

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Aluminium • Cluster • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Strukturaufklärung

- [1] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379.
- [2] In der kürzlich vorgestellten In_{12} -Verbindung ist ebenfalls ein Ausschnitt aus der dichtesten Packung von In-Atomen verwirklicht: N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 839.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **1**: STOE-IPDS-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur 200(2) K; der Kristall wurde in Perfluoropolyether montiert. Kristallabmessungen: $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$, hexagonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 20.6709(15)$, $c = 17.9876(14) \text{ \AA}$, $V = 6656.1(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, $\rho = 1.033 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.28 \text{ mm}^{-1}$, $5.06 \leq 2\theta \leq 51.78$ in $-25 \leq h \leq 25$, $-25 \leq k \leq 25$, $-22 \leq l \leq 22$, gemessene Reflexe 21 826, davon 2870 unabhängige, davon 2484 mit $>2\sigma(I)$, 138 Parameter, numerische Absorptionskorrektur ($T_{\text{max}} = 0.8396$, $T_{\text{min}} = 0.9122$), $R1 = 0.0351$, $wR2 = 0.0939$ (alle Daten), $\text{GOF} = 1.171$, 0 „restraints“, max./min. Restelektronendichte $0.425/-0.256 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Software: SHELXS 94, SHELXL 93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120842“ 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).
- [4] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1113.
- [5] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564; b) Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 94.
- [6] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 388.
- [7] Diese metastabile Zwischenstufe auf dem Weg zu größeren Aggregaten (z. B. Al_{17} -Cluster) oder sogar zum Aluminiummetall konnte bisher nicht abgefangen werden, da z. B. bei der Synthese von Al_{17} bei Raumtemperatur und kurzfristig auch bei höheren Temperaturen gearbeitet wurde.
- [8] Während man im neutralen Digallan $[(\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ga}]_2$ ^[8a] einen Ga-Ga-Abstand von 251.5 pm findet, ist dieser Abstand in der Dreiringverbindung $\text{K}_2[\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Ga}]_3$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[8b] auf 244 pm verkürzt. a) X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 717; b) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7578.
- [9] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1655.
- [10] Für die quantenchemischen Rechnungen an der Modellverbindung $[\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6]^-$ wurden folgende Programme verwendet: a) Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; b) Funktional BP86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, 38, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, 33, 8822; c) RIDFT: K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119; Zur Berechnung der ^{27}Al -NMR-Verschiebung wurden SCF-Orbitale auf der Basis der mit Hilfe der DFT-Methode ermittelten Molekülgeometrie verwendet.
- [11] Auch für Al-Partikel im Nanobereich (ca. 3 nm) wurde eine ^{27}Al -NMR-Verschiebung in diesem Bereich ($\delta = 1650$) gemessen: S. Faber, Dissertation, Saarbrücken, **1996**.
- [12] a) Das zentrierte Al-Atom ist ikosaedrisch von zwölf weiteren Al-Atomen umgeben: R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 12; b) dabei wurden für Al_{13}^- folgende Mulliken-Ladungen berechnet: $\text{Al}_{\text{zentral}} = -1.86$; $\text{Al}_{\text{ikos}} = +0.07$.
- [13] Für $[\text{Al}_7(\text{NH}_2)_6]^-$ beträgt die Mulliken-Ladung am zentralen Al-Atom -0.18 , für die anderen Al-Atome $+0.11$. Demgegenüber ist jedes N-Atom stark negativ (-0.66) und jedes H-Atom positiv ($+0.20$) polarisiert. Die Berechnung erfolgte unter Annahme von S_6 -Symme-

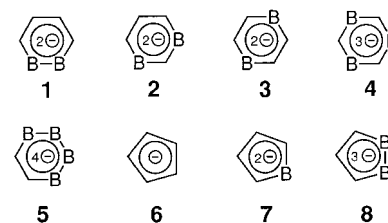
trie und einer Orientierung der NH_2 -Gruppen, die derjenigen in **1** entspricht. Die berechneten Al-Al-Abstände sind: $d(\text{Al}2\text{'-Al}2\text{'}) = 254.5 \text{ pm}$ und $d(\text{Al}1\text{'-Al}2\text{'}) = 275.0 \text{ pm}$. Der HOMO($13a_u$)-LUMO($25e_u$)-Abstand beträgt 1.64 eV.

