

## Homoaromaten

DOI: 10.1002/ange.200602073

## Starke neutrale Homoaromaten\*\*

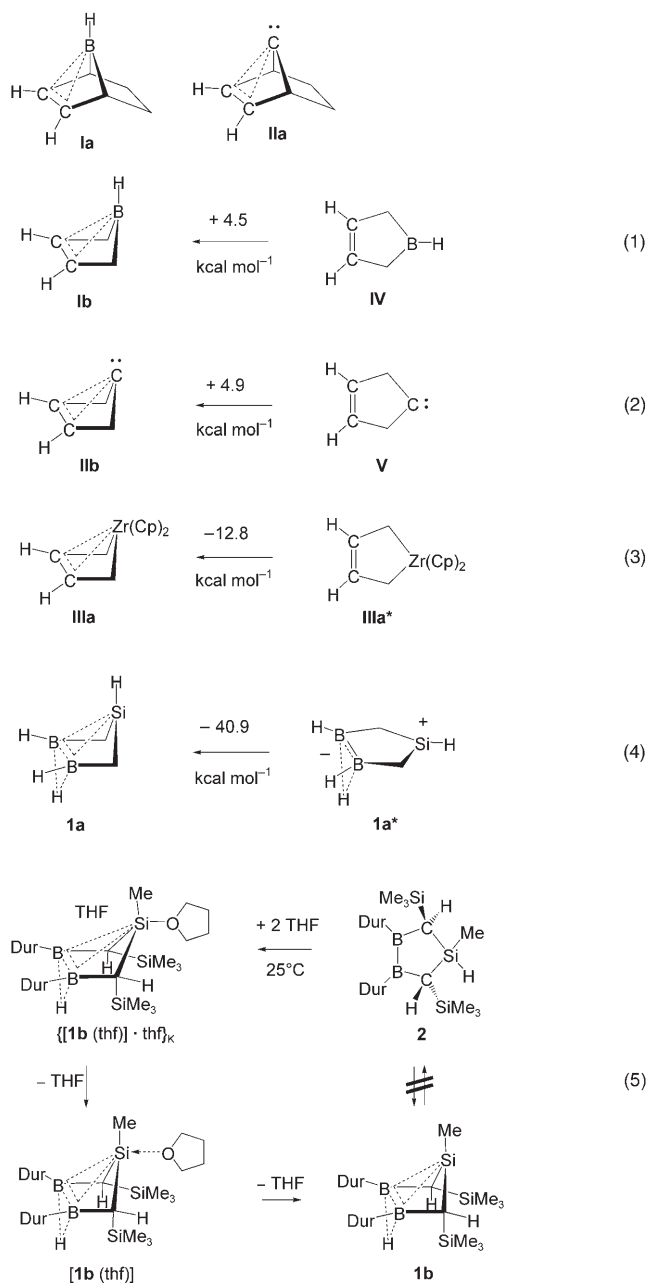
Carsten Präsang, Peter Amseis, David Scheschkewitz, Gertraud Geiseler, Werner Massa, Matthias Hofmann und Armin Berndt\*

Professor Thomas Carell gewidmet

Während geladene Homoaromaten bereits in großer Zahl beschrieben wurden,<sup>[1]</sup> sind neutrale eher Raritäten,<sup>[2a]</sup> die zudem nur geringe homoaromatische Stabilisierungsenergien aufweisen, also als „schwach“ einzustufen sind.<sup>[2–4]</sup> Die bisher „stärksten“ sind Bishomoaromaten: Derivate des Bishomoborirens **1a**,<sup>[2b]</sup> das Carbenanorbornen **11a**<sup>[2c]</sup> sowie das Metallacyclopenten **111a** [Cp = Cyclopentadienyl; Gl. (3)].<sup>[2d]</sup> **1a** und **11a**, für die Stabilisierungsenergien von 16.4<sup>[5]</sup> bzw. 13.8 kcal mol<sup>–1</sup><sup>[2e]</sup> berechnet wurden, verdanken diese Stärke ihren bicyclischen Gerüsten mit für die bishomoaromatischen Wechselwirkungen günstiger Geometrie. Die Prototypen **1b**<sup>[1c]</sup> und **11b**<sup>[2f]</sup> [Gl. (1)/(2)] sind energiereicher als die monocyclischen Isomere **IV**<sup>[1c]</sup> bzw. **V**<sup>[2f]</sup> ohne Zweielektronen-Dreizentren(2e,3c)-Bindungen. Derivate des monocyclischen 1-Boracyclopent-3-ens **IV** sind auch experimentell bekannt.<sup>[6]</sup>

