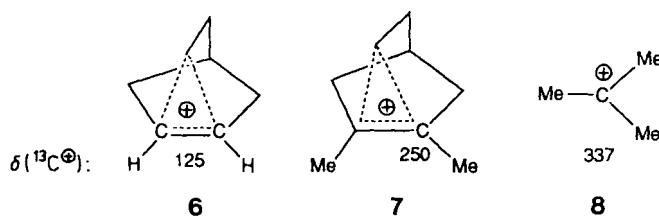


übergestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten zeigt die Zuverlässigkeit der Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau. Die von uns verwendeten Substituenten haben offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf die Struktur des Gerüsts von **4**. Auch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

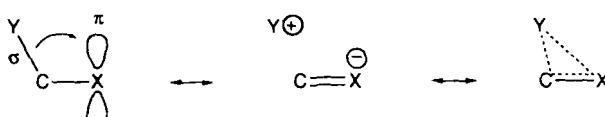
Tabelle 2. NMR-Daten der Gerüstatome der Methylenborane **4a–c** und **2**.

	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.



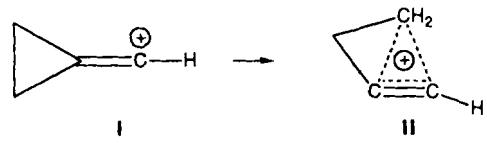
Schema 2. Konsequenzen einer σ - π -Wechselwirkung für die Struktur und Elektronendichtevertteilung.

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 zwanglos 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 **

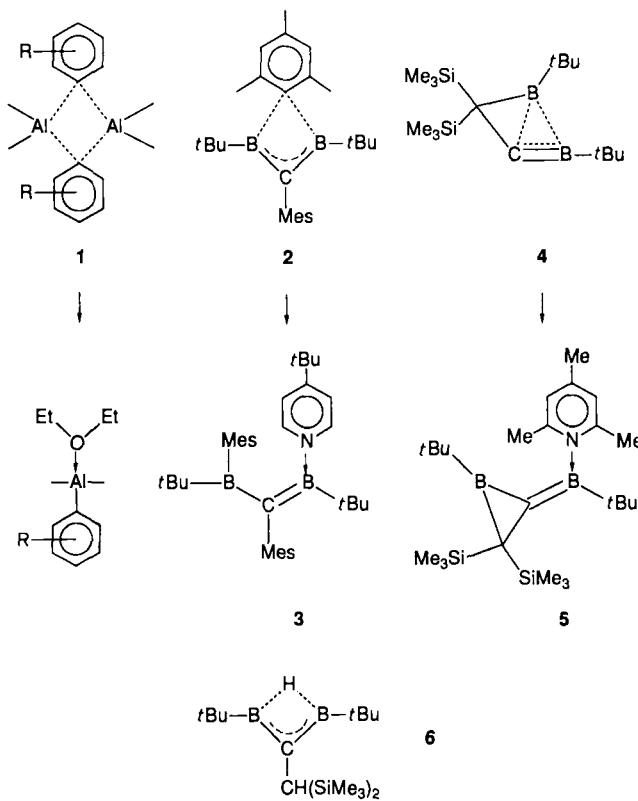
Von Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Werner Massa und Armin Berndt *

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.



Schema 1. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Während die Öffnung der Arylbrücke bei **1** bereits mit der schwachen Lewis-Base Diethylether gelingt (Schema 1), erfordert sie bei **2** die stärkere Lewis-Base 4-*tert*-Butylpyridin. Die Bildung des Addukts **3** entspricht der Bildung von **5**^[2] aus dem verbrückten Methylenboran **4**^[3]. Wir sehen daher in **2** ein mesitylverbrücktes Methylenboran. **2** unterscheidet sich wesentlich von **6**^[4], dessen starke B-H-B-Brücke gegenüber 4-*tert*-Butylpyridin und sogar gegenüber *tert*-Butyllithium inert ist.