- [14] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, L. A. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **1998**, 394, 154.
- [15] Die von Cotton gewählte Definition für Metallcluster ist so weit gefaßt,^[18] daß sie auf viele Verbindungen zutrifft, die wenig Ähnlichkeit mit Spezies wie $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ oder dem hier vorgestellten $[\text{Al}_7\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]^-$ -Ion haben. Mit der Bezeichnung metalloide Cluster möchten wir metallreiche molekulare Spezies gegenüber diesen Verbindungen abgrenzen. Metalloide (metallähnliche) Cluster sollten sich dadurch auszeichnen, daß in ihnen die Zahl der Metall-Metall-Kontakte die der Metall-Ligand-Kontakte übersteigt und daß es Metallatome gibt, die ausschließlich Metall-Metall-Wechselwirkungen eingehen.
- [16] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2644.
- [17] B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2743.
- [18] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 389.

Ein Fünfring mit drei negativen Ladungen und solvensfreien Lithium-Gegenionen**

David Scheschkewitz, Matthias Menzel, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Gertraud Geiseler, Werner Massa, Klaus Harms und Armin Berndt*

Zweifach negativ geladene Borheterocyclen der Typen **1** bis **3** und **7** sind gut untersucht,^[1] drei- sowie vierfach negativ geladene des Typs **4** bzw. **5** bisher nur als Liganden in Übergangsmetall-Tripeldeckerkomplexen bekannt.^[2] Wir stellen hier mit einem Derivat von **8** den ersten Fünfring



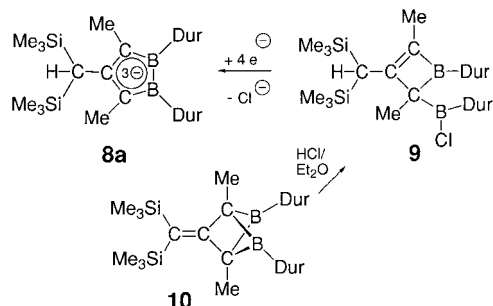
mit drei negativen Ladungen vor.^[3] Seine η^5 -gebundenen Lithium-Gegenionen haben bemerkenswert kurze Abstände

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. D. Scheschkewitz, Dr. M. Menzel, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-89-17
E-mail: berndt@ps1515.chemie.uni-marburg.de
Dr. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer Chemistry Annex, Department of Chemistry
University of Georgia, Athens, GA 30602-2525 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Frank Stahl für seine Hilfe. Ein Teil dieser Arbeit wurde an der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, durchgeführt.

zum Fünfring und auf der vom Fünfring abgewandten Seite weder π - noch n-Liganden.

Die orangerote Trilithiumverbindung **8a**·Li₃·2Et₂O (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit *einem* solvensfreien Lithiumion entsteht als einziges Produkt (neben LiCl), wenn man das Chlorborylboreten **9** in Et₂O mit Lithium umsetzt. Eine ähnliche reduktive Ringerweiterung unter Bildung einer



B-B-Bindung haben wir bei der Synthese eines Vierrings feststellen können.^[4] Durch Kristallisation aus siedendem Toluol erhält man **8a**·Li₃·Et₂O mit *zwei* solvensfreien Lithiumionen. **9** ist aus dem Diborabicyclopentan **10**^[5] und HCl in Diethylether zugänglich, seine Konstitution wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert.^[6] Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **8a**·Li₃·Et₂O und **8a**·Li₃·2Et₂O im Kristall,^[7] und in Tabelle 1 sind relevante Abstände den für das unsubstituierte **8u**·Li₃ und für die Modellverbindung **8b**·Li₃·Me₂O (siehe Abbildung 2) berechneten^[8] gegenübergestellt.

