

pm) lassen sich von den beiden „axialen“ (229(1) pm) gut unterscheiden, so daß man die Koordinationsfigur um das Lithiumatom auch als quadratisch-planar mit zusätzlicher axialer Wechselwirkung beschreiben kann. Wir führen die beobachtete Verzerrung um das Lithiumatom im Anion von **1** nicht auf elektronische, sondern auf sterische Effekte zurück: Einerseits streben Lithium-Ionen normalerweise tetraedrische Koordination an (mit einem Li-O-Erwartungswert von 190–195 pm)<sup>[8]</sup> und andererseits ist der Abstand der Sauerstoffatome untereinander durch die spezielle Anordnung in den Tris(furyl)stannat-Ionen vorgegeben. Der einzige mögliche Ausweg hieraus scheint der in der Struktur gefundene Kompromiß zu sein.

### Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 1.26 g (6.6 mmol)  $\text{SnCl}_3$  in 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-50^\circ\text{C}$  rasch mit einer Lösung von 20 mmol Furyllithium [5] in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 8 h gerührt und von  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile verbleiben blaßgelbe Kristalle, die aus 30 mL Dioxan umkristallisiert werden; 1 bildet farblose Plättchen. Ausbeute: 1.76 g (45%).

Eingegangen am 16. Mai 1988 [Z 2762]

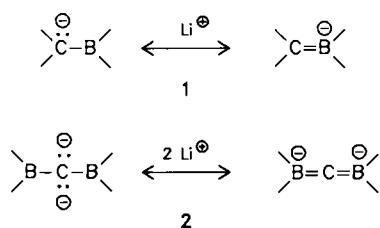
- [1] M. Pereyre, J. P. Quintard, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2401.
- [2] A. S. Alnajjar, G. F. Smith, H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1271.
- [3] M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm: *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London 1987.
- [4] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1071.
- [5] V. Ramanathan, R. Levine, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1216.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53159, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.
- [8] P. Hubberstey, *Coord. Chem. Rev.* 66 (1985) 1.

### Ein monomeres Diboryldilithiomethan mit 1,3-Diborataallen-Struktur\*\*

Von Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Ralf Hunold, Werner Massa und Armin Berndt\*

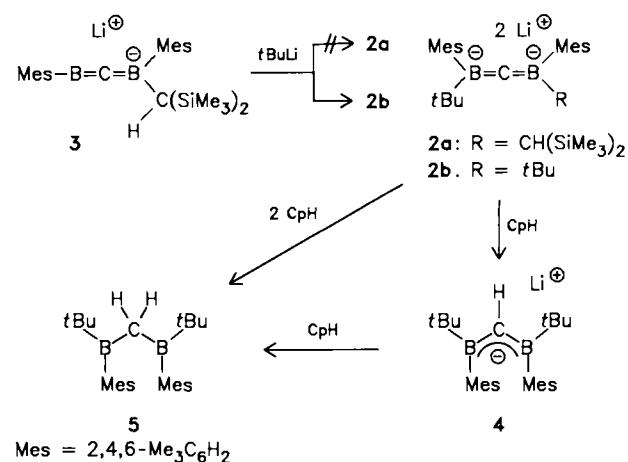
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Boryllithioalkane<sup>[1]</sup> sind borstabilisierte<sup>[2]</sup> Carbanionen mit Borataalken-Struktur **1**<sup>[3]</sup>. Mit **2b** stellen wir das erste Diboryldilithiomethan mit Daten vor, die seine 1,3-Diborataallen-Struktur **2**<sup>[4]</sup> belegen.



Beim Versuch, durch Addition von *tert*-Butyllithium an **3**<sup>[5]</sup> das 1,3-Diborataallen **2a** herzustellen, erhielten wir das 1,3-Diborataallen **2b**, das eine zweite *tert*-Butylgruppe

anstelle der  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe des Edukts enthält. Das Dilithiumsalz **2b** kristallisiert mit zwei Ethermolekülen aus der Pentan-Lösung des komplexen Reaktionsgemisches in Form gelber Quader aus (Ausbeute: 50%).



