

# Derivate des einfachsten polyedrischen Carboran-Anions: Strukturen im Grenzbereich zwei- und dreidimensionaler Aromaten\*\*

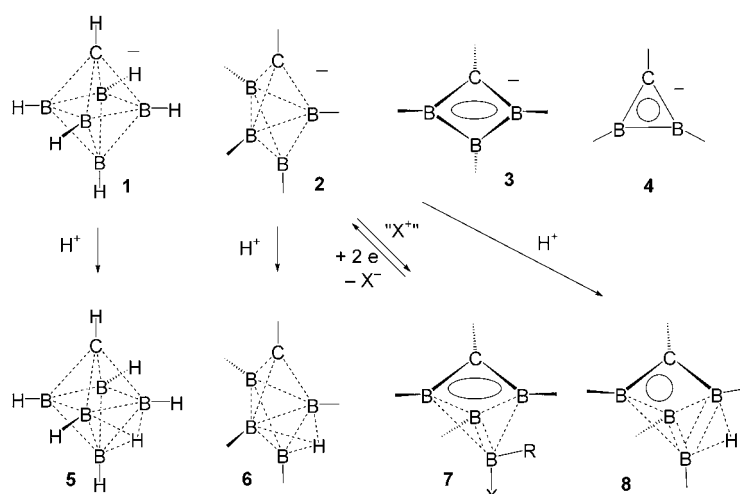
Yüksel Sahin, Carsten Präsang,  
Matthias Hofmann, Gertraud Geiseler,  
Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 75. Geburtstag gewidmet

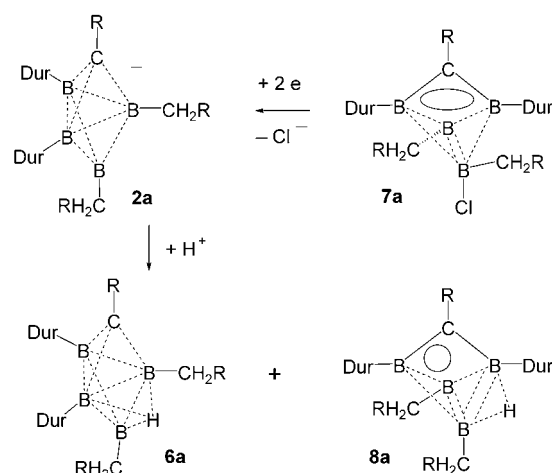
Die Carboran-Anionen der kürzlich beschriebenen stabilen Salze tertiärer Alkyl-Kationen sind eindrucksvolle Beispiele für die außergewöhnlichen Eigenschaften dreidimensionaler Aromaten.<sup>[1]</sup> Deren aromatische Stabilisierungsenergien nehmen nach Rechnungen von Schleyer und Najafian pro Zentrum mit der Zahl der Gerüstatome zu,<sup>[2]</sup> also auch mit der Zahl delokalisierten  $\sigma$ -Elektronen. Die kleinsten Vertreter einer homologen Reihe dreidimensionaler Aromaten sind also die am wenigsten stabilisierten, „die schwächsten“. Im Gegensatz dazu sind bei zweidimensionalen Aromaten die kleinsten Vertreter der Reihe mit  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen, also die mit der geringsten Anzahl delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, „die stärksten“: Zweielektronen(2e)-Aromaten haben erheblich größere aromatische Stabilisierungsenergien – erst recht pro Zentrum – als vergleichbare Sechselektronen-Aromaten.<sup>[3]</sup> In der homologen Reihe der Anionen  $\text{CB}_n\text{H}_{n+1}^-$ ,<sup>[2,4]</sup> die dreidimensionalen Aromaten wie **1** und **2** (Schema 1) sowie gefaltete und planare zweidimensionale 2e-Aromaten **3** und **4** umfasst,<sup>[5,6]</sup> grenzen die am schwächsten stabilisierten Aromaten der einen Klasse an die am stärksten stabilisierten der anderen.

