

berechnen. Diese Untersuchungen sollen in Kürze an anderer Stelle veröffentlicht werden.

- [13] Kristallstrukturdaten von $4(\mathbf{1}_2 \cdot \text{I}^-) \cdot 4\text{Na}^+ \cdot 9\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$:^[9] Kristalle aus Aceton/Hexan/ H_2O ; $4(\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_6)_2 \cdot \text{I}^- \cdot 4\text{Na}^+ \cdot 9\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 6642.01$, trigonal, Raumgruppe $P3$ [Nr. 143], $a = 27.4212(1)$, $c = 12.7273(1)$ Å, $V = 8287.81(8)$ Å³, 100 K, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.33$ g cm⁻³, $\mu = 0.468$ mm⁻¹, Kristallabmessung $0.315 \times 0.30 \times 0.13$ mm, Nonius-KappaCCD-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Messbereich $1.05 < \theta < 32.59^\circ$, 51733 gemessene Reflexe, davon 36424 unabhängige und 31610 mit $I > 2\sigma(I)$, Programme SHELXS-97 und SHELXL-97; beide Programme sind von G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997; 1308 Parameter, $R1 = 0.057$, $wR2$ (alle Messwerte) = 0.157, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$, H-Atome an ungebundenen Wassermolekülen nicht berechnet, max./min. Restelektronendichte $1.307/-1.303$ e Å⁻³.
- [14] Die Gesamtstruktur von $4(\mathbf{1}_2 \cdot \text{I}^-) \cdot 4\text{Na}^+ \cdot 9\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ist ein Catemer. Hauptmotiv ist die $\mathbf{1}_2 \cdot \text{I}^-$ -Einheit. Davon gibt es zwei unabhängige in der Elementarzelle, und beide haben sehr ähnliche Konformationen. Um diese Einheiten sind die Natriumionen und Lösungsmittelmoleküle angeordnet. Während bei den Anionen nur eine Art der Koordination auftritt, gibt es bei den Natriumionen zwei. Der eine Na-Typ ist trigonal-bipyramidal pentakkoordiniert: Drei Koordinationsstellen sind von Carbonylgruppen benachbarter Cyclopeptide besetzt, eine vom Sauerstoffatom eines gebundenen Acetonmoleküls und eine von einem Wassermolekül. Der andere Na-Typ ist lediglich tetraedisch tetrakkoordiniert: Drei Koordinationsstellen sind von Carbonylgruppen benachbarter Cyclopeptide und eine von einem Wassermolekül besetzt. Darüber hinaus befinden sich zwei unabhängige nichtkoordinierte Acetonmoleküle und fünf unabhängige Wassermoleküle in der asymmetrischen Einheit.
- [15] Die Berechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Workstation mit dem Programm Cerius² (Molecular Simulations Inc.) und dem Dreiding-2.21-Kraftfeld durchgeführt: S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [16] B. Linton, A. D. Hamilton, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6027–6038; M. Berger, F. P. Schmidtchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9986–9993; ein anderer künstlicher Rezeptor, bei dem hydrophobe Effekte bei der Gastkomplexierung in Wasser eine wichtige Rolle spielen, wurde beschrieben in: T. Haino, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11253–11254; T. Haino, D. M. Rudkevich, A. Shivanyuk, K. Rissanen, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3797–3805.

Nichtorthogonale Dilithium-1,3-diborataallene mit planar-tetrakkoordinierten Kohlenstoffatomen**

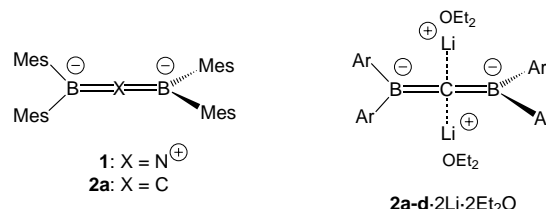
Yüksel Sahin, Michael Hartmann, Gertraud Geiseler, Dieter Schweikart, Christian Balzereit, Gernot Frenking, Werner Massa und Armin Berndt*

Starke Abweichungen von der für Allene charakteristischen Orthogonalität ($\theta = 90^\circ$) der Ebenen der Gerüst-Endatome und ihrer Nachbarn, im Folgenden kurz „Endebenen“ genannt, wurden bisher nur dann beobachtet, wenn das