**2b** läßt sich mit einem Äquivalent Cyclopentadien ( $\text{CpH}$ ) in die monoprotonierte Form **4** umwandeln, die sich mit einem weiteren Äquivalent  $\text{CpH}$  zu **5** protonieren läßt, das auch aus **2b** und  $\text{CpH}$  im Überschuß zugänglich ist. **2b** reagiert also wie ein Dilithiomethan.

Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten von **2b**, **4** und **5**. Spektren in  $[\text{D}_6]\text{THF}$  (**2b**, **4**) und  $\text{CDCl}_3$  (**5**).

**2b**: gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 148^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 50%.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.80$  (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.07, 2.21 (je s, je 6 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.63 (s, 4 H, *m*-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.2$  (2 C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 25.1, 26.1 (je 2 C, *o*- $\text{CH}_3$ ), 34.5 (6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 127.9, 128.0 (je 2 C, *m*-C), 134.2 (2 C, *p*-C), 140.8, 142.6 (je 2 C, *o*-C), 149.2 (br., 2 C, *i*-C), 180.2 (br., 1 C,  $\text{C}\text{B}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 32$  ( $\nu_{1/2} = 595$  Hz)

**4**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.75$  (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.88 (s, 18 H, *o*- und *p*- $\text{CH}_3$ ), 4.56 (s, 1 H,  $\text{CHB}_2$ ), 5.92 (s, 4 H, *m*-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.6$  (q, 2 C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 25.0 (q, 4 C, *o*- $\text{CH}_3$ ), 33.0 (q, 6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 99.7 (d, 1 C,  $\text{CHB}_2$ ),  $^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}} = 107.3$  Hz, 125.0 (d, 4 C, *m*-C), 129.5 (s, 2 C, *p*-C), 136.2 (s, 4 C, *o*-C), 154.4 (s, 2 C, *i*-C);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 61$  ( $\nu_{1/2} = 1071$  Hz)

**5**: farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 57^\circ\text{C}$ , Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.09$  (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.84 (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.54 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{B}_2$ ), 6.65 (s, 4 H, *m*-H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.1$  (q, 2 C, *p*- $\text{CH}_3$ ), 22.6 (q, 4 C, *o*- $\text{CH}_3$ ), 28.6 (q, 6 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.6 (br. s, 2 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.6 (br. t, 1 C,  $\text{CH}_2\text{B}_2$ ),  $^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}} = 99.3$  Hz, 127.1 (d, 4 C, *m*-C), 134.8 (s, 4 C, *o*-C), 135.6 (s, 2 C, *p*-C), 144.0 (br. s, 2 C, *i*-C);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 88$  ( $\nu_{1/2} = 952$  Hz)

Die Strukturen **2b**, **4** und **5** ergeben sich aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1); die Struktur von **2b** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse untermauert. Das an zwei Boratome gebundene C-Atom von **2b** ist mit  $\delta(^{13}\text{C}) = 180$  gegenüber den entsprechenden in **3** (127) und **4** (100) stark entschirmt; die Boratome sind mit  $\delta(^{11}\text{B}) = 32$  (3: 41 und 54, 4: 61) deutlich abgeschirmt. Abschirmung der Enden und Entschirzung des Zentrums sind charakteristische Eigenschaften von Allenen<sup>[6]</sup>. In Tetra-*tert*-butylallen beträgt die Verschiebung des zentralen C-Atoms  $\delta = 199.2$ <sup>[7]</sup>. Die (lineare) Chiralität von **2b** gibt sich in unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der diastereotopen *ortho*- und *meta*-C-Atome und *ortho*-Methylgruppen in den  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu erkennen.