Während die Lithium-Gegenionen aller bekannten Fünfring-Anionen auf der vom Ring abgewandten Seite durch π - oder n-Liganden (aromatische Liganden bzw. Ether und Amine) koordiniert sind, fehlen diese bei **8a**·Li₃·Et₂O ganz und bei **8a**·Li₃·2Et₂O teilweise. An ihre Stelle treten C-H-Bindungen von Methylgruppen des Bis(trimethylsilyl)-methyl-Substituenten als σ -Liganden. Dies folgt aus den kurzen Li1-C9- und Li1-H(C9)-Abständen von 265.8(6) bzw. 219(4) pm in **8a**·Li₃·Et₂O sowie aus dem kurzen Li1-C9'-Abstand von 238(2) pm in **8a**·Li₃·2Et₂O.^[9] Ähnlich kurze Abstände infolge agostischer Wechselwirkungen sind bei zahlreichen solvensfreien Lithiumverbindungen bestimmt worden.^[10]

Das dritte Lithiumion (Li2) ist in **8a**·Li₃·Et₂O und **8a**·Li₃·2Et₂O seitlich durch die B1-B2- σ -Bindung η^2 -koordiniert^[11] und zusätzlich durch die *ipso*-C-Atome der Duryl-Substituenten als π -Liganden sowie durch ein Ether-Molekül als n-Ligand.

Die η^5 - π -koordinierten Lithiumionen ohne n-Ligand haben bemerkenswert kurze Abstände zu den Ring-C- und -B-Atomen (siehe Tabelle 1) und damit zur Ebene des Fünfrings: 167.5(5) (**8a**·Li₃·Et₂O) und 170.2(5) pm (Li1; **8a**·Li₃·2Et₂O). Für Li3 mit einem Ether-Liganden ist dieser Abstand mit 177.8(5) pm um 8 pm länger, er gehört damit aber immer noch zu den kürzesten, die bislang zwischen Fünfringen und Lithiumionen gemessen wurden.^[12] Die Li-Ring-Abstände liegen in Lithiumcyclopentadieniden **6**·Li zwischen minimal 178^[12a] und maximal 201 pm^[12b] und im dimeren **7a**·Li₂·TMEDA^[13] (**7a**: C₄H₄BNET₂; TMEDA = *N,N,N',N'*-

