

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)^[8] und andererseits ist der Abstand der Sauerstoffatome untereinander durch die spezielle Anordnung in den Tris(furyl)stannat-Ionen vorgegeben. Der einzig mögliche Ausweg hieraus scheint der in der Struktur gefundene Kompromiß zu sein.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 1.26 g (6.6 mmol) SnCl₄ in 40 mL Et₂O wird bei –50°C rasch mit einer Lösung von 20 mmol Furryllithium [5] in 50 mL Et₂O versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 8 h gerührt und von LiCl abfiltriert. Nach Abdampfen 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]

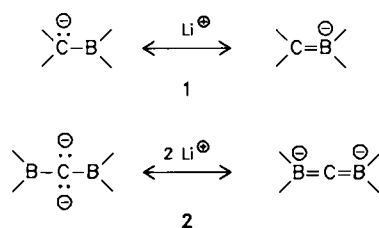
- [1] M. Pereyre, J. P. Quintard, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2401.
 [2] A. S. Alnajjar, G. F. Smith, H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1271.
 [3] M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm: *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London 1987.
 [4] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 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*

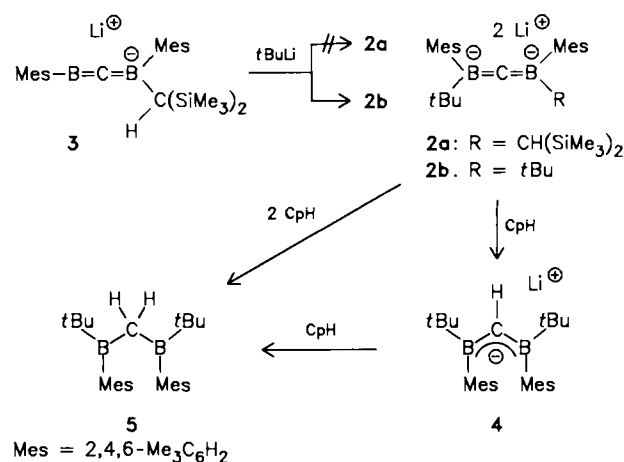
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

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



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

anstelle der CH(SiMe₃)₂-Gruppe des Edukts enthält. Das Dilithiumsalz **2b** kristallisiert mit zwei Ethermolekülen aus der Pentan-Lösung des komplexen Reaktionsgemischs in Form gelber Quader aus (Ausbeute: 50%).



2b läßt sich mit einem Äquivalent Cyclopentadien (CpH) in die monoprotonierte Form **4** umwandeln, die sich mit einem weiteren Äquivalent CpH zu **5** protonieren läßt, das auch aus **2b** und 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 [D₈]THF (**2b**, **4**) und CDCl₃ (**5**).

2b : gelbe Kristalle, Fp = 148°C (Zers.), Ausbeute 50%. ¹ H-NMR: δ = 0.80 (s, 18 H, C(CH ₃) ₃), 2.07, 2.21 (je s, je 6 H, <i>o</i> -CH ₃), 2.50 (s, 6 H, <i>p</i> -CH ₃), 6.63 (s, 4 H, <i>m</i> -H); ¹³ C-NMR (–40°C): δ = 21.2 (2 C, <i>p</i> -CH ₃), 25.1, 26.1 (je 2 C, <i>o</i> -CH ₃), 34.5 (6 C, C(CH ₃) ₃), 127.9, 128.0 (je 2 C, <i>m</i> -C), 134.2 (2 C, <i>p</i> -C), 140.8, 142.6 (je 2 C, <i>o</i> -C), 149.2 (br., 2 C, <i>i</i> -C), 180.2 (br., 1 C, CB ₂); ¹¹ B-NMR: δ = 32 (ν _{1,2} = 595 Hz)
4 : ¹ H-NMR: δ = 0.75 (s, 18 H, C(CH ₃) ₃), 1.88 (s, 18 H, <i>o</i> - und <i>p</i> -CH ₃), 4.56 (s, 1 H, CHB ₂), 5.92 (s, 4 H, <i>m</i> -H); ¹³ C-NMR (–40°C): δ = 21.6 (q, 2 C, <i>p</i> -CH ₃), 25.0 (q, 4 C, <i>o</i> -CH ₃), 33.0 (q, 6 C, C(CH ₃) ₃), 99.7 (d, 1 C, CHB ₂), ¹ J _{C-H} = 107.3 Hz), 125.0 (d, 4 C, <i>m</i> -C), 129.5 (s, 2 C, <i>p</i> -C), 136.2 (s, 4 C, <i>o</i> -C), 154.4 (s, 2 C, <i>i</i> -C); ¹¹ B-NMR: δ = 61 (ν _{1,2} = 1071 Hz)
5 : farblose Kristalle, Fp = 57°C, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. ¹ H-NMR: δ = 1.09 (s, 18 H, C(CH ₃) ₃), 1.84 (s, 12 H, <i>o</i> -CH ₃), 2.31 (s, 6 H, <i>p</i> -CH ₃), 2.54 (s, 2 H, CH ₂ B ₂), 6.65 (s, 4 H, <i>m</i> -H); ¹³ C-NMR: δ = 21.1 (q, 2 C, <i>p</i> -CH ₃), 22.6 (q, 4 C, <i>o</i> -CH ₃), 28.6 (q, 6 C, C(CH ₃) ₃), 29.6 (br. s, 2 C, C(CH ₃) ₃), 36.6 (br. t, 1 C, CH ₂ B ₂), ¹ J _{C-H} = 99.3 Hz), 127.1 (d, 4 C, <i>m</i> -C), 134.8 (s, 4 C, <i>o</i> -C), 135.6 (s, 2 C, <i>p</i> -C), 144.0 (br. s, 2 C, <i>i</i> -C); ¹¹ B-NMR: δ = 88 (ν _{1,2} = 952 Hz)

