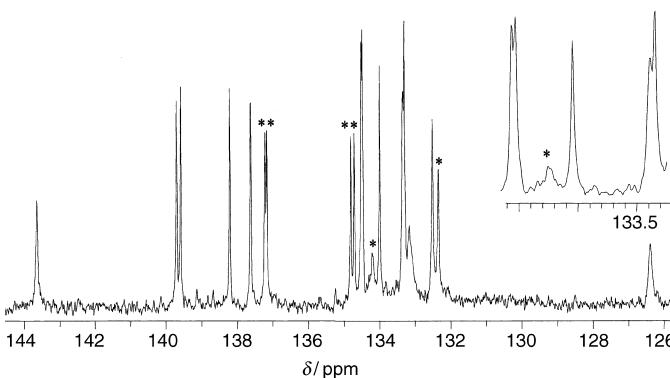
Die Konstitution von **1a** folgt aus seinen NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1), insbesondere aus dem Vergleich der chemischen Verschiebung seines Gerüst-Kohlenstoffatoms mit der für **1b** (Schema 3) berechneten. Abbildung 2 zeigt den in dieser Hinsicht relevanten Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der oben genannten Mischung. Im Bereich zwischen  $\delta = 140$  und  $132 \text{ ppm}$  findet man zehn scharfe Signale (acht Singulets und zwei Doublets), die zeigen, dass die Durylgruppen nicht äquivalent und an einen Ring mit verschiedenen Seiten gebunden sind. Drei weitere, breite Singulets bei  $\delta = 143.7$ ,  $133.2$  und  $126.4 \text{ ppm}$  müssen

**Tabelle 1:** Ausgewählte physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **1a**, **2a** und **4a**.

**1a:** NMR-spektroskopisch abgeschätzte Ausbeute ca. 75%; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -90 °C): δ = 6.88, 6.87 (je s, je 1 H, *p*-H), 3.40 (s, 4 H, DME), 3.24 (s, 6 H, DME), 2.28, 2.18, 2.15, 2.12, 1.97, 1.84, 1.24, 1.00 (je s, je 3 H, *o*- und *m*-Me), 1.21, 0.73 (je d, je 1 H, B-CH<sub>2</sub>Si), 1.10 (s, 3 H, B-Me), 0.23, 0.03 ppm (je s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -90 °C): δ = 143.7 (br. s, 1 C, CB<sub>3</sub>), 139.7, 139.6, 138.2, 137.6, 134.5, 134.4, 134.2, 134.0, 133.3, 132.5 (je s, je 1 C, *o*- und *m*-C), 133.4, 132.5 (je d, je 1 C, *p*-C), 133.2, 126.4 (je br. s, je 1 C, *i*-C), 72.4, 58.8 (je 2 C, DME), 22.0, 21.8, 21.3, 12.1, 20.9, 20.1, 19.6, 19.4 (je q, je 1 C, *o*- und *m*-Me), 16.6 (br. q, 1 C, MeB), 9.1 (br.t, 1 C, BCH<sub>2</sub>Si), 1.1, 1.0 ppm (je q, je 3 C, SiMe<sub>3</sub>)

**2a:** farblose Kristalle; Schmp. 109 °C (Zers.); Ausbeute 78%; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -90 °C): δ = 6.90 (s, 2 H, *p*-H), 2.24, 2.23, 2.16 (je s, insg. 24 H, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 0.88 (br. s, 2 H, BCH<sub>2</sub>), 0.76 (br. s, 3 H, BCH<sub>3</sub>), -0.04, -0.5 ppm (je s, je 9 H, Me<sub>3</sub>Si); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -90 °C): δ = 137.2, 137.1, 134.8, 134.7 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 134.2 (br. s, 2 C, *i*-C), 133.0 (br. s, 1 C, CB<sub>2</sub>), 132.3 (d, 2 C, *p*-C), 22.6, 20.1, 20.0 (insg. 8 C, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 19.8 (br.t, 1 C, BCH<sub>2</sub>), 13.4 (br. q, 1 C, BCH<sub>3</sub>), 0.9, 0.4 ppm (je q, je 3 C, Me<sub>3</sub>Si); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, [D<sub>10</sub>]Et<sub>2</sub>O, 27 °C): δ = 80 (1 B), 40 ppm (2 B)