Besonders große homoaromatische Stabilisierungsenergien treten dann auf, wenn die formale Bildung des klassischen Vergleichsmoleküls ohne cyclische Delokalisierung mit Ladungstrennung verbunden ist.<sup>[1b]</sup> Für den Bishomoaromaten **1a** [Gl. (4)], den Prototypen nichtklassischer 1-Sila-3,4-diboracyclopentane, hatten wir eine aromatische Stabilisierungsenergie von 40.9 kcal mol<sup>–1</sup> berechnet.<sup>[1b]</sup> Wir stellen hier nun die Synthese und Charakterisierung des Derivats **1b** [Gl. (5)] vor, des mit Abstand stärksten aller bisher bekannten neutralen Homoaromaten.

Aus einer konzentrierten THF-Lösung des intensiv gelben 1-Sila-3,4-diboracyclopentanderivats **2** (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl),<sup>[1b]</sup> das bei 135 °C unzersetzt schmilzt und in Lösungsmitteln wie CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol unter Ausschluss von Feuchtigkeit wochenlang unverändert bleibt,



fallen nach etwa zwei Tagen farblose Kristalle aus. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle<sup>[7]</sup> (Abbildung 1a) zeigt, dass ein THF-Addukt des nichtklassischen Isomers **1b** entstanden ist. Dieses enthält eine BHB-Brücke, deren H-Atom zuvor in **2** an das Ring-Si-Atom gebunden war. Im Umwandlungsprodukt ist an dieses Si-Zentrum das Sauerstoffatom eines THF-Moleküls koordiniert, ein weiteres THF-Molekül findet sich im Gitter von  $\{[\text{1b}(\text{thf})] \cdot \text{thf}\}_K$ , wobei der Index „K“ zum Ausdruck bringen soll, dass der Komplex im Kristall gemeint ist. Abbildung 1b zeigt die Struktur im Kristall von THF-freiem **1b**, das unter geeigneten Bedingungen aus  $\{[\text{1b}(\text{thf})] \cdot \text{thf}\}_K$  als Toluolsolvat zugänglich ist.<sup>[8]</sup> Ausgewählte Strukturdaten von **1b**<sup>1/2</sup> Toluol und  $\{[\text{1b}(\text{thf})] \cdot \text{thf}\}_K$  sind in Tabelle 1 den für das Modell **1c** [Gl. (9)] und dessen Komplex  $[\text{1c}(\text{thf})]$  berechneten<sup>[9]</sup> gegenübergestellt.

[\*] Dr. C. Präsang, Dr. P. Amseis, Dr. D. Scheschkewitz, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa, Prof. Dr. A. Berndt  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-8917  
E-Mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

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

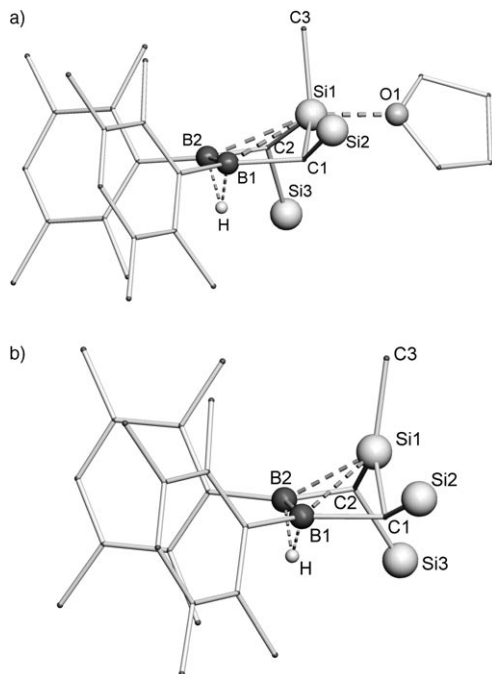
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. T. Carell danken wir für seine großzügige finanzielle Hilfe für C.P.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