Wir stellen hier mit **2a** (Schema 2) das erste Derivat des kleinsten anionischen dreidimensionalen Aromaten vor und die Produkte **6a** und **8a** seiner Protonierung. Rechnungen<sup>[7]</sup> für Modellmoleküle zeigen, dass der dreidimensional-aroma-

tische Charakter, der bei der Protonierung von **1** und höheren Homologen (zu **5** bzw. dessen höheren Homologen) erhalten bleibt,<sup>[8,9]</sup> bei der Protonierung der Anionen **2**, also der schwächsten dreidimensionalen Aromaten dieser Reihe, ver-



**Schema 1.** Das Carboran-Anion **1** und seine protonierte Form **5** sowie die Gerüste kleiner Anionen  $\text{CB}_n\text{H}_{n+1}^-$  und Moleküle  $\text{CB}_n\text{H}_{n+2}$ . Bei **7** darf R kein H-Atom sein. Der Kreis und die Ellipse symbolisieren zwei cyclisch delokalisierte Elektronen, gestrichelte Linien Mehrzentren- $\sigma$ -Bindungen, in **7** und **8** Dreizentren-Zweielektronen( $3c-2e$ )- $\sigma$ -Bindungen.



**Schema 2.** Synthese des dreidimensionalen Aromaten **2a** aus dem gefalteten 2e-Aromaten **7a** und Protonierung von **2a** zu **6a** und **8a**. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, R = SiMe<sub>3</sub>.

loren geht: Moleküle des Typs **8** sind zweidimensionale 2e-Aromaten,<sup>[10]</sup> solche des Typs **6** existieren nur im Kristall, d. h. bei zusätzlicher Stabilisierung durch ein polares Medium.

Das Lithiumsalz des Anions **2a** entsteht, wenn man **7a**<sup>[11]</sup> bei  $-10^\circ\text{C}$  mit Lithium in Diethylether umsetzt. Die Reaktion von **2a** mit  $\text{HBF}_4\cdot\text{OME}_2$  ergibt die isomeren Protonierungsprodukte **6a** und **8a**, die im Kristall überraschend nebeneinander vorliegen.

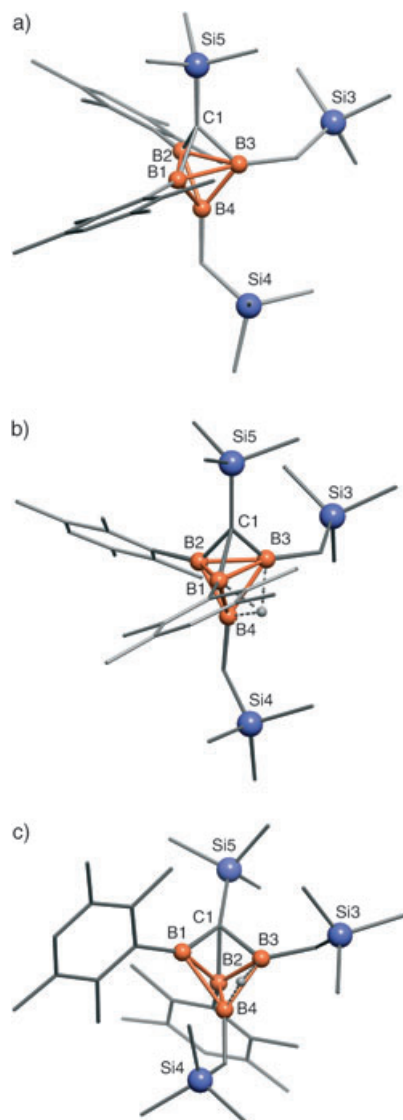
[\*] Dr. Y. Sahin,<sup>[†]</sup> Dr. C. Präsang, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa, Prof. Dr. A. Berndt  
Fachbereich Chemie  
Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-8917  
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

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

[†] Gegenwärtige Anschrift:  
Adnan Menderes University  
Faculty of Science and Arts  
Department of Chemistry  
09010 Aydin (Türkei)

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

Abbildung 1 zeigt die Strukturen des Anions **2a**, bestimmt am Kaliumsalz  $[\text{K}(\text{dme})_4]\text{-2a}$ ,<sup>[12]</sup> sowie von **6a** und **8a** im Kristall.<sup>[13]</sup> Ausgewählte Strukturdaten dieser Moleküle



**Abbildung 1.** Strukturen des Anions **2a** (a), von **6a** (b) sowie **8a** (c) im Kristall. Der besseren Übersicht wegen sind nur die borgebundenen H-Atome gezeigt.

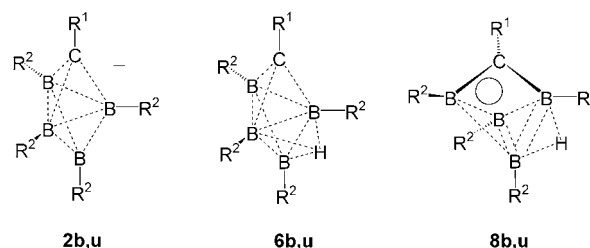
und von **7a** sind in Tabelle 1 denjenigen gegenübergestellt, die für die Modellmoleküle **8b** und **8u** (Schema 3) berechnet wurden.