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. Y. Sahin, Dr. M. Hartmann, G. Geiseler, Dr. D. Schweikart, Dr. C. Balzereit, Prof. Dr. G. Frenking, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität Marburg
35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-2828917
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

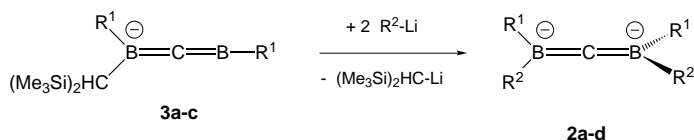
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Allengerüst Teil eines stark gespannten Sechsrings ist.^[1] Auch für das mit vier sterisch anspruchsvollen Arylgruppen substituierte Heteroallen des Ionenpaars $\mathbf{1} \cdot \text{Li} \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ (Schema 1) wurde eine nahezu orthogonale Anordnung der Endebenen ($\theta = 92^\circ$)^[2] gefunden. Wir stellen hier Kontaktionentripel des mit $\mathbf{1}$ isoelektronischen Dianions $\mathbf{2a}$ und verwandter Tetraaryl-1,3-diborataallene $\mathbf{2b-d}$ vor, deren Endebenen um bis zu 36° von der Orthogonalität abweichen. Die zentralen C-Atome in $\mathbf{2a-d} \cdot 2\text{Li} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ sind planar-tetrakkoordiniert.^[3–7]



Schema 1. Isoelektronische Heteroallene **1** und **2a** sowie Kontaktionentripel der 1,3-Diborataallene **2a-d** (Substituentenschlüssel siehe Schema 2).

Die 1,3-Diborataallene **2a-d** wurden analog zu **2e**^[8] aus den Anionen **3a-c** und zwei Äquivalenten Aryllithium hergestellt (Schema 2). Die NMR-Verschiebungen ihrer Gerüst-C-Atome (Tabelle 1) liegen im für Allene charakteristi-



Schema 2. Synthese der 1,3-Diborataallene **2a-d** aus den 1-Bora-3-borataallen **3a-c** und Lithiumarylen LiR². Substituentenschlüssel: **a**: R¹ = R² = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl, Mes); **b**: R¹ = R² = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Duryl, Dur); **c**: R¹ = R² = 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butylphenyl; **d**: R¹ = Dur, R² = 2,4,5-Trimethylphenyl; **e**: R¹ = Mes, R² = *tert*-Butyl.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR- und Strukturdaten von Kontaktionentripeln von **2a-e** (exp.) und **2f-h** (ber.).

	$\delta(^{13}\text{C})$ (CB ₂)	$\delta(^{11}\text{B})$	θ [°]	Li-C-Li [°]	B-C-B [°]	H ₃ C...CH ₃ ^[a] [pm]
2a ·2Li·2Et ₂ O	205	26	124.9	174.9	179.4	346 346
2b ·2Li·2Et ₂ O	206	28	119.0	176.2	177.2	334.1 337.2
2c ·2Li·2Et ₂ O	205	27	125.8	177.1	179.2	347.3 342.4
2d ·2Li·2Et ₂ O	215	27	96.7	174.5	176.3	373.7 ^[b] 383.5 ^[b]
2e ·2Li·2Et ₂ O	180	32	97	120.1	168.4	585.1 401.9 ^[c]
2f ·2Li·2Me ₂ O	–	–	95.5	177.5	180.0	–
2f ·2Li	–	–	114.4	179.8	180.0	–
2g ·2Li	–	–	133.9	180.0	180.0	381.3
2h ·2Li	–	–	89.7	150.4	180.0	–

[a] Abstand zwischen den *o*-Methyl-C-Atomen (siehe Abbildung 1, oben).

[b] Abstand H₃C...C_o-H zwischen den *o*-Methyl-C-Atomen und den *o*-C-Atomen (siehe Abbildung 1, unten). [c] Abstand zwischen Methyl-C-Atomen von *tert*-Butylgruppen an verschiedenen Boratomen.

schen Bereich. Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **2b**·2Li·2Et₂O und **2d**·2Li·2Et₂O im Kristall.^[9] In Tabelle 1 sind relevante experimentelle Strukturdaten von **2a–d** und auf dem B3LYP-Niveau^[10] berechnete von Tetraphenyl- und Tetra(*o*-methylphenyl)-1,3-diborataallen, **2f** und **2g**, sowie vom unsubstituierten 1,3-Diborataallen, **2h**, gegenübergestellt.