**4a:** farblose Kristalle; Schmp. 118 °C; Ausbeute ca. 50%; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40 °C): δ = 7.10 (s, 2 H, *p*-H), 2.52, 2.46, 2.20 (je s, insg. 24 H, *o*- und *m*-Me), 0.23, 0.03, (je s, je 2 H, H<sub>2</sub>CSi, lokalisiert durch C/H-Korrelation), 0.08, -0.04, -0.57 ppm (je s, je 9 H, Me<sub>3</sub>Si); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40 °C): δ = 142.2, 140.5, 133.7, 133.6 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 135.0 (d, 2 C, *p*-C), 132.1 (br. s, 2 C, *i*-C), 73.3 (br. s, 1 C, CB<sub>2</sub>), 21.4, 21.1, 20.3, 20.2 (je q, insg. 8 C, *o*- und *m*-Me), 18.1, 12.8 (je br. t, je 1 C, CH<sub>2</sub>Si), 2.1, 1.1, 0.2 ppm (je q, je 3 C, Me<sub>3</sub>Si); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -20 °C): δ = 58 (br. s, 3 B), 5.8 ppm (1 B). Ab -20 °C wandelt sich **4a** z.T. in ein Isomer mit δ(<sup>11</sup>B) = -1.0 ppm um, Kristallisation des Gemisches liefert **4a** zurück

**Abbildung 2:** Ausschnitt (145 bis 125.5 ppm) aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einer ca. 3:1-Mischung aus **1a** und **2a**. Das Insert zeigt den gespreizten Bereich zwischen δ = 133.2 und 136.6 ppm. Die Signale von **2a** sind mit einem Stern (\*) gekennzeichnet; ihre Intensität nimmt bei Temperaturerhöhung zu, die der übrigen ab: Nach 30 Minuten bei -65 °C sind nur noch die Signale von **2a** zu erkennen.

borgebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, eins davon also dem Gerüst-Kohlenstoffatom des Diboracyclopropanrings, die beiden anderen *ipso*-Kohlenstoffatomen der Durylreste.<sup>[10]</sup> Unabhängig von der Zuordnung dieser Signale

ist das Gerüst-Kohlenstoffatom von **1a** gegenüber dem ganz ähnlich substituierten, verzerrt-tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatom in **4a** ( $\delta(^{13}\text{C}) = 73.3$ ) also um mindestens 53 ppm verschoben. GIAO-NMR-Rechnungen ergeben für das exakt planar-tetraedrische Kohlenstoffatom des Modellmoleküls **1b** eine chemische Verschiebung von 143.6 ppm. Diese stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert 143.7 ppm von **1a** überein, und zeigt, dass das Gerüst-Kohlenstoffatom des Diboracyclopropanrings von **1a** planar-tetraedrisch koordiniert ist.

DFT-Rechnungen<sup>[5]</sup> für die Modelle **1b**, **2b** und den Übergangszustand **TS 1b/2b** der Isomerisierung **1b** → **2b** ergeben, dass **2b** um 11.6 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer ist als **1b**<sup>[11]</sup> und die Barriere der Isomerisierung mit 20.6 kcal mol<sup>-1</sup> niedrig liegt.<sup>[12]</sup> Die leichte Isomerisierung zu **2a** ist damit ein weiteres Argument für die Struktur von **1a**.

Eingegangen am 6. August 2002 [Z19909]

- [1] R. Hoffmann, R. G. Alder, C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992; J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5419.
- [2] D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 812, zit. Lit.; W. Siebert, A. Gunale, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 367; M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wullen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3677; Y. Sahin, M. Hartmann, G. Geiseler, D. Schweikart, C. Balzereit, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2662, zit. Lit.
- [3] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4843; b) K. Sorger, P. von R. Schleyer, *THEOCHEM* **1995**, 338, 317, zit. Lit.; Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 994, zit. Lit.; c) S. Fau, G. Frenking, *THEOCHEM* **1995**, 338, 117.
- [4] M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 327.
- [5] Alle Geometrien wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes optimiert. Der Übergangszustand **TS 1b/2b** wurde zusätzlich durch seine intrinsische Reaktionskoordinate charakterisiert. Relative Energien sind auf Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert und beruhen auf EnergierECHNUNGEN mit 6-311+G(d,p), ebenso wie die berechneten chemischen Verschiebungen (GIAO-NMR).
  - a) Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