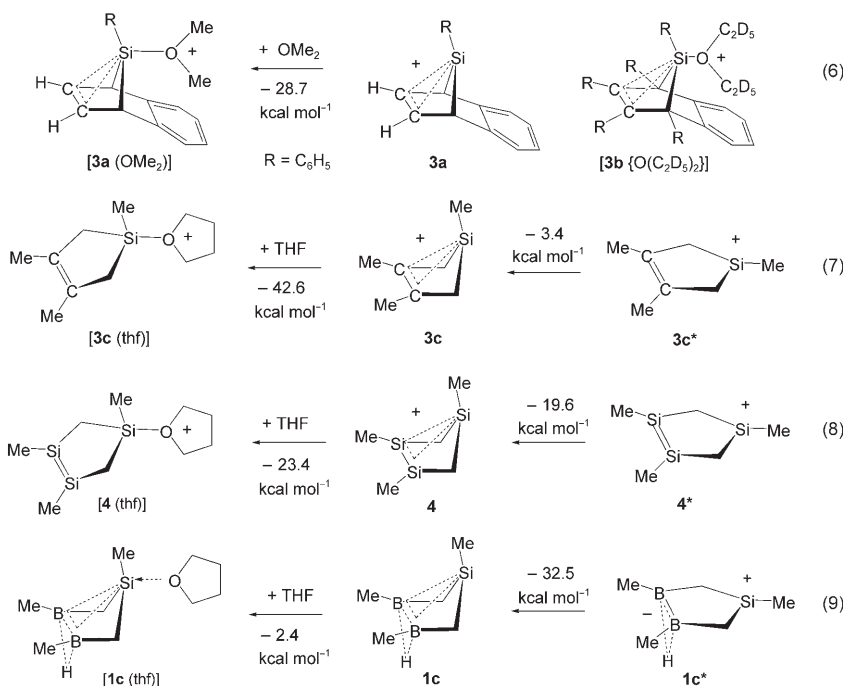
**Tabelle 1:** Ausgewählte Strukturdaten ([pm] und [°]) von **1b**· $\frac{1}{2}$  Toluol und  $\{[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}\}_K$  (exp.) sowie von **1c**,  $[\mathbf{1c}(\text{thf})]$  und von  $[\mathbf{1c}(\text{thf})]_R$  in einem Reaktionsfeld:  $\{[\mathbf{1c}(\text{thf})]\}_R$  (ber. B3 LYP/6-311 + G\*\*).<sup>[9]</sup>

	<b>1b</b> · $\frac{1}{2}$ Toluol	<b>1c</b>	$\{[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}\}_K$	$[\mathbf{1c}(\text{thf})]$	$\{[\mathbf{1c}(\text{thf})]\}_R$
B1...Si1	211.6(2)	210.8	242.2(4)	214.8	236.6
B2...Si1	211.0(2)	210.8	244.0(4)	214.8	236.6
B1-B2	177.0(2)	176.3	166.5(5)	172.6	166.9
Si1...O	—	—	189.5(2)	266.7	198.9
B1, C1, C2, B2/C1, Si1, C2 <sup>[a]</sup>	96.9(1)	94.6	128.9(2)	99.0	119.4

[a] Interplanarwinkel.



**Abbildung 1.** Strukturen von  $\{[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}\}_K$  (a) und **1b**· $\frac{1}{2}$  Toluol (b) im Kristall. Die Methylsubstituenten an Si2 und Si3 und die meisten H-Atome sowie die Solvatmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen.