Wie für den Prototyp **2u** vorhergesagt,<sup>[2]</sup> ist **2a** eine trigonale Bipyramide mit apikalem C-Atom. Die Abstände im Gerüst von **2a** stimmen gut mit für Modellmoleküle berechneten überein (**2u**, **2b**: C-B 155.6, 157.4, B-B(basal, basal) 183.6, 184.4, B-B(basal, apikal) je 166.7 pm). Substituenten haben nur einen geringen Einfluss auf die Abstände im Gerüst des dreidimensionalen Aromaten.<sup>[14,15]</sup>

**6a** unterscheidet sich von **2a** – wie **5**<sup>[8]</sup> von **1** – durch Protonierung einer B<sub>3</sub>-Fläche. Der B1-B3-Abstand ist in **6a** gegenüber **2a** um 10 pm stärker aufgeweitet als in **5** gegen-

**Tabelle 1:** Ausgewählte Abstände und Winkel ([pm] bzw. [°]) von **2a** und **6a–8a** (experimentell bestimmt) sowie von **8b** und **8u** (berechnet auf B3LYP/6-31G\*-Niveau). Außergewöhnliche Abstände sind kursiv gedruckt.

	<b>2a</b>	<b>6a</b>	<b>7a</b>	<b>8a</b>	<b>8b</b>	<b>8u</b>
C1-B1	158.7(3)	156.1(3)	150.2(3)	148.6(3)	149.5	148.0
C1-B2	156.9(3)	158.9(3)	174.5(3)	163.6(3)	159.8	156.4
C1-B3	158.0(3)	153.9(3)	149.4(3)	160.9(3)	160.6	161.2
B1-B2	183.7(3)	179.7(3)	173.9(3)	180.6(3)	179.8	181.4
B2-B3	185.1(3)	179.5(3)	173.3(3)	175.9(3)	175.9	174.6
B1-B3	184.3(3)	208.9(3)	238.9(3)	218.8(3)	215.4	206.7
B1-B4	165.9(3)	180.0(3)	207.8(3)	198.0(3)	191.3	184.5
B2-B4	168.6(3)	166.0(3)	169.4(3)	163.6(3)	164.8	165.5
B3-B4	167.2(3)	183.4(3)	220.7(3)	175.9(3)	174.2	170.8
B1-B2-C1-B3	75.7(2)	91.8(2)	124.7(2)	99.1(2)	96.3	90.4



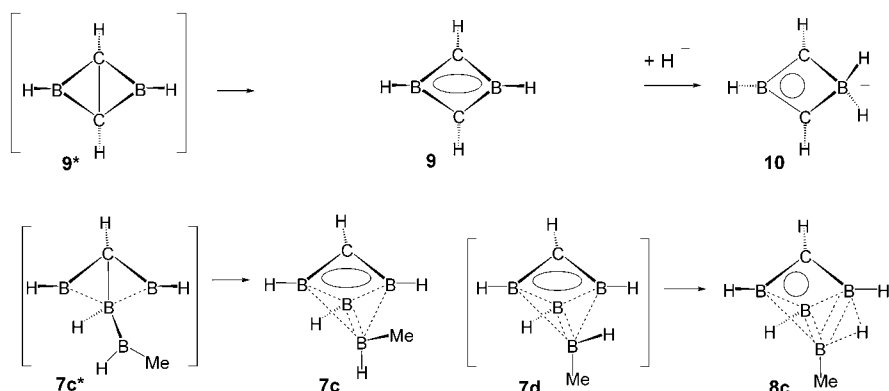
**Schema 3.** Zum Vergleich berechnete Modellmoleküle: **2b,u**, **6b,u** und **8b,u** (b: R<sup>1</sup> = SiH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; u: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H).

über **1**. Die C<sub>s</sub>-symmetrischen Modellmoleküle **6u** und **6b** sind nach Rechnungen allerdings Übergangszustände, die sich energetisch nur geringfügig (0.5 bzw. 0.0 kcal mol<sup>-1</sup>) von den kantenprotonierten Minima **8u** und **8b** unterscheiden. **6a** existiert im Kristall dank seines Dipolmoments, das in der polaren Umgebung des Kristalls eine zusätzliche Stabilisierung bewirkt.<sup>[16]</sup> Das schließen wir aus den für Wasser als Solvens berechneten<sup>[7]</sup> freien Solvatationsenthalpien ΔG<sub>solv</sub>, die für **6u** und **6b** größer sind als für **8u** und **8b** (–3.1 und –9.7 gegenüber –0.6 und –4.5 kcal mol<sup>-1</sup>).