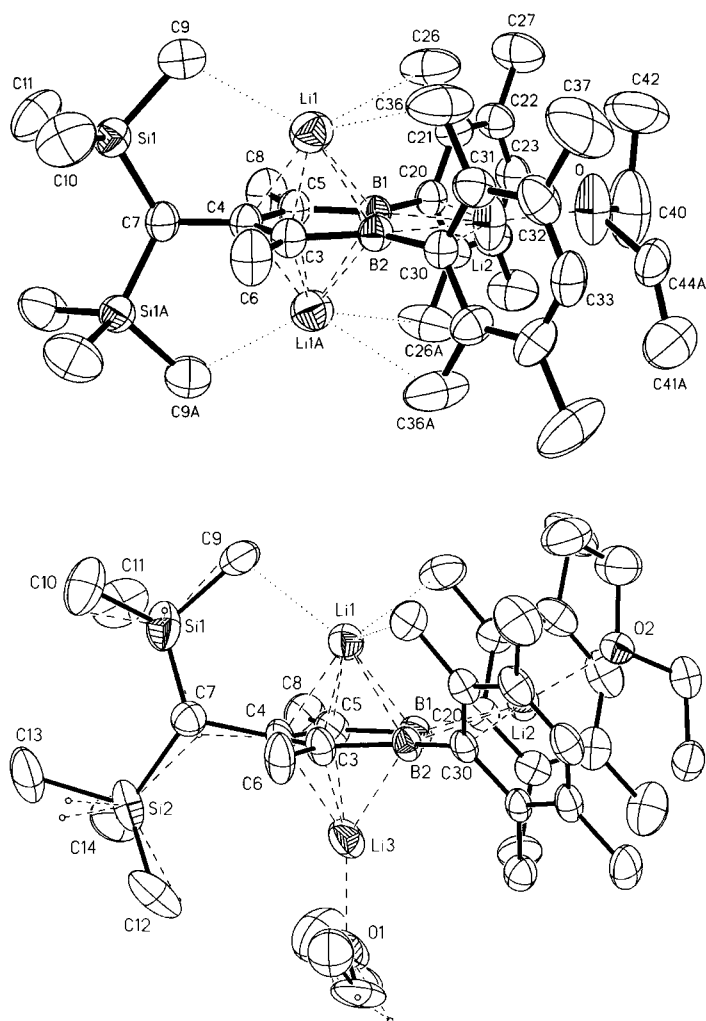


Abbildung 1. Strukturen von **8a**·Li₃·Et₂O (oben) und **8a**·Li₃·2Et₂O (unten) im Kristall, Auslenkungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die alternativen fehlgeordneten Lagen der CH(SiMe₃)₂-Gruppe sind gestrichelt und deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien ($r(\text{Me}) = 200$ pm, $r(\text{Li}) = 182$ pm) liegende Li...Methyl-Wechselwirkungen sind punktiert dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm]: **8a**·Li₃·Et₂O: Li1-C9 265.8(6), Li1-C26 316.2(5), Li1-C36 316.3(5); **8a**·Li₃·2Et₂O: Li1-C9/C9' 238(2)/274(2) (Fehlordnung), Li1-C29 290.6(7), Li1-C39 315.9(8).

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **8a**·Li₃·2Et₂O und **8a**·Li₃·Et₂O (Kristallstrukturen) sowie von **8u**·Li₃ und **8b**·Li₃·Me₂O (//B3LYP/6-31G*).

	8a ·Li ₃ ·2Et ₂ O	8a ·Li ₃ ·Et ₂ O	8u ·Li ₃	8b ·Li ₃ ·Me ₂ O
B-B	172.1(6)	169.3(4)	170.4	172.2
B-C	153.8(5) ^[a,b]	154.8(5) ^[a,b]	154.3	155.4
C-C	143.6(5) ^[a,b]	144.1(4) ^[a,b]	144.6	144.4
Li(η^2)-B	226.9(7) ^[a,c]	222.8(7) ^[a,c]	205.3	222.6
Li(η^5)-B	222.4(7) ^[a,d] 228.7(7) ^[a,c]	219.8(5) ^[a]	223.1	223.5
Li(η^5)-C(B)	209.9(7) ^[a,d] 216.6(8) ^[a,c]	208.4(5) ^[a,d]	214.7	209.2
Li(η^5)-C	207.7(7) ^[d] 212.2(8) ^[c]	205.2(5) ^[a,d]	210.8	204.2
Li(η^5)-Ring	170.2(6) ^[d] 177.8(6) ^[c]	167.5(5) ^[d]	173.6	168.9

[a] Mittelwert. [b] Im Fünfring. [c] Für Li·Et₂O. [d] Für Li ohne Et₂O.

Tetramethylethylendiamin) bei 179.5 und 186.9 pm. Um den Einfluß der Anhäufung negativer Ladung in Fünfringen auf deren Abstände zu η^5 - π -koordinierten Lithiumionen zu ermitteln, haben wir die neutrale Reihe **6u**·Li, **7u**·Li₂ und **8u**·Li₃ sowie die Modellverbindung **8b**·Li₃·Me₂O auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[14] berechnet (Abbildung 2) und zusätzlich die geladenen „inversen“ Sandwich-Analoga D_{5h} -[C₅H₅Li₂]⁺ (d.h. [**6u**·Li₂]⁺) und C_{2v} -[C₃B₂H₅Li₂]⁻ (d.h. [**8u**·Li₂]⁻).