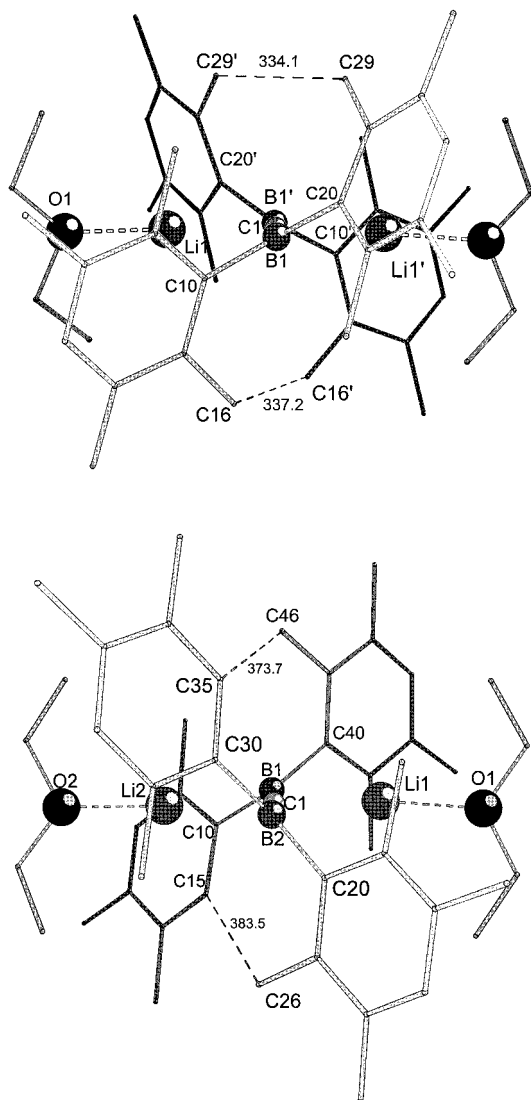


Abbildung 1. Strukturen von **2b**·2Li·2Et₂O (oben) und **2d**·2Li·2Et₂O (unten) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (ergänzend zu Tabelle 1). **2b**·2Li·2Et₂O: C1–B1 146.5(1), B1–C10 164.9(2), B1–C20 166.6(2), C1–Li1 206.1(2), B1–Li1 253.0(3), B1–Li1' 252.5(3), O–Li1 193.9(2), C10–Li1 248.1(3), C20–Li1 276.3(3); C1–B1–C10 119.3(1), C1–B1–C20 127.1(1), C10–B1–C20 113.4(1); **2d**·2Li·2Et₂O: C1–B1 145.8(7), C1–B2 146.8(7), B1–C10 162.0(8), B1–C40 162.9(7), B2–C20 162.9(7), B2–C30 161.7(6), C1–Li1 199.8(11), C1–Li2 205.2(11), B1–Li1 244.0(13), B1–Li2 243.8(10), B2–Li1 257.7(12), B2–Li2 253.6(14), O1–Li1 189.9(11), O2–Li2 190.3(10), C20–Li1 294(1), C40–Li1 256(2), C10–Li2 249(1), C30–Li2 275(1); C1–B1–C10 121.6(4), C1–B1–C40 122.8(4), C10–B1–C40 115.6(4), C1–B2–C20 124.6(4), C1–B2–C30 118.4(4), C20–B2–C30 117.0(4).

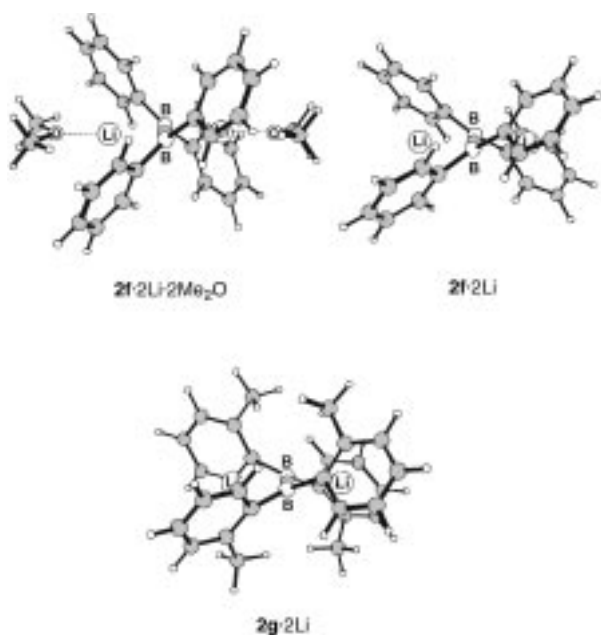
Die 1,3-Diborataallene **2a–d** bilden Kontaktionentripel mit je zwei Lithiumkationen, die zusätzlich durch ein Molekül Et₂O koordiniert sind. Die Gerüstatome B=C=B sind mit Winkeln von 176–179° nahezu linear angeordnet. Die End-