Die für **1c** berechneten Si...B- und B...B-Abstände unterscheiden sich um weniger als 1 pm von den für **1b** experimentell ermittelten. Offensichtlich ist **1c** trotz der fehlenden Silylgruppen und der kleineren Substituenten an den Boratomen ein zuverlässiges Modell für **1b**. Dagegen ist das Addukt  $[\mathbf{1c}(\text{thf})]$  als Modell für die Struktur des Komplexes  $\{[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}\}_K$  im Kristall völlig ungeeignet: Der für  $[\mathbf{1c}(\text{thf})]$  berechnete Si...O-Abstand ist um 77 pm größer als der für  $\{[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}\}_K$  experimentell ermittelte, der B...Si-Abstand um 28 pm kleiner.

Diese Diskrepanz entspricht der für schwache Donor-Acceptor-Komplexe wie  $\text{HCN}\cdot\text{BF}_3$ <sup>[10]</sup> und  $\text{H}_2\text{C}=\text{SiR}_2\cdot\text{O}(\text{CD}_3)_2$ <sup>[11]</sup> beschrieben und kann, wie bei diesen, durch Anwendung eines Reaktionsfeldes, das die dipolare Umgebung im Kristall simuliert,<sup>[12,11]</sup> weitgehend beseitigt werden (siehe Daten von  $\{[\mathbf{1c}(\text{thf})]\}_R$  in Tabelle 1, der Index „R“ steht für „in einem Reaktionsfeld“). Der starke Einfluss der Kristallumgebung auf den Abstand der koordinierenden Zentren Si und O im Komplex  $\{[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}\}_K$  ist also ein Beweis dafür, dass der Bishomoaromat **1b** mit THF einen nur schwachen Komplex bildet. Rechnungen für das Modell  $[\mathbf{1c}(\text{thf})]$  ergeben eine Komplexbildungsenergie von 2.4 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Schwäche ihrer THF-Komplexe ist aber, wie anschließend gezeigt wird, die Konsequenz der Stärke der Bishomoaromaten des Typs **1**; damit wird diese Stärke erstmals experimentell untermauert.

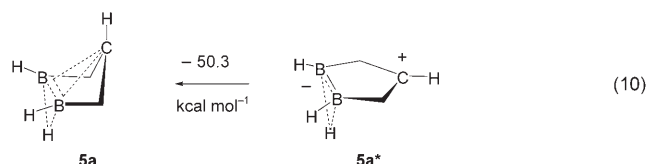
Schwache Bishomoaromaten des Typs **3** [Gl. (6)/(7)] bilden mit Ethern nämlich starke Komplexe. Das haben Müller et al. für Komplexe von **3a** und **3b** gezeigt.<sup>[14]</sup> Für  $[\mathbf{3a}(\text{OMe}_2)]$  wurde eine Komplexbildungsenergie von 28.7 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet und der Komplex  $[\mathbf{3b}\{\text{O}(\text{C}_2\text{D}_5)_2\}]$  NMR-spektroskopisch als Siloxonium-Ion charakterisiert.

Eigene Rechnungen für das mit Komplexen des Typs  $[\mathbf{1}(\text{thf})]$  besser vergleichbare  $[\mathbf{3c}(\text{thf})]$  ergaben eine Komplexbildungsenergie von 42.6 kcal mol<sup>-1</sup> und eine bishomoaromatische Stabilisierung für **3c** von nur 3.4 kcal mol<sup>-1</sup>. Die geringe Stabilisierung von **3c** relativ zum isoelektronischen **1c** beruht im Wesentlichen auf der fehlenden Ladungstrennung in **3c**<sup>\*</sup>, aber auch auf der unterschiedlichen Elektronegativität der Zentren der cyclischen Delokalisierung: Das isoelektronische **4** [Gl. (8)] mit Zentren gleicher Elektronegativität ist gegenüber **4**<sup>\*</sup> um 19.6 kcal mol<sup>-1</sup> stabilisiert.<sup>[1b]</sup>

