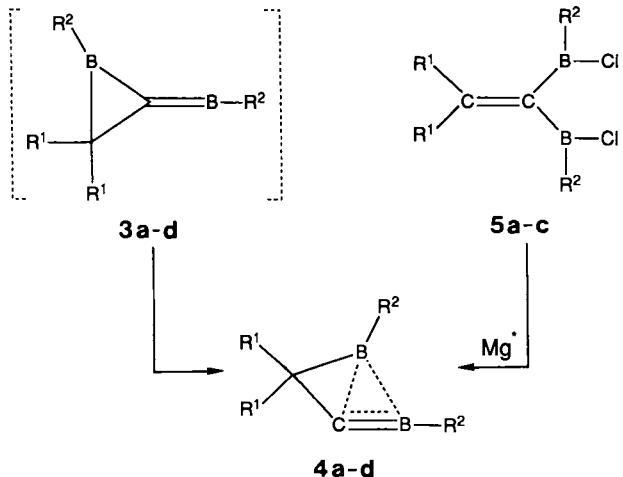


trolle) gerührt. Dann wird mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung neutralisiert, eingetrocknet, mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und über Silicagel mit Hexan/Essigester oder Essigester/Methanol (**5b**, **5b**) chromatographiert. Durch Verwendung einiger Tropfen methanolischer Natriummethanolatlösung anstelle von Kaliumcarbonat lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Silylgruppe erheblich steigern.

Eingegangen am 4. Dezember 1989 [Z 3671]

- [1] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6190; T. Greene: *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1981, S. 47.
- [2] a) G. H. Dodd, B. T. Golding, P. V. Iouannou, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 2273; S. S. Jones, C. B. Reese, *ibid.* **1979**, 2762; K. K. Ogilvie, S. L. Beaucage, A. L. Schifman, N. Y. Theriault, K. L. Sadana, *Can. J. Chem.* **69** (1981) 203; b) W. Köhler, W. Pfleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1855.
- [3] U. Peters, W. Bankova, P. Welzel, *Tetrahedron* **43** (1987) 3803.
- [4] J. Jurczak, S. Pikul, K. Ankner, *Pol. J. Chem.* **61** (1987) 767.
- [5] Über Synthese, Eigenschaften und präparative Verwendung der Verbindungen **2**–**9** und **10** werden wir gesondert berichten.



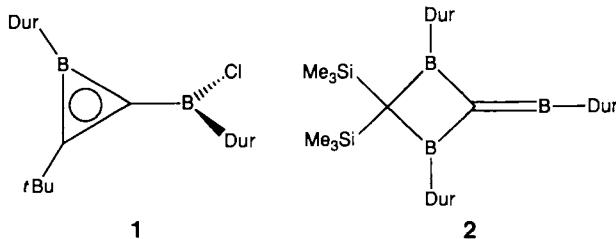
Schema 1. a: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = t\text{Bu}$; b: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Dur}$ (=2,3,5,6-Tetramethylphenyl); c: $\text{R}^1 = \text{GeMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Dur}$; d: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$.

Struktur eines nichtklassisch verbrückten Methylenborans im Kristall **

Von Christine Wieczorek, Jürgen Allwohn,
Günter Schmidt-Lukasch, Ralf Hunold, Werner Massa
und Armin Berndt *

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Dreiringe mit Bor als Ringglied sind effektive σ -Komponenten für starke σ - π -Wechselwirkungen. Die geometrischen Konsequenzen derartiger Wechselwirkungen in **1** mit trikoordiniertem Bor als π -Komponente haben wir kürzlich beschrieben^[1]. Dikoordinierte Boratome mit formal leerem p-Orbital am Bor sind wirksame π -Komponenten für σ - π -Wechselwirkungen, die in **2**^[2] und ähnlichen Methylenboran-



nen^[3] signifikante Abstandsänderungen gegenüber Molekülen mit B-C-Doppelbindung ohne starke σ - π -Wechselwirkung hervorrufen^[4]. Die Kombination einer Boracyclopropan-Einheit mit einem dikoordinierten Boratom in **3** (**3a**^[6]) lässt eine besonders starke σ - π -Wechselwirkung erwarten. Nach Rechnungen^[7, 8] führt diese zur verbrückten Struktur^[9] **4** mit einem nicht weniger als 65° kleineren B-C-B-Winkel als in **3** (Schema 1). Diese Vorhersage wird hier experimentell bestätigt.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, C. Wieczorek, J. Allwohn, Dr. G. Schmidt-Lukasch, Dr. R. Hunold, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

Die kristallinen Methylenborane **4b,c** sind aus **5b,c**^[11] und Bogdanović-Magnesium^[12] in Diethylether (3 Tage Röhren) zugänglich. Nur **4c** lässt sich (aus Hexan, Toluol) in Form von Einkristallen gewinnen, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet sind; **4b** bildet feine faserige Nadeln. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **4c** im Kristall.