ebenen C_i–B1–C_i und C_i–B3–C_i in **2a–d**·2Li·2Et₂O bilden miteinander Winkel von $\theta = 125^\circ$, 119° , 126° bzw. 97° , weichen bei **2a–c**·2Li·2Et₂O also erheblich von der Orthogonalität ab. In allen vier Kontaktionentripeln **2a–d**·2Li·2Et₂O sind die zentralen C-Atome von zwei Boratomen und zwei Lithiumionen planar umgeben; mit Li–C–B-Winkeln nahe 90° zählen sie zu den seltenen Beispielen planar-tetrakoordinierter C-Atome, die – wie in Al₄C-Anionen^[11] – ähnlich große Winkel mit allen ihren Nachbarn bilden.

Die stark von der Orthogonalität abweichenden Heteroallene **2a–c** haben kurze nichtbindende Abstände (334–347 pm, siehe Tabelle 1) zwischen den *ortho*-Methyl-C-Atomen der Arylsubstituenten, die an verschiedene Boratome gebunden sind und verschiedene Lithiumionen koordinieren (**2b**: C29...C29' und C16...C16'). Diese Abstände sind erheblich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen, die 400 pm^[12] beträgt. Abbildung 1 lässt erkennen, dass diese Abstände noch kleiner würden, wenn der Winkel zwischen den Endebenen in Richtung auf 90° verkleinert würde. In **2d**·2Li·2Et₂O, dessen Endebenen um nur 7° von der Orthogonalität abweichen, fehlt diese sterische Hinderung weitgehend, weil zwei seiner Arylgruppen an einem *ortho*-C-Atom jeweils nur ein Wasserstoffatom tragen. Diese *ortho*-C-Atome haben zu *ortho*-Methyl-C-Atomen der Durylreste mit 374 und 384 pm deutlich längere Abstände als die genannten *ortho*-Methyl-C-Atome in **2a–c**·2Li·2Et₂O. Die sterische Hinderung ist danach für die starke Abweichung von der Orthogonalität in **2a–c**·2Li·2Et₂O von großer Bedeutung. Vier Arylsubstituenten mit je zwei *ortho*-Methylsubstituenten *allein* reichen als Ursache für derartige Verzerrungen aber nicht aus, wie der Winkel von $\theta = 92^\circ$ bei **1**^[12] zeigt. Offensichtlich spielen Wechselwirkungen zwischen den Arylringen und den Lithiumkationen, die im solvensgetrennten Ionenpaar **1**·Li·3Et₂O fehlen, bei **2a–c**·2Li·2Et₂O eine entscheidende Rolle.