2 entsteht bei der Oxidation der Dilithiumverbindung **7**^[5] mit SnCl₂ (Ausbeute 86 %). Zwischenprodukte dieser Reaktion, bei der ein Mesityl-Rest von Bor zu Kohlenstoff wandert, dürften das elektrophile Diborylcaren **8** und das Methylenboran **9** sein. Die für C-Borylmethylenborane charakteristische Mesomerie^[6] erzeugt entsprechend **9B** am di-

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **2** im Kristall^[7]. Die Brückenbindungen von den Boratomen zum Mesitylring ähneln mit 174.8(9) bzw. 176.9(8) pm den entsprechenden Al-C-Brückenbindungen in **1** (*R* = *o*-CH₃; 213 pm^[1a]), wenn man den 38 pm größeren Kovalenzradius von Aluminium berücksichtigt. Der verbrückende Arylring steht in **1** senkrecht (91.0°) zur besten Ebene durch C, Al, C, Al, in **2** senkrecht (89.1°) zur besten Ebene durch B1, C2, B3, C4. Der Mesitylring an C2 bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 58.9°.

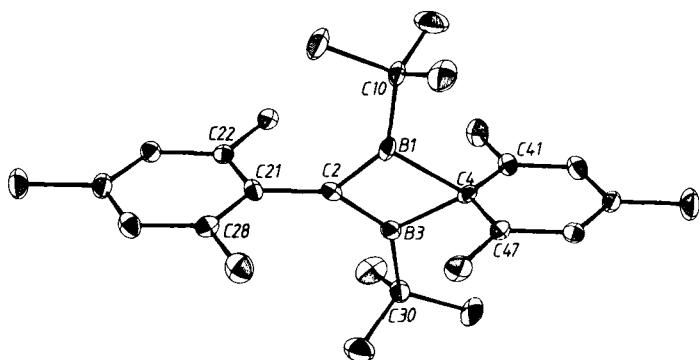


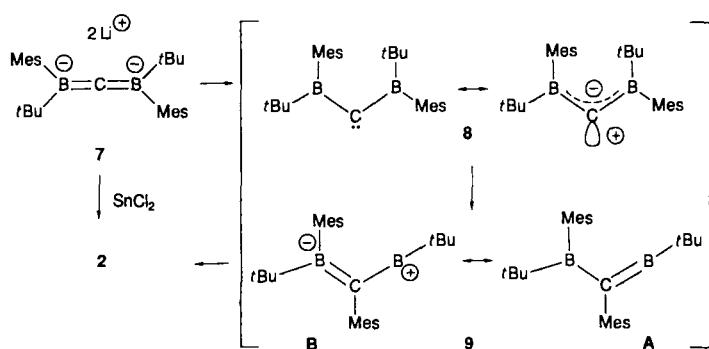
Abb. 1. ORTEP der Struktur von **2** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Blick etwa auf die Ebene B1, C2, B3. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C2 144.8(8), B3-C2 146.2(8), B1-C4 176.9(8), B3-C4 174.8(9), C2-C21 146.5(5), B1-C10 161.0(7), B3-C30 158.9(7), C4-C41 142(1), C4-C47 142.6(8); B1-C2-B3 80.7(4), B1-C4-B3 64.8(4), C2-B1-C4 106.7(4), C2-B3-C4 107.2(4), C41-C4-C47 117.7(5); B1-C2-C21-C22 80.8(7), B3-C2-C21-C28 91.8(6), C2-B1-C4-C47 114.8(6), C2-B3-C4-C41 102.2(5).

Die NMR-Daten (Tabelle 1) zeigen, daß die Verbindung auch in Lösung in der verbrückten Struktur **2** vorliegt. Eine rasche Topomerisierung von **9** unter Wanderung der Mesitylgruppe vom trikoordinierten zum dikoordinierten Bor-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2** und **3**. Spektren in CDCl₃, TMS als Standard für ¹H- und ¹³C-, BF₃ · OEt₂ für ¹¹B-NMR-Spektren.

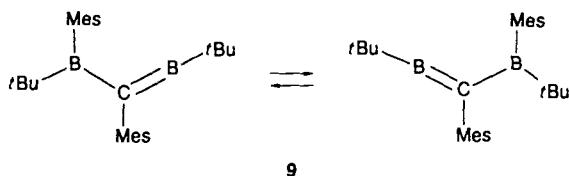
2: Gelbe Kristalle, Fp = 207 °C, Ausbeute 86 %. – ¹H-NMR (300 MHz, 25 °C): δ = 0.55 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.23, 2.47 (je s, je 6 H, *o*-CH₃), 2.26, 2.33 (je s, je 3 H, *p*-CH₃), 6.83, 7.08 (je s, je 2 H, *m*-H); ¹³C-NMR (100 MHz, –40 °C): δ = 21.0, 22.0 (je q