- [6] Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 669.
- [7] Dazu gibt man zu einer mithilfe von flüssigem Stickstoff im NMR-Rohr eingefrorenen Lösung von **3a** in  $[D_8]$ THF bei  $-120^{\circ}\text{C}$  das Methylierungsreagens. Erst danach werden die Komponenten im NMR-Spektrometer auf  $-90^{\circ}\text{C}$  erwärmt.
- [8] Die Struktur von **2a** im Kristall ähnelt der des Edukts von **3a**,<sup>[6]</sup> das anstelle der Methylgruppe am Boratom der Borylbrücke von **2a** ein Chloratom trägt. Ausgewählte Abstände in **2a** [pm]: C1-B1 145.5(7), C1-B2 143.9(8), B1-B2 167.7 (10), B1-B3 192.4(9), B2-B3 192.8(8).
- [9] Kristallstrukturbestimmung von **4a**: Ein farbloser Kristall ( $0.60 \times 0.30 \times 0.05$  mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit Mo $K\alpha$ -Strahlung vermessen.  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{B}_3\text{ClSi}_3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=1186.3(1)$ ,  $b=1185.9(1)$ ,  $c=2697.2(1)$  pm,  $\beta=91.55(1)^{\circ}$ ,  $V=3793.1(5) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.059 \text{ Mg m}^{-3}$ . 29451 Reflexe bis  $\theta=25.94^{\circ}$ , 6979 unabhängige ( $R_{\text{int.}}=0.0584$ ), 4901 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle  $F^2$ -Daten mit voller Matrix verfeinert.  $wR_2=0.0997$  für alle Reflexe,  $R=0.0391$  für die beobachteten. CCDC-185030 (**4a**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Die übrigen breiten Signale borgebundener Kohlenstoffatome bei  $\delta=16.6$  und 9.1 ppm sind keine Singulette, also eindeutig nicht dem Gerüst-Kohlenstoffatom zuzuordnen.
- [11] Für das klassische **1b\*** mit verzerrt-tetraedrisch koordiniertem Ring-Kohlenstoffatom ergeben Rechnungen auf diesem Niveau zwei imaginäre Frequenzen und eine um  $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Energie als für **1b**. Die chemische Verschiebung des Ring-Kohlenstoffatoms berechnet sich auf dem bei **1b** verwendeten Niveau zu 103.6 ppm.
- [12] Die Barriere der Isomerisierung von **1u** zu **2u** wurde zu  $22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet.<sup>[3c]</sup>

## Elektronische Kopplungen

### Weitreichende elektronische Kopplung in unterschiedlichen Oxidationszuständen eines $\text{C}_4$ -verknüpften Tris( $\beta$ -diketonato)ruthenium-Dimers\*\*

*Yoshimasa Hoshino,\* Seiichiro Higuchi, Jan Fiedler, Cheng-Yong Su, Axel Knödler, Brigitte Schwederski, Biprajit Sarkar, Heiko Hartmann und Wolfgang Kaim\**

Trotz zunehmend breiterer experimenteller Datenmenge<sup>[1]</sup> und anspruchsvoller theoretischer Ansätze<sup>[2]</sup> gibt es bislang erst ein rudimentäres Verständnis der Faktoren, welche das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Metallen in formal symmetrischen gemischtvivalenten Verbindungen bestimmen. Solche Verbindungen sind als Zwischenstufen „entarteter“ Innensphären-Elektronenübertragung zwischen Metallzentren aufzufassen. Das Zusammenwirken der individuellen Metallkonfigurationen, des Metall-Ligand-Interfaces und der Eigenschaften des verbrückenden Liganden sind dabei zu berücksichtigen. Oft wurde der Metall-Metall-Abstand als Kenngröße herangezogen, wenn andere Parameter schlecht zugänglich waren; es konnte jedoch durch mehrere Experimente klar gezeigt werden, dass die elektronischen Eigenschaften der Metall-Metall-Wechselwirkung vermittelnden Liganden wesentlich ausschlaggebender sein können als der Metall-Metall-Abstand. Auch der Zusammenhang zwischen den Metallkonfigurationen und dem Typ des Brückenliganden ist von Bedeutung, insbesondere dann, wenn es sich um

[\*] Prof. Dr. Y. Hoshino, Prof. Dr. S. Higuchi

Department of Chemistry

Faculty of Education

Nagasaki University

1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521 (Japan)

Fax: (+81) 95-840-0537

E-mail: hoshino@net.nagasaki-u.ac.jp

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. A. Knödler, Dr. B. Schwederski, B. Sarkar,

Dipl.-Chem. H. Hartmann

Institut für Anorganische Chemie

Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Fax: (+49) 711-685-4165

E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Dr. J. Fiedler

J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry

Academy of Sciences of the Czech Republic

Dolejškova 3, 18223 Prague (Tschechische Republik)

Prof. Dr. C.-Y. Su

School of Chemistry and Chemical Engineering

Zhongshan University

Guangzhou, 510275 (China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein Gastdozentenstipendium des Landes Baden-Württemberg (Y.H.), durch ein Forschungsförderprojekt (No. 13640562) der Japan Society for the Promotion of Science, durch ein Alexander-von-Humboldt-Forschungsstipendium (C.-Y.S.), durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken außerdem Dr. Falk Lissner für kristallographische Messungen.