**8a** unterscheidet sich von **7a** hauptsächlich in der Peripherie: durch den Austausch eines Chlorid-Ions gegen ein Hydrid-Ion, durch eine zusätzliche BHB-Brücke und durch das Substitutionsmuster an den Boratomen des CB<sub>3</sub>-Rings.<sup>[17]</sup> In den Gerüsten überwiegen die Ähnlichkeiten: Auffällige Abstände (kursiv in Tabelle 1) treten im Gerüst zwischen sich entsprechenden Zentren auf: C1-B1 in **8a** ist mit 148.6 pm vergleichbar kurz wie C1-B1,3 in **7a** (149.4, 150.2 pm), die gegenüber **2a** in **8a** besonders stark aufgeweiteten Abstände B1-B3 und B1-B4 nähern sich entsprechenden in **7a** an. Auffällig ist auch eine starke Abhängigkeit der aufgeweiteten Abstände von den Substituenten, die für dreidimensionale Aromaten des Typs **2** nicht beobachtet wird.

Um die Ursache ähnlicher Abstände in den Gerüsten von **7a** und **8a** aufzuklären, haben wir DFT-Rechnungen<sup>[7]</sup> und NBO-Analysen<sup>[18]</sup> durchgeführt, die ergaben, dass die elektronische Struktur von **7a** durch die zunächst<sup>[11]</sup> verwendete Formel eines Boryltriborabicyclobutans mit offener 3c-2e-Bindung zwischen den Gerüst-Boratomen nur unzureichend beschrieben wird. Für das verwandte Bicyclobutan mit zwei

Boratomen (**9\***, Schema 4), haben Schleyer et al. anhand isodesmischer Gleichungen bereits 1986 eine enorme Begünstigung ( $49.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf dem hier verwendeten Niveau) des gefalteten 2e-Aromaten **9** nachgewiesen.<sup>[19]</sup>



**Schema 4.** Bicyclobutane wie **9\*** und **7c\*** mit zwei Boratomen als Elektronenmangelzentren sind gefaltete viergliedrige 2e-Aromaten. Bei Erhöhung der Koordinationszahl eines der beiden Mangelzentren durch Addition eines Hydridions (**9**→**10**) oder Bildung einer BHB-Brücke (**7d**→**8c**) wird die cyclische Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf drei Zentren reduziert.

Rechnungen für das Boryltriborabicyclobutan **7c\*** ergeben die analoge elektronische Struktur **7c** mit einer  $\text{CB}_3\text{-4c-2e-}\pi$ -Bindung und zusätzlich zwei  $3\text{c-2e-}\sigma$ -Bindungen zwischen den Boratomen B1,B2,B4 und B3,B2,B4.

Das zu **7c** stereoisomere **7d** existiert nicht: Seine B-H-Bindung am methylsubstituierten Boratom bildet eine BHB-Brücke. Dabei entsteht **8a**, in dem die Koordinationszahl eines C-gebundenen Boratoms auf fünf erhöht ist. Dieses Boratom kann, analog zum tetrakoordinierten Boratom in **10**, nicht mehr an der cyclischen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen teilnehmen, die sich daher nur noch über drei Zentren erstreckt. Während **10** ein Homoaromat mit klassischer Borata-Brücke und klassischem  $\sigma$ -Gerüst ist, sind **8c** und **8a** 2e-Homoaromaten mit einer partiell nichtklassischen  $\text{BH}_2$ -Brücke und einem partiell nichtklassischen  $\sigma$ -Gerüst. Auf die Abstände im aromatischen Bereich von Molekülen des Typs **8** haben Substituenten einen vergleichbar geringen Einfluss wie auf die gesamten Geometrieparameter von Molekülen des Typs **2**, bei denen alle Gerüstatome in das aromatische System eingebunden sind.

Mit **2a** wurde das erste Derivat des einfachsten dreidimensionalen Aromaten aus der Reihe der Carboran-Anionen  $\text{CB}_n\text{H}_{n+1}^-$  synthetisiert und charakterisiert. Bei der Protonierung von **2a** geht der dreidimensional-aromatische Charakter verloren, der bei der Protonierung der stärker stabilisierten höheren Homologen von **2** erhalten bleibt.