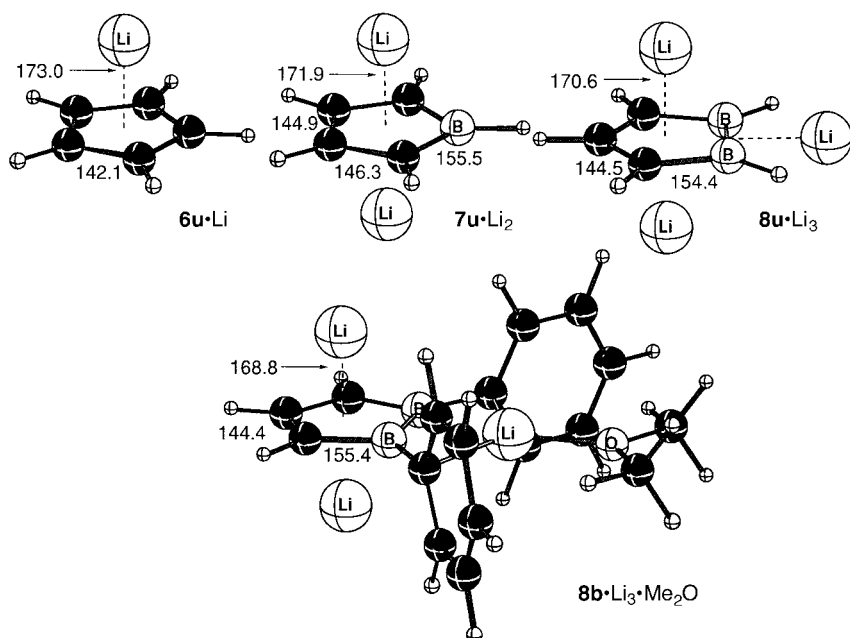


Abbildung 2. Mit B3LYP/6-31G* optimierte Strukturen von **6u**·Li, **7u**·Li₂, **8u**·Li₃ und **8b**·Li₃·Me₂O.

Der Li-Ring-Abstand im dianionischen **7u**·Li₂ (171.9 pm) liegt zwischen denen im monoanionischen **6u**·Li (173.0 pm) und im trianionischen **8u**·Li₃ (170.6 pm). Der Einfluß größerer negativer Ladung zeigt sich auch in der isoelektronischen Reihe [**6u**·Li₂]⁺ (185.3 pm), **7u**·Li₂ (171.9 pm) und [**8u**·Li₂]⁻ (164.9 pm). Aufschlußreich ist die Zunahme der Li-Ring-Abstände in der Reihe [**8u**·Li₂]⁻ (164.9 pm), **8b**·Li₃·Me₂O (168.8 pm) und **8u**·Li₃ (170.6 pm): Das dritte, in der Ringebene liegende Lithiumion vergrößert den Abstand der η^5 -koordinierten Lithiumionen dann deutlich, wenn es selbst nur an den Fünfring koordiniert ist, zusätzliche Koordination an n- und π -Liganden dämpft seine Wirkung. Die kurzen Li-Ring-Abstände in **8a**·Li₃·Et₂O und **8a**·Li₃·2Et₂O beruhen also auf der Anhäufung negativer Ladung im Fünfring, auf dem Fehlen von Liganden an den η^5 -koordinierten Lithiumionen und, wie der Vergleich mit **8u**·Li₃ zeigt, auf n- und π -Koordination des Lithiumions in der Ringebene.

Nach einem Bericht von Schnöckel sind die berechneten Li-C-Abstände in substituierten Cyclopentadieniden kürzer als in unsubstituierten.^[15] Dies trifft auch für **8b**·Li₃·Me₂O und **8u**·Li₃ zu (Tabelle 1). Während Schnöckel et al. außerdem fanden, daß mit HF/TZP berechnete Li-C-Abstände allgemein um ca. 2–4 % länger als experimentell bestimmte sind,^[15] stellen wir fest, daß die für **8b**·Li₃·Me₂O mit der DFT-Methode B3LYP/6-31G* berechneten^[14] Li-C- und Li-

B-Abstände sehr gut mit den für **8a**·Li₃·Et₂O gemessenen übereinstimmen. Für **8u**·Li₃ liefert die B3LYP/6-31G*-Methode um 2–3 pm kleinere Werte als die MP2(fc)/6-31G*- und die MP2(fc)/6-31 + G*-Methode. Die experimentell bestimmten Abstände zu den Fünfringatomen werden schon für das unsubstituierte **8u**·Li₃ rechnerisch gut reproduziert (Tabelle 1).