Aus der Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> von **2b** (Abb. 1) geht eine leicht deformierte 1,3-Diborataallen-Struktur mit  $C_2$ -Achse durch das zentrale C-Atom C1 hervor. Der B-C1-B'-Bindungswinkel beträgt  $168^\circ$ , wobei die Boratome vom Schwerpunkt der Lithium-Ionen weggewinkelt sind. Die

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, M. Pilz, J. Allwohn, Dr. R. Hunold  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

Ebenen B, C11, C21 und B', C11', C21' bilden miteinander einen Winkel von  $83^\circ$ . Der Mesylring ist gegenüber der Ebene C1, B, C21 um  $88^\circ$  verdrillt. Der B-C1-Abstand ist mit 145 pm kürzer als der entsprechende Abstand in 3 (149 pm) mit nur partieller BC-Doppelbindung<sup>[5]</sup> und ähnlich lang wie der in 1 (144 pm)<sup>[3]</sup>. Die mit je einem Ethermolekül koordinierten Lithium-Ionen haben kurze Abstände zu C1 (204 pm, in 3: 209 pm) und jeweils einem Boratom (239 pm, in 3: 249 pm). Der Abstand zum ande-

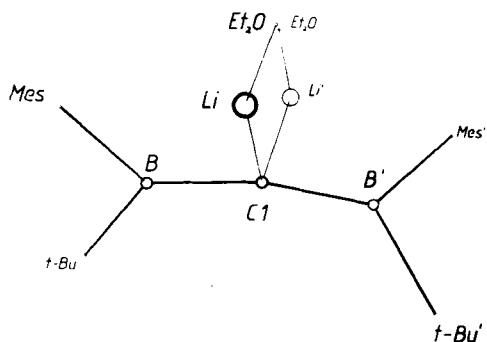
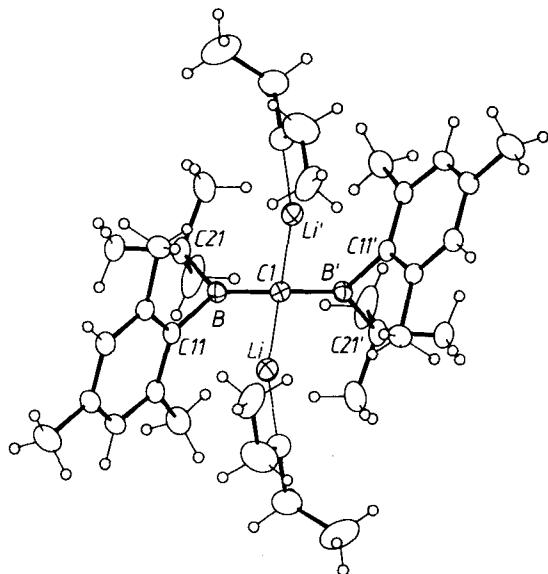


Abb. 1. Oben: ORTEP der Struktur von **2b** · 2Et<sub>2</sub>O im Kristall, Projektion in Richtung der C<sub>2</sub>-Achse. Die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Unten: Geometrie des C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>-Gerüstes, Projektion etwa senkrecht zur C<sub>2</sub>-Achse. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-B 145.0(5), C1-Li 204.0(8), Li-B 239.0(8), Li-B' 272.3(9), Li-C11 233.5(8), B-C11 164.5(6), B-C21 166.0(6); B-C1-B' 168.4(4), Li-C1-Li' 120.1(3), B-C1-Li 84.6(2), B-C1-Li' 101.2(2), C1-B-C11 124.2(3), C1-B-C21 123.1(3), C11-B-C21 112.7(3).

ren Boratom ist mit 272 pm deutlich länger, der zum *ipso*-C-Atom der Mesylgruppe (C11) entspricht mit 234 pm etwa dem in 3 (235 pm). Die größere negative Ladung im Dianion **2b** gegenüber dem Monoanion 3 bedingt über stärkere Anziehung der Lithium-Ionen die kürzeren Abstände. Die Tendenz der Lithium-Ionen zur Koordination mit den *ipso*-C-Atomen der Mesylgruppen – C1, B, C11, Li liegen praktisch in einer Ebene – dürfte zum Li-C1-Li'-Winkel von  $120^\circ$  und zur Abweichung von der Orthogonalität der Ebenen Li, C1, Li' und B, C1, B' führen, die in den Winkeln B-C1-Li ( $84.6^\circ$ ) und B-C1-Li' ( $101.2^\circ$ ) erkennbar ist. Die Planarität der Mesylringe wird durch die Koordination nicht beeinflusst.