Eingegangen am 22. Oktober 2004

**Stichwörter:** Aromatizität · Bor · Carborane · Dichtefunktionalrechnungen · Mehrzentrenbindungen

[1] T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2908, zit. Lit.

[2] P. von R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454, zit. Lit.

[3] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3967, zit. Lit.; C. S. Wannere, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 865.

[4] Vertreter der Reihe  $\text{CB}_n\text{H}_{n+1}^-$  mit  $n=6$  wurden erst kürzlich beschrieben: B. Stibr, O. L. Tok, W. Milius, M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2126; A. Franken, D. L. Ormsby, C. A. Kilner, W. Clegg, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2807.

[5] 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.

[6] A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, U. von Arx, R. Keese, *Struct. Chem.* **1995**, *6*, 225, zit. Lit.

[7] Alle Geometrieoptimierungen wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes durchgeführt. Die stationären Punkte wurden durch analytische Frequenzrechnungen charakterisiert. Relative Energien beruhen auf Energierechnungen mit

6-311+G(d,p) und sind auf Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Die Solvatationsenergien wurden mit dem „Conductor-like-Polarizable-Continuum“-Modell (CPCM) berechnet. 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, 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.

[8] J. Jaballas, T. Onak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 101, zit. Lit.; M. L. McKee, M. Bühl, O. P. Charkin, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4549.

[9] M. McKee, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5612; I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5114.

[10] Zweidimensionale Aromaten sind auch die Moleküle des Typs **7**. Sie entstehen formal bei der Umsetzung der dreidimensionalen Aromaten **2** mit Elektrophilen (z. B. **2a** +  $\text{Cl}^+ \rightarrow \text{7a}$ ).

[11] Y. Sahin, C. Präsang, M. Hofmann, G. Subramanian, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 671. In dieser Arbeit wurde **7a** (dort **4a**) unzureichend als Triborabicyclobutan mit offener 3c-2e-BBB-Bindung beschrieben.

[12] Das Kaliumsalz von **2a** kristallisierte aus einer Lösung des Lithiumsalzes in Dimethoxyethan (DME), das geringe Mengen an Kalium/Natrium-Legierung enthielt. Das Anion **2a** bildet ein solvensgetrenntes Ionenpaar mit einem Kaliumion, das vier Moleküle DME koordiniert.  $[\text{K}(\text{dme})_4]\text{-2a}$ : farbloser Feststoff,