Die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome von **8a**·Li₃·2Et₂O ($\delta(^{13}\text{C}) = 103.7, 116.2, 104.1$; $\delta(^{11}\text{B}) = 14$ und 16)^[16]

stimmen gut mit den für das Modell **8b**·Li₃·Me₂O auf dem GIAO-SCF/6-31G**/B3LYP/6-31*-Niveau berechneten^[14] ($\delta(^{13}\text{C}) = 105.9, 105.8, 105.9$; $\delta(^{11}\text{B}) = 20.0$) überein, wenn man die Modellierung des Substitutionsmusters bei der Rechnung berücksichtigt. Die starke Abschirmung der η^5 - π -koordinierten Lithiumionen ($\delta(^7\text{Li}) = -4.6$, ber.: $\delta(^7\text{Li}) = -3.2$ für **8b**·Li₃·Me₂O) lassen sich durch Ringstromeffekte im sechs π -Elektronen aufweisenden Fünfring erklären.^[17, 18]

Mit **8a**·Li₃·2Et₂O und **8a**·Li₃·Et₂O wurden die ersten Verbindungen mit einem dreifach negativ geladenen Fünfring vorgestellt.^[3] Die Anhäufung negativer Ladung und das Fehlen von weiteren n- oder π -Liganden an den beiden η^5 - π -koordinierten Li-Gegenionen in **8a**·Li₃·Et₂O sind für die extrem kurzen Abstände zum C₃B₂-Ring verantwortlich.

Experimentelles

8a·Li₃·2Et₂O: Eine Mischung aus 2.12 g (3.8 mmol) **9**, 0.25 g (45 mmol) Lithiumpulver und 50 mL Et₂O

wird unter ¹¹B-NMR-spektroskopischer Kontrolle gerührt, bis **9** vollständig umgesetzt ist (ca. 1 h). Die flüchtigen Bestandteile werden bei 5×10^{-6} mbar abkondensiert, und der Rückstand wird in 50 mL Pentan gelöst. Überschüssiges Lithium und LiCl werden über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels bleiben 2.46 g (95 %) **8a**·Li₃·2Et₂O als pulvriger, orangeroter Feststoff in spektroskopisch reiner Form zurück. Durch Kristallisation aus 40 mL Toluol bei -30°C erhält man 1.41 g (57 %) rote Quader; Schmp. $183\text{--}185^\circ\text{C}$ (Zersetzung). ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]Toluol, 25°C): $\delta = 6.65$ (s, *p*-H), 2.66 (br. s, Et₂O), 2.56, 2.55 (s, Dur-CH₃), 2.26 (s, CH(SiMe₃)₂), 2.18 (s, Dur-CH₃), 2.03, 1.99 (s, Ring-CH₃), 0.60 (br. s, Et₂O), 0.19 (s, SiCH₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈]Toluol, 25°C): $\delta = 15$ ($\nu_{1/2} = 190$ Hz); ⁷Li-NMR (156 MHz, [D₈]Toluol, 25°C): $\delta = -0.1$ (1 Li), -4.6 (2 Li); ¹³C{¹¹B, ¹H}-NMR (125 MHz, [D₈]Toluol, 25°C): $\delta = 155.8, 155.4$ (s, *i*-C), 137.6, 137.5, 132.0, 131.9 (s, *o*-/*m*-C), 128.6, 128.5 (d, *p*-C), 116.2 (s, CCH), 104.1, 103.7 (je s, BCCH₃), 64.9 (t, Et₂O), 23.2, 23.0 (je q, *o*-CH₃), 21.6, 21.5 (je q, *m*-CH₃), 19.6 (d, CH(SiMe₃)₂), 19.1, 17.7 (je q, CH₃), 14.0 (q, Et₂O), 2.2 (q, SiCH₃).