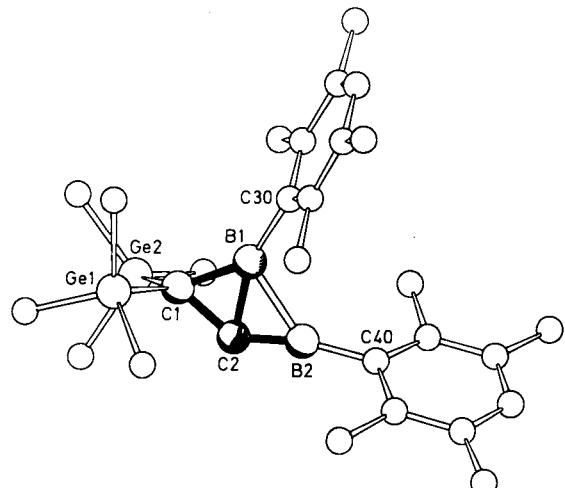


Abb. 1. Schakal-Zeichnung der Struktur von **4c** im Kristall.

stall^[13], in Tabelle 1 sind wichtige Abstände und Winkel von **4c** den für das unsubstituierte **4d** berechneten^[7, 8] gegen-

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Strukturdaten von **4c** bzw. **4d** (Abstände in pm, Winkel in $^\circ$).

	4c 6-31G* [7]	4d DZ + P [8]
C2-B2	135.1(9)	133.9
C2-B1	154.5(9)	152.7
C2-C1	147.5(8)	145.4
C1-B1	161.7(8)	158.1
B1-B2	183.9(9)	182.5
B1-C2-B2	78.5(4)	78.8
C2-B2-C40 [a]	168.8(6)	172.3
C2-B1-C30 [b]	162.4(5)	160.6
C1-B1-C30 [b]	140.3(5)	142.5

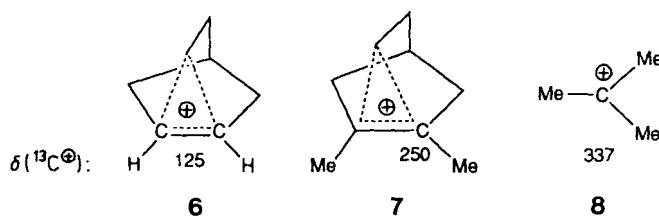
[a] Für **4d**: H statt C40. [b] Für **4d**: H statt C30.

übergestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten zeigt die Zuverlässigkeit der Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau. Die von uns verwendeten Substituenten haben offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf die Struktur des Gerüsts von **4**. Auch die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome^[15] werden durch die Variation der Substituenten nicht wesentlich verändert, wie Tabelle 2 zeigt.

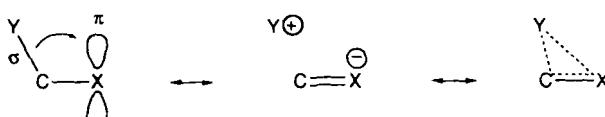
Tabelle 2. NMR-Daten der Gerüstatome der Methylenborane **4a–c** und **2**.

	4a	4b	4c	2 [2]
$\delta(^{11}\text{B})$	B2 ($\text{C}=\text{B}$)	18	19	20
	B1	52	51	48
$\delta(^{13}\text{C})$	C2 ($\text{C}=\text{B}$)	115.2	121.2	126.0
	C1	25.0	26.0	30.5
				115.5
				56.5

Die Boratome der B-C-Doppelbindung^[16] der verbrückten Methylenborane **4** sind viel stärker abgeschirmt als das entsprechende Boratom im nichtverbrückten **2** (siehe Tabelle 2). Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß kationische C-Atome in nichtklassischen Carbokationen wie dem symmetrisch verbrückten **6**^[17] und dem unsymmetrisch verbrückten **7**^[18] viel stärker abgeschirmt sind als in klassischen Kationen wie **8**.