Einen weiteren experimentellen Beleg für die Stärke von Bishomoaromaten des Typs **1** sehen wir in der kinetischen Stabilität von **1b**, das sich auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 135°C nicht in sein klassisches Isomer **2** umwandelt, obwohl dieses thermodynamisch stabiler ist.<sup>[13]</sup> Dies folgt aus der quantitativen Bildung von **2** aus **1b** bei 25°C innerhalb von Stunden in Lösung in Gegenwart von THF als Katalysator. Bei der unkatalysierten Isomerisierung von **1b** zu **2**, die wegen der großen Substituenten nur in-

tramolekular erfolgen kann, müsste die starke Bishomoaromatizität von **1b** geopfert werden: Rechnungen belegen, dass **1a\*** und **1c\*** die Übergangszustände der Umwandlung von **1a** bzw. **1c** in die zugehörigen klassischen Isomere des Typs **2** sind.

Ladungstrennung im Vergleichsmolekül ist also eine wesentliche Ursache für die Stärke der hier vorgestellten neutralen Homoaromaten. Noch stärkere neutrale Homoaromaten sind Moleküle des Typs **5**: Der Prototyp **5a** ist auf dem hier verwendeten Recheniveau<sup>[9]</sup> um 50.3 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer als **5a\*** [Gl. (10)].