8a·Li₃·Et₂O: ⁷Li-NMR (156 MHz, [D₃]Toluol, 25°C): $\delta = 0.3$ (1 Li), -3.8 (2 Li); die übrigen NMR-Daten unterscheiden sich nur wenig von den für **8a**·Li₃·2Et₂O angegebenen.

9: Zu 7.18 g (14.1 mmol) **10** in 150 mL Et₂O gibt man bei -110°C tropfenweise 5 mL (40 mmol) einer 8 M Lösung von HCl in Et₂O. Innerhalb von 1 h wird auf -30°C erwärmt. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile bei -30°C im Hochvakuum ab. Zurück bleiben 7.03 g (91 %) **9** als weißer, pulvriger, spektroskopisch reiner Feststoff; Schmp. 148°C . ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 6.92, 6.86$ (s, *p*-H), 2.23, 2.21, 2.16, 2.08, 2.05 (s, CH₃-Dur), 1.74 (s, Si₂CH), 1.66, 1.26 (s, CH₃), 0.36, 0.25 (s, SiMe₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 70$ ($\nu_{1/2} = 2460$ Hz), 45 ($\nu_{1/2} = 2040$ Hz); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 162.7$ (s, =C(C)), 157.9 (s, =C(B)), 144.0, 137.2 (br. s, *i*-C), 135.1, 133.3, 133.2, 132.9,

132.1 (s, *o*-/*m*-C), 131.1, 131.0 (d, *p*-C), 64.7 (br.s, CB₂), 25.9 (d, Si₂CH), 21.4, 19.7, 19.3, 19.1, 18.9, 18.1 (q, CH₃-Dur), 18.0, 14.3 (q, CH₃), 2.8, 2.3 (q, SiMe₃).

Eingegangen am 3. Mai 1999 [Z13357]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2936–2939

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Bor • Lithium • Poly-anionen