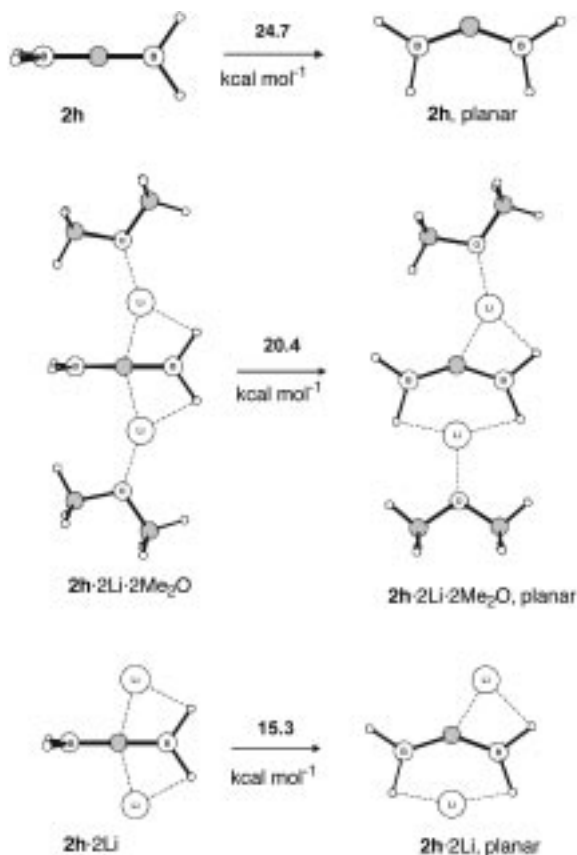
Dies wird bestätigt durch Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau für Kontaktionentripel von Tetraphenyl-1,3-diborataallen **2f** mit und ohne Ether-Liganden an den Lithiumkationen. Für **2f**·2Li·2Me₂O ergibt sich ein Torsionswinkel von 95.5° , für **2f**·2Li dagegen ein erheblich größerer von 114.4° (Schema 3). **2f**·2Li hat vier kurze Li...C_i-Abstände (250.0 ± 0.6 pm), **2f**·2Li·2Me₂O dagegen zwei signifikant längere (260.1 pm) und zwei sehr lange (271.3 pm). Diese Unterschiede lassen sich durch die bekannte^[13] Herabsetzung der Koordinationsfähigkeit von Lithiumkationen gegenüber π -Liganden durch Etherliganden erklären. Die starken Abweichungen von der Orthogonalität bei den Kontaktionentripeln *mit* koordinierten Ethermolekülen beruhen also auf sterischer Hinderung. **2f**·2Li *ohne* koordinierte Ethermoleküle weicht auch ohne sterische Hinderung signifikant von der Orthogonalität ab. Bei etherfreien Dilithium-tetraaryl-1,3-diborataallen *mit* sterischer Hinderung sind noch größere Abweichungen zu erwarten: Für **2g**·2Li (Schema 3) wird ein Torsionswinkel von 133.9° berechnet.

Die Rechnungen^[10] ergaben auch, dass 1,3-Diborataallene erheblich leichter zu verdrillen sind als die isoelektronischen Allene: Während die Planarisierung des unsubstituierten Allens nach unseren Rechnungen $43.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ erfordert,^[14] sind beim unsubstituierten 1,3-Diborataallen **2h** dafür nur



Schema 3. Berechnete Strukturen für Kontaktionentripel aus Tetraphenyl- sowie Tetra(*o*-methylphenyl)-1,3-diborataallen **2f** bzw. **2g** und zwei Lithiumionen ohne (oben rechts und unten) und mit Dimethylether-Liganden (oben links).

24.7 kcal mol⁻¹ aufzuwenden, bei den Kontaktionentripeln **2h**·2Li·2Me₂O und **2h**·2Li sogar nur 20.4 bzw. 15.3 kcal mol⁻¹ (Schema 4).^[15]



Schema 4. Energieaufwand für die Planarisierung des unsubstituierten 1,3-Diborataallens **2h** (oben) und seiner Kontaktionentripel mit zwei Lithiumionen ohne (unten) und mit (Mitte) Dimethylether-Liganden.

Die starken Abweichungen von der Orthogonalität in Dilithium-1,3-diborataallen **2a–c**·2Li·2Et₂O beruhen also zum einen auf der leichten Verdrillbarkeit des Grundgerüsts der 1,3-Diborataallene, zum anderen auf dem Zusammenspiel von koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Lithiumionen und den π -Elektronen der Arylsubstituenten sowie der sterischen Hinderung zwischen *ortho*-Methylsubstituenten.

Eingegangen am 22. Januar,
veränderte Fassung am 5. April 2001 [Z 16476]