Bisher charakterisierte Dilithiomethan-Derivate sind aggreziert<sup>[9]</sup>; **2b** ist das erste Derivat mit monomerer Struktur.

Eingegangen am 13. Mai 1988 [Z 2757]

- [1] J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 297; A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 623, zit. Lit.
- [2] A. Pross, D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, L. Radom, W. J. Hehre, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1693.
- [3] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541.
- [4] Zu **2** isoelektronische Diborylamide wurden kürzlich von Nöth et al. und Power et al. beschrieben: H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* 120 (1987) 907; R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 446.
- [5] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 961.
- [6] W. Runge, J. Firl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 913, zit. Lit.
- [7] R. Bolze, H. Eierdanz, K. Schlüter, W. Massa, W. Grahn, A. Berndt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 924.
- [8] **2b** · 2Et<sub>2</sub>O: Röntgenstrukturanalyse: C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Raumgruppe P<sub>21</sub>, Z = 4, a = 1441.4(3), b = 1467.3(3), c = 1687.6(2) pm; 1934 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung bei  $-90^\circ\text{C}$  vermessen; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ ), H-Atome wurden auf berechneten Lagen „reitend“ mit einberechnet und gruppenweise mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle anderen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. 190 Parameter,  $R = 0.0730$ ,  $wR = 0.0658$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). Die mäßigen Zuverlässigkeitssfaktoren dürften auf die stark schwingenden oder etwas fehlgeordneten Ethermoleküle und Methylgruppen zurückzuführen sein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53158, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 978, zit. Lit.

## Metallfreie Carbanionensalze als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Acryl- und Methacrylsäureestern\*\*

Von Manfred T. Reetz\*, Thomas Knauf, Ulrich Minet und Carsten Bingel

Die Polymerisation von Acrylsäurealkylestern bei Raumtemperatur unter quantitativer Bildung von lebenden Polyacrylaten mit enger Molmassenverteilung ist erst in jüngster Zeit möglich geworden<sup>[1]</sup>. Dabei werden Alkylthiosilane als Initiatoren mit Acrylsäureestern in Gegenwart von katalytischen Mengen ZnI<sub>2</sub> in einer Gruppentransfer-Polymerisation<sup>[2]</sup> zur Reaktion gebracht, und es entstehen Polymere mit  $M_w/M_n$ -Werten (Verhältnis von Massenmittelwert zu Zahlenmittelwert der Molmasse) von < 1.3. Ein zweites, prinzipiell anderes Verfahren verwendet Tetrabutylammoniumthiolate Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>RS<sup>−</sup> als Initiatoren<sup>[3]</sup>. Diese metallfreie anionische Polymerisation benötigt keine Katalysatoren, hat jedoch den Nachteil, daß die Initiatoren hoch nucleophil und daher relativ instabil sind und daß nur Oligomere mit Molmassen von weniger als ca. 2000 erhalten werden können<sup>[4]</sup>. Im folgenden berichten wir über die Lösung beider Probleme.

Die Initiatoren in diesem neuen Verfahren sind die resonanzstabilisierten, metallfreien Ammoniummethanide<sup>[5]</sup> **2**, **5** und **8**, die entweder durch Deprotonierung der entsprechenden C-H-aciden Vorstufen **1**, **4** bzw. **7** mit

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. T. Knauf, Dipl.-Chem. U. Minet, C. Bingel  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG gefördert.