- [1] a) G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 642; b) C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2306; c) G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3115; d) G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, 253; G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch., B* **1983**, 38, 1388.
- [2] a) T. Deforth, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 681; b) K. Kawamura, M. Shang, O. Wiest, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 608.
- [3] Das bisher kleinste Ringsystem mit drei negativen Ladungen ist ein Anthracen-Derivat: H. Bock, Z. Havlas, D. Hess, C. Näther, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 502; in einem tetraanionischen Fünfring-Derivat sind drei negative Ladungen exocyclisch an Atomen mit je zwei Silylsubstituenten lokalisiert: A. Sekiguchi, T. Matsuo, C. Kabuto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2462, zit. Lit.
- [4] D. Steiner, H.-J. Winkler, C. Balzereit, T. Happel, M. Hofmann, G. Subramanian, P. von R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1990.
- [5] M. Menzel, C. Wiczorek, S. Mehle, J. Allwohn, H.-J. Winkler, M. Unverzagt, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 657.
- [6] M. Menzel, H.-J. Winkler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, eingereicht.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen: **8a** · Li₃ · 2Et₂O: ein roter, quaderförmiger Kristall (0.7 × 0.6 × 0.4 mm³) wurde auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer bei –80 °C mit MoK_α-Strahlung vermessen. C₄₀H₇₁B₂Li₃O₇Si₂, orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁2₁2₁, *Z* = 4, *a* = 1485.8(1), *b* = 1620.0(1), *c* = 1819.2(1) pm, *V* = 4378.8(5) × 10^{–30} m³, ρ_{ber.} = 1.035 g cm^{–3}; im Bereich 1.45° < θ < 24.2° wurden insgesamt 21 536 Reflexe gemessen, von den 6846 unabhängigen Reflexen wurden 3646 mit *F*_o > 4σ(*F*_o) beobachtet; alle 6846 Reflexe wurden ohne Absorptionskorrektur (μ = 1.1 cm^{–1}) für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen *F*_o² mit voller Matrix verfeinert. Zur Berücksichtigung von sich in Differenz-Fourier-Synthesen zeigenden Fehlern wurden auf gesplitteten Atomlagen verfeinert: 1) die beiden Trimethylsilylgruppen (C9, C10, C11 und C12, C13, C14) sowie C7 mit Besetzungen von jeweils 50%; 2) das Li1 koordinierende Et₂O-Molekül (C42, C43) mit 63(2) und 37(2)% Besetzung der Splitlagen. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden auf berechneten Positionen mit auf das 1.2- oder 1.5fache (CH₃) des äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen C-Atoms gesetztem *U*-Wert mitgeführt. Eine angedeutete Inversionsverzwillingung konnte nicht signifikant belegt werden. Es resultieren *wR*₂ = 0.1060 für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen *R* = 0.0435 für 3646 Reflexe mit *F*_o > 4σ(*F*_o). – **8a** · Li₃ · Et₂O: ein roter, quaderförmiger Kristall (0.7 × 0.4 × 0.3 mm³) wurde auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer bei –80 °C mit MoK_α-Strahlung vermessen. C₃₆H₆₁B₂Li₃OSi₂, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, *Z* = 4, *a* = 1390.3(1), *b* = 1590.6(1), *c* = 1766.9(1) pm, *V* = 3907.2(5) × 10^{–30} m³, ρ_{ber.} = 1.033 g cm^{–3}; im Bereich 2.26° < θ < 25.94° wurden insgesamt 24 794 Reflexe gemessen, von den 3909 unabhängigen Reflexen wurden 2194 mit *F*_o > 4σ(*F*_o) beobachtet; alle 3909 Reflexe wurden ohne Absorptionskorrektur (μ = 1.15 cm^{–1}) für die weiteren 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 C7–C9 wurden
- verfeinert, die anderen auf berechneten Positionen mit auf das 1.2- oder 1.5fache (CH₃) des äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen C-Atoms gesetztem *U*-Wert mitgeführt. Das Et₂O-Molekül ist über mindestens vier Orientierungen fehlgeordnet. Es resultiert *wR*₂ = 0.1390 für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen *R* = 0.0517 für 2194 Reflexe mit *F*_o > 4σ(*F*_o). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-119471 (**8a** · Li₃ · 2Et₂O) und -119470 (**8a** · Li₃ · Et₂O) 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).
- [8] Gaussian 94, Revision D.3, 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, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [9] In **8a** · Li₃ · 2Et₂O sind die H-Positionen wegen Fehlordnung nicht verfeinert.
- [10] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 324; U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5507; R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2847, zit. Lit.
- [11] Weitere Beispiele für die η²-σ-Koordination von Lithiumionen an (partielle) B=B-Doppelbindungen: A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 961, zit. Lit.; Lit. [4].
- [12] a) C. Dohmeyer, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1996**, 15, 4702; b) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2168.
- [13] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 317.
- [14] Zu Terminologie und Methoden in der Computerchemie siehe z.B.: J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1996**; *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**.
- [15] Siehe Zitat 19 in Lit [12a].
- [16] Das Auftreten verschiedener Signale für die Boratome und ihre Substituenten sowie für die borgeordneten C-Atome des Fünfrings und die an diese gebundenen Methylgruppen in den NMR-Spektren bei 25 °C läßt sich durch gehinderte Rotation der Bis(trimethylsilyl)-methylgruppe erklären, deren Barriere zu Δ*G*[‡] = 18.5 kcal mol^{–1} ermittelt wurde. Eine ähnlich große Rotationsbarriere (18.8 kcal mol^{–1}) wurde für 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)ethan bestimmt: S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2073.
- [17] a) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1760; b) M. Bühl, W. Thiel, H. Jiao, P. von R. Schleyer, M. Saunders, A. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6005. Eine IGLO-Analyse der individuellen Abschirmungsbeiträge in **8u** · Li₃ zeigt den Einfluß des Ringstroms auf die chemischen Verschiebungen der η²-gebundenen Lithiumionen.
- [18] Die Diskrepanz zwischen experimenteller (–0.1 ppm) und berechneter NMR-Verschiebung (3.2 ppm) des dritten Lithiumions in der Molekülebene können wir bisher nicht erklären.