- Schmp.  $>190^{\circ}\text{C}$  (unzersetzt), Ausbeute 87%;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 6.42$  (s, 2H, *p*-H), 2.12, 2.05 (je s, je 12H; *o*-, *m*- $\text{CH}_3$ ), 0.54, 0.35 (je s, je 2H,  $\text{BCH}_2$ ),  $-0.01$ ,  $-0.15$ ,  $-0.31$  ppm (je s, je 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 149.7$  (br s, 2C, *i*-C), 136.2, 130.9 (je s, je 4C; *o*-, *m*-C), 127.3 (d, 2C, *p*-C), 68.8, (br. s, 1C,  $\text{CB}_3$ , bestätigt durch Messung in  $[\text{D}_{10}]\text{DME}$ : 69.8), 21.2 (q, 8C; *o*-, *m*- $\text{CH}_3$ ), 5.3, 3.3 (je br t, je 1C,  $\text{BCH}_2$ ), 2.5, 2.1, 1.7 ppm (je q, je 3C,  $\text{Me}_3\text{Si}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 36$  (1B), 6 ppm (3B).
- [13] Kristallstrukturbestimmungen:  $[\text{K}(\text{dme})_4]\text{-2a}$ : Ein farbloser Kristall ( $0.35 \times 0.20 \times 0.20$  mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-II-Flächendetektorsystem (Stoe) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen.  $\text{C}_{48}\text{H}_{97}\text{B}_4\text{KO}_8\text{Si}_3$ ,  $M_r = 968.87$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1233.1(1)$ ,  $b = 1394.8(1)$ ,  $c = 3557.1(2)$  pm,  $V = 6118.0(7) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.052 \text{ Mg m}^{-3}$ , 37258 Reflexe bis  $\theta = 26.3^{\circ}$ , 12166 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0321$ ), 9488 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle  $F^2$ -Daten mit voller Matrix verfeinert. Die H-Atome der Methylengruppen wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert, sonstige H-Atome auf berechneten Lagen „reitend“ mit Auslenkungsparametern, die auf das 1.5-fache von  $U_{\text{eq}}$  des Bindungspartners gesetzt wurden.  $wR_2 = 0.0993$  für alle Reflexe,  $R = 0.0416$  für die beobachteten. Die absolute Struktur ist durch Verfeinerung des Flack-Parameters  $x = 0.02(4)$  belegt.
- 6a** und **8a**: farbloser Kristall ( $0.54 \times 0.21 \times 0.07$  mm),  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{B}_4\text{Si}_3$ ,  $M_r = 570.29$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1445.5(3)$ ,  $b = 1381.4(2)$ ,  $c = 3732.4(6)$  pm,  $\beta = 95.07(2)^{\circ}$ ,  $V = 7424(2) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.020 \text{ Mg m}^{-3}$ , Messung auf einem IPDS-II-Flächendetektorsystem (Stoe) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. 55536 Reflexe bis  $\theta = 26.0^{\circ}$ , 13828 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0541$ ), 8952 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die Strukturlösung erfolgte analog zu  $[\text{K}(\text{dme})_4]\text{-2a}$ , wobei  $wR_2 = 0.1018$  für alle Reflexe, bzw.  $R = 0.0413$  für die beobachteten resultierten. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Isomere (**6a** und **8a**), bei denen jeweils die H-Atome an Bor und an den Methylengruppen frei verfeinert wurden. CCDC-196908 ( $[\text{K}(\text{dme})_4]\text{-2a}$ ), CCDC-196907 (**6a** und **8a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [14] Die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) von **2u** lässt sich durch Interpolation der für  $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$  und  $\text{B}_5\text{H}_5^{2-}$  berechneten ASEn ( $-19.8$  bzw.  $-34.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[15]</sup> zu  $-27 \text{ kcal mol}^{-1}$  abschätzen.
- [15] P. von R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9988.
- [16] Zum Einfluss der Umgebung auf die Stabilisierung polarer Moleküle: V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8741, zit. Lit.
- [17] 1:1-Gemisch aus **7a** und **8a**: farbloser Feststoff, Schmp.  $132\text{--}133^{\circ}\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 85%. In Lösung liegt nur **8a** vor:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 6.94$  (s, 2H, *p*-H), 3.09 (br s, 1H, BHB), 2.40, 2.17 (je s, je 12H; *o*-, *m*- $\text{CH}_3$ ), 0.95, 0.75 (je s, je 2H,  $\text{BCH}_2$ ), 0.28, 0.23,  $-0.09$  ppm (je s, je 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 137.5$ , 133.7 (je s, je 4C; *o*-, *m*-C), 132.9 (d, 2C, *p*-C), 80.3 (br s, 1C,  $\text{CB}_3$ ), 22.9, 20.3 (je q, je 4C; *o*-, *m*- $\text{CH}_3$ ), 5.0, 4.9 (je br t, je 1C,  $\text{BCH}_2$ ), 1.6, 0.5, 0.4 ppm (je q, je 3C,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), das Signal der *i*-C-Atome wurde bei  $70^{\circ}\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{Dioxan}$  bei 134.0 ppm lokalisiert;  $^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $27^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 27.0$ , 21.6 (2B), 15.7 ppm. In Lösung findet bei **8a** ein rascher Austausch der beiden Duryl-substituierten Boratome statt: Für die *p*-H- und *p*-C-Atome der verschiedenen Durylgruppen findet man in den NMR-Spektren von **8a** bis hinab zu  $-80^{\circ}\text{C}$  nur je ein Signal, bei tieferer Temperatur verbreitern sich beide Signale. Dies lässt sich durch die Enantiomerisierung von **8a** über einen  $\text{C}_s$ -symmetrischen Übergangszustand erklären, dessen Spiegelebene die BHB-Brücke enthält und die B1-B2-Bindung in der Mitte schneidet. Öffnung der B2-B3-Bindung und weitere Verschiebung des verbrückenden H-Atoms in Richtung auf B2 führt zum Enantiomer von **8a**, in dem die Duryl-substituierten Boratome formal ihre Plätze, de facto ihre Koordinationsumgebung getauscht haben. Für **8b** lässt sich die Barriere dieses Austauschs zu  $8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnen.
- [18] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [19] P. H. M. Budzelaar, E. Kraka, D. Cremer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 561, zit. Lit.