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

Aus der Röntgenstrukturanalyse^[8] von **2b** (Abb. 1) geht eine leicht deformierte 1,3-Diborataallen-Struktur mit C₂-Achse durch das zentrale C-Atom C1 hervor. Der B-C1-B'-Bindungswinkel beträgt 168°, 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° . Der Mesitylring ist gegenüber der Ebene C1, B, C21 um 88° verdreht. Der B-C1-Abstand ist mit 145 pm kürzer als der entsprechende Abstand in **3** (149 pm) mit nur partieller BC-Doppelbindung^[5] und ähnlich lang wie der in **1** (144 pm)^[3]. 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-

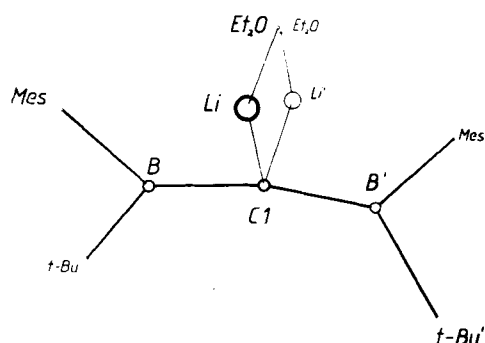
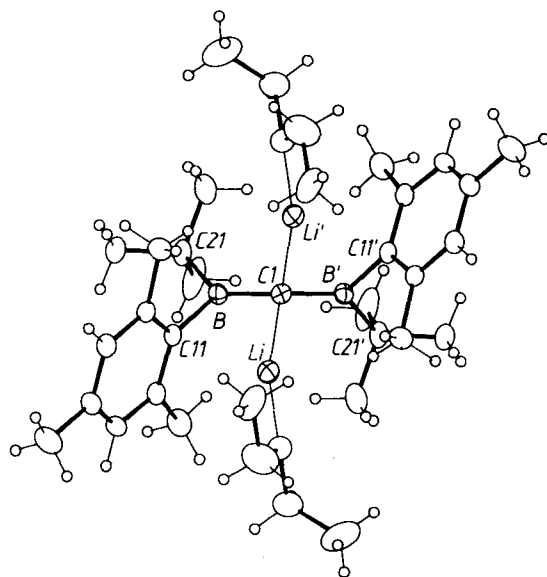


Abb. 1. Oben: ORTEP der Struktur von **2b** · 2 Et₂O im Kristall, Projektion in Richtung der C₂-Achse. Die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Unten: Geometrie des C₂Li₂-Gerüsts, Projektion etwa senkrecht zur C₂-Achse. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-B 145.0(5), 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 Mesitylgruppe (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 Mesitylgruppen – C1, B, C11, Li liegen praktisch in einer Ebene – dürfte zum Li,C1,Li'-Winkel von 120° 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°) und B-C1-Li' (101.2°) erkennbar ist. Die Planarität der Mesitylringe wird durch die Koordination nicht beeinflusst.

Bisher charakterisierte Dilithiomethan-Derivate sind aggregiert^[9]; **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. Grah, A. Berndt, *Angew. Chem.* **94** (1982) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 924.
- [8] **2b** · 2 Et₂O: Röntgenstrukturanalyse: C₃₅H₆₀B₂Li₂O₂, Raumgruppe *Pbcn*, Z = 4, a = 1441.4(3), b = 1467.3(3), c = 1687.6(2) pm; 1934 unabhängige Reflexe mit F₀ > 3σ(F₀) auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit CuKα-Strahlung bei -90°C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 3.7 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/σ²(F₀)). Die mäßigen Zuverlässigkeitsfaktoren 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^[1]. Dabei werden Alkylthiosilane als Initiatoren mit Acrylsäureestern in Gegenwart von katalytischen Mengen ZnI₂ in einer Gruppen-transfer-Polymerisation^[2] 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 Tetrabutylammoniumthiolat Bu₄N⁺RS⁻ als Initiatoren^[3]. 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^[4]. Im folgenden berichten wir über die Lösung beider Probleme.

Die Initiatoren in diesem neuen Verfahren sind die resonanzstabilisierten, metallfreien Ammoniummethanide^[5] **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.