- [1] T. Shimizu, F. Hojo, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3111. Zum Nachweis von Sechsring-Allenen als reaktive Zwischenstufen siehe: M. Christl, S. Groetsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1871, zit. Lit.
- [2] R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 446; IR-Charakterisierung von *t*Bu₂B=N=BrBu₂·Li·2TMEDA: H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 907.
- [3] In einem Diwolframkomplex des unsubstituierten Allens mit planar-tetrakoordiniertem zentralem C-Atom ist das Allen-Gerüst stark gewinkelt (141°), die Endebenen H-C-H stehen senkrecht zur C-C-C-Ebene, liegen aber nicht in einer Ebene: R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. Folting, P. D. Ellis, B. A. Huggins, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1523; S. T. Chacon, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *Organometallics* **1991**, *10*, 3722.
- [4] Im Kontaktionentripel **2e**·2Li·2Et₂O von 1,3-Dimesityl-1,3-di-*tert*-butyl-1,3-diborataallen **2e**^[8] ist das zentrale C-Atom dagegen verzerrt tetraedrisch umgeben.
- [5] Für Moleküle mit planar-tetrakoordinierten C-Atomen, die von zwei Lithiumkationen und C-Atomen umgeben sind, siehe Lit. [6], für solche mit Übergangsmetallen als Nachbarn siehe Lit. [7].
- [6] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353.
- [7] D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 812; G. Erker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 307; R. Choukroun, P. Cassoux, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 494.
- [8] M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1370.
- [9] Kristallstrukturbestimmungen: **2a**·2Li·2Et₂O: Wegen schlechter Kristallqualität und hochgradiger Fehlordnung der Ethermoleküle sind die bislang erhaltenen Resultate der Röntgenstrukturanalysen noch nicht befriedigend (*R*=0.12), sodass nur einige vorläufige geometrische Daten hier angegeben werden. **2b**·2Li·2Et₂O: Ein farbloser Kristall (0.60 × 0.45 × 0.25 mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit MoK α -Strahlung vermessen. C₄₉H₇₂B₂Li₂O₂, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *Z*=4, *a*=2179.8(1), *b*=935.03(4), *c*=2199.4(1) pm, β =97.750(7)°, *V*=4441.7·10⁻³⁰ m³, $\rho_{\text{ber.}}$ =1.090 Mg m⁻³. 16991 Reflexe bis θ =26°, 4324 unabhängige (*R*_{int}=0.031), 2972 davon mit *I*>2 σ (*I*). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle *F*²-Daten mit voller Matrix verfeinert. Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen reitend einbezogen. *wR*₂=0.1013 für alle Reflexe, *R*=0.0374 für die beobachteten. **2c**·2Li·2Et₂O·3Toluol: Ein gelblicher Kristall (0.55 × 0.30 × 0.12 mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit MoK α -Strahlung vermessen. C₇₈H₁₁₂B₂Li₂O₂, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, *Z*=4, *a*=1819.4(7), *b*=2645.7(4), *c*=1695.0(4) pm, β =117.4(4)°, *V*=7242·10⁻³⁰ m³, $\rho_{\text{ber.}}$ =1.025 Mg m⁻³. 40229 Reflexe bis θ =24.1°, 11144 unabhängige (*R*_{int}=0.114), 3365 mit *I*>2 σ (*I*). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle *F*²-Daten mit voller Matrix verfeinert. Die H-Atome wurden auf berechneten Lagen reitend einbezogen. *wR*₂=0.247 für alle Reflexe, *R*=0.0795 für die beobachteten. Die mäßige Qualität ist einerseits auf die geringere Streukraft des Kristalls, andererseits auf starke Fehlordnung der drei Toluolmoleküle zurückzuführen, die durch Verfeinerung von „Split-Lagen“ beschrieben wurde. **2d**·2Li·2Et₂O: Ein gelblicher Kristall (0.30 × 0.30 × 0.20 mm) wurde bei

193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen. $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{Li}_2\text{O}_2$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 4$, $a = 1585.6(1)$, $b = 1553.2(1)$, $c = 1829.6(1)$ pm, $V = 4505.3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.033 \text{ Mg m}^{-3}$, 24410 Reflexe bis $\theta = 24.15^\circ$, 7088 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.121$), 2893 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 wurden auf berechneten Lagen reitend einbezogen. $wR_2 = 0.1760$ für alle Reflexe, $R = 0.0605$ für die beobachteten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-156101 (**2b**·2Li·2Et₂O), -156102 (**2c**·2Li·2Et₂O) und -156103 (**2d**·2Li·2Et₂O) 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).