Strukturverzerrung und NMR-spektroskopisch feststellbare Abschirmung des π -Zentrums sind entsprechend Schema 2 generelle Konsequenzen nennenswerter σ - π -Wechselwirkungen.



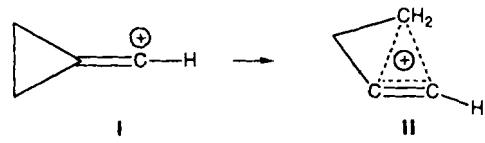
Schema 2. Konsequenzen einer σ - π -Wechselwirkung für die Struktur und Elektronendichtevertteilung.

wirkung. Dies zeigen auch neueste Rechnungen für das Isopropyl- und andere Carbokationen^[19].

Eingegangen am 9. Oktober 1989 [Z 3587]

- [1] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. 101* (1989) 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 186.
- [2] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. 101* (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 781.
- [3] M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. 101* (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 784.
- [4] Auch daß die B-C-Doppelbindung in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{B}-t\text{Bu}$ [5] mit formal leerem p-Orbital am Bor deutlich kürzer ist als in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{B}=\text{NiPr}_2$ mit durch π - π -Delokalisierung aufgefülltem p-Orbital am Bor, läßt sich zwangsläufig durch σ - π -Wechselwirkung (C-Si-Hyperkonjugation) erklären.
- [5] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* 120 (1989) 1057, zit. Lit.

- [6] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. 95* (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 877.
- [7] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem. 96* (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 825; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2773.
- [8] G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 521.
- [9] Entsprechend führt sehr starke σ - π -Wechselwirkung im Cyclopropyliden-methyl-Kation I zur verbrückten Struktur II [10].



- [10] H. Fischer, K. Hummel, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2169; Y. Apeloig, J. B. Collins, D. Cremer, T. Bally, E. Haselbach, J. A. Pople, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3496.
- [11] **5b** und **5c** sind aus 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran(4) [1] und Bis(trimethylsilyl)- bzw. Bist(trimethylgermyl)acetylen in Pentan zugänglich.
- [12] B. Bogdanović, S.-T. Liao, K. Schlichte, U. Westeppe in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Synthesis*, Vol. IV, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 410.
- [13] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{Ge}_2$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 894.0(4)$, $b = 1305.3(2)$, $c = 2482.7(12)$, $\beta = 90.09(3)^\circ$; 2987 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma$ auf Vierkreisdiffraktometer (CAD4-Enraf-Nonius) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei -80°C vermessen; säulenförmiger Kristall ($\mu = 24.37 \text{ cm}^{-1}$), Verlust des Kristalls nach der Messung durch Zersetzung, Absorptionskorrektur durch „DIFABS“ [14]; Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung mit dem Vollmatrixverfahren. 323 Parameter, $R = 0.044$, $R_w = 0.035$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320071, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [15] Für **4d** wurden folgende chemische Verschiebungen δ berechnet (IGLO, MP2/6-31G*II'): B2: 9.1, B1: 44.9, C2: 141.2, C1: 19.9; P. von R. Schleyer (Erlangen), persönliche Mitteilung.
- [16] Wir danken Prof. B. Wrackmeyer (Bayreuth) für NMR-Doppelresonanz-Untersuchungen, die die Zuordnung von $\delta^{11}\text{B} = 18$ bei **4a** zum Boratom der B-C-Doppelbindung sicherstellen.
- [17] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanga, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7105; neueste Übersicht: D. Lenoir, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 1210, zit. Lit.
- [18] P. C. Myhre, K. L. McLaren, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5294; T. Laube, *Angew. Chem.* 99 (1987) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 560, zit. Lit.
- [19] P. von R. Schleyer, W. Koch, B. Liu, U. Fleischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1098, zit. Lit.

Ein mesitylverbrücktes Methylenboran **

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

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verbrückung von Elektronenmangelzentren durch Arylgruppen ist bei dimeren Arylaluminium-Verbindungen **1** wohlbekannt^[11]. Wir stellen nun mit **2** ein Molekül vor, in dem zwei Boratome durch eine Arylgruppe verbrückt werden.

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

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