Eingegangen am 24. Mai 2006

Online veröffentlicht am 22. September 2006

**Stichwörter:** Aromatizität · Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Heterocyklen · Silicium

- [1] a) R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185, zit. Lit.; b) D. Scheschke, M. Hofmann, A. Ghaffari, P. Amseis, C. Präsang, W. Mesbah, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 262; c) Y. Sahin, A. Ziegler, T. Happel, H. Meyer, M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Massa, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, W. Siebert, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 244; d) J. Schuppan, B. Herrschaft, T. Müller, *Organometallics* **2001**, *20*, 4584, zit. Lit.
- [2] a) P. K. Freeman, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1998, zit. Lit.; D. A. Hrovat, E. C. Brown, R. V. Williams, H. Quast, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2627, zit. Lit.; F. Stahl, P. von R. Schleyer, H. Jiao, H. F. Schaefer III, K. Chen, N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6599, zit. Lit.; b) P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979; P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880; C. Balzareit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2306; c) P. K. Freeman, J. K. Pugh, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6107, zit. Lit.; d) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, *22*, 4958, zit. Lit.; e) J. M. Schulman, R. L. Disch, P. von R. Schleyer, M. Bühl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897; f) S. Olivella, N. Lopez, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3951.
- [3] Als erste neutrale Homoaromaten wurden Homoborirene<sup>[4]</sup> experimentell charakterisiert. Für ihren Prototyp lässt sich die homoaromatische Stabilisierungsenergie über eine isodesmische Gleichung mit Boretan, Cyclobuten, Boracyclobuten und Cyclobutan zu 7.3 kcal mol<sup>-1</sup> berechnen.
- [4] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 369; C. Poes, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 275.
- [5] Auf dem für **IIa** verwendeten Niveau; mit MP2/6-31G\*/6-31G\* wurden 22.0 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet.<sup>[2c]</sup>
- [6] G. E. Herberich, H. W. Marx, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2135, zit. Lit.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen:  $[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}_K$ : Ein farbloses Plättchen (0.40 × 0.25 × 0.05 mm<sup>3</sup>) wurde auf einem Stoe-IPDS-Flächendetektorsystem bei -80 °C mit MoK $\alpha$ -Strahlung vermessen. C<sub>37</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, *M<sub>r</sub>* = 648.49, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *Z* = 2, *a* = 1068.6(1), *b* = 1105.5(1), *c* = 1808.8(2) pm,  $\alpha$  = 81.81(1),  $\beta$  = 85.58(1),  $\gamma$  = 69.56(1)°, *V* = 1981.0(3) × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.088 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 0.125 mm<sup>-1</sup>, insgesamt 19640 Reflexe bis  $\theta$  = 26.09°, 7231 unabhängige, 3425 > 4 $\sigma$ (*F*). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> mit voller Matrix, Nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsfaktoren. H-Atome an Bor, C1 und C2 frei verfeinert, die anderen auf berechneten Positionen mitgeführt mit auf das 1.2fache bzw. 1.5fache (CH<sub>3</sub>) von *U<sub>eq</sub>*(C) gesetztem *U*-Wert; *wR*<sub>2</sub> = 0.1298, *R* = 0.0539. **1b**· $\frac{1}{2}$  Toluol: Ein gelbliches quaderförmiges Kristallbruchstück (0.20 × 0.15 × 0.10 mm<sup>3</sup>) wurde auf einem IPDS-II-Flächendetektorsystem (Stoe) bei -80 °C mit MoK $\alpha$ -Strahlung vermessen. C<sub>32.5</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, *M<sub>r</sub>* = 550.65, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *Z* = 2, *a* = 981.8(1), *b* = 1076.1(1), *c* = 1796.0(2) pm,  $\alpha$  = 81.55(1),  $\beta$  = 83.77(1),  $\gamma$  = 66.81(1)°, *V* = 1722.6(3) × 10<sup>30</sup> m<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.062 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 0.157 mm<sup>-1</sup>. 29386 Reflexe bis  $\theta$  = 26.24°, 6907 unabhängige, 5002 > 4 $\sigma$ (*F*). Strukturlösung und -verfeinerung analog  $[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}_K$  auf *wR*<sub>2</sub> = 0.1044, *R* = 0.0394. Pro **1b**-Molekül findet man ein halbes über ein Symmetriezentrum fehlgeordnetes Toluolmolekül im Kristall. CCDC-608193 ( $[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}_K$ ) und CCDC-608194 (**1b**· $\frac{1}{2}$  Toluol) 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.
- [8] Dazu digeriert man  $[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}_K$  ca. 30 Minuten lang bei -100 °C in Diethylether und saugt die überstehende Lösung mit einer Kanüle ab. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man in ca. 60 % Ausbeute ein Produkt, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse nur noch ein THF pro Molekül enthält. Da dieser Komplex  $[\mathbf{1b}(\text{thf})]$  in Toluol erheblich langsamer zu **2** zurückisomerisiert als Lösungen von  $[\mathbf{1b}(\text{thf})]\cdot\text{thf}$ , eröffnet sich die Möglichkeit, THF-freies **1b** zu gewinnen, das nicht durch gut kristallisierendes **2** verunreinigt ist. Dazu zieht man aus einer Lösung von  $[\mathbf{1b}(\text{thf})]$  in Toluol im Vakuum innerhalb einer Stunde alle flüchtigen Bestandteile ab und kristallisiert den Rückstand aus heißem Toluol. Ausgewählte physikalische Daten von **1b**: siehe Hintergrundinformationen.
- [9] Alle Strukturen wurden auf dem B3LYP/6-311 + G\*\*/-Niveau optimiert und relative Energien auf dem Niveau B3LYP/6-311 + G\*\*/B3LYP/6-311 + G\*\* + ZPE(B3LYP/6-311 + G\*\*) mit Gaussian 03 ermittelt: Gaussian 03 (Revision B.03): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen. Die Rechnungen mit selbstkonsistentem Reaktionsfeld beruhen auf der Polarizable-Continuum-Model(PCM)-Methode mit Parametern für Wasser und Universal-Force-Field(UFF)-Atomradien.
- [10] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622; S. W. Reeve, W. A. Burns, F. J. Lovas, R. D. Suenram, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10630. Verwandte BF<sub>3</sub>-Komplexe von Halogenacetonitrilen: J. A. Phillips, J. A. Halfen, J. P. Wrass, C. C. Knutson, C. J. Cramer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 722.
- [11] N. Auner, J. Grobe, T. Müller, H. W. Rathmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 3476, zit. Lit.
- [12] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7429; V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741, zit. Lit.
- [13] Der Bishomoaromat **1c** ist auf dem hier verwendeten Recheniveau<sup>[9]</sup> um 6.6 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als sein klassisches Isomer.