- [10] a) Alle Geometrien wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes optimiert. Zur Berechnung der Strukturen und Rotationsbarrieren der Boratallene **2h**, **2h**·2Li und **2h**·2Li·2Me₂O war es notwendig, diesen Basissatz um diffuse Funktionen an den Schweratomen auf 6-31 + G(d) zu erweitern. Alle Strukturen wurden vollständig durch die Berechnung ihrer harmonischen Schwingungsmodi als lokale Minima oder Übergangszustände erster Ordnung charakterisiert. b) 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**; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [11] X. Li, H.-F. Zhang, L.-S. Wang, G. D. Geske, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3630, zit. Lit.
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1973**.
- [13] Zum Einfluss von n-Liganden auf die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Lithiumkationen und π -Liganden siehe: D. Scheschekewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2936, zit. Lit.
- [14] H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16147. Die von den Autoren angegebene Rotationsbarriere des unsubstituierten Allens beträgt in Abhängigkeit vom verwendeten Rechenniveau 44.6 bzw. 45.5 kcal mol⁻¹.
- [15] Zur exakten quantenchemischen Erfassung des Diradikal-Singulett-Charakters dieser Spezies ist ein Mehrdeterminantenverfahren nötig. Die im Text angegebenen Rotationsbarrieren basieren jedoch auf Open-shell-B3LYP-Rechnungen, die gemäß Lit. [14] derartige Rotationsbarrieren hinreichend gut annähern.

Erste O–H–N-Wasserstoffbrücke mit zentriertem Proton, erhalten durch thermisch induzierte Protonenwanderung**

Thomas Steiner,* Irena Majerz* und Chick C. Wilson*

Sehr starke Wasserstoffbrücken spielen in der Strukturchemie und in der Biologie wichtige Rollen und werden deshalb intensiv untersucht.^[1] Während „normale“ und schwache Wasserstoffbrücken primär elektrostatische $\text{X}^\delta-\text{H}^\delta+\cdots\text{Y}^\delta$ -Wechselwirkungen sind,^[2,3] haben sehr starke Wasserstoffbrücken quasi-kovalenten Charakter.^[4] In einer solchen Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung bildet das Wasserstoffatom zwei partielle kovalente Bindungen mit ähnlicher Bindungsordnung: $\text{X}-\text{H}-\text{Y}$. Sehr starke Wasserstoffbrücken kommen stabil in Lösung und in Kristallen vor; es wurde aber auch vorgeschlagen, dass sie in Intermediaten von chemischen^[5] und enzymatischen Reaktionen^[6] auftreten (die letztere Hypothese wird allerdings sehr kontrovers diskutiert).^[7] Sehr starke homonucleare Wasserstoffbrücken, $\text{X}-\text{H}-\text{X}$, sind experimentell recht gut zugänglich, und zahlreiche Beispiele mit genau (oder näherungsweise) zentrischer Wasserstofflage sind aus Neutronendiffraktionsmessungen bekannt.^[8] Dagegen gibt es über sehr starke heteronucleare Brücken $\text{X}-\text{H}-\text{Y}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$) nur dürftige Strukturinformationen. Man kennt einige wenige Röntgenkristallstrukturen mit O–H–N-Brücken, bei denen das H-Atom zumindest ähnliche Abstände zu O und N hat,^[9,10] aber die experimentellen Genauigkeiten sind sehr unzureichend, und kein einziger Fall konnte mit Neutronenbeugung nachgewiesen werden.^[11] Es ist uns nun erstmals gelungen, eine exakt zentrierte O–H–N-Brücke herzustellen und durch Neutronenbeugung zu charakterisieren. Dazu haben wir den Effekt der thermisch induzierten Protonenwanderung genutzt, die wir mit temperaturabhängiger Flugzeit-Laue-Neutronenbeugung schrittweise verfolgen konnten.

Ein gutes Modellsystem für die Untersuchung von O–H–N-Brücken sind Addukte aus Pentachlorphenol (PCP) und Pyridinen.^[12,13] Die pK_a -Werte von PCP und Pyridin sind bereits recht ähnlich, und durch Substitutionen am Pyridinring kann die Differenz ΔpK_a ($=\text{pK}_a(\text{Py}) - \text{pK}_a(\text{PCP})$) auf einen Idealwert eingestellt werden.^[14] Für

[*] Dr. T. Steiner
Institut für Chemie – Kristallographie
Freie Universität Berlin
Takustraße 6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-56702
E-mail: steiner@chemie.fu-berlin.de

Dr. I. Majerz
Faculty of Chemistry
University of Wrocław
50-383 Wrocław (Polen)
Fax: (+48) 71-328-2348
E-mail: maj@wchuw.chem.uni.wroc.pl

Dr. C. C. Wilson
ISIS Facility, CLRC Rutherford Appleton Laboratory
Didcot, Oxon, OX11 0QX (Großbritannien)
Fax: (+44) 1235-445720
E-mail: c.c.wilson@rl.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (GR/L7102) unterstützt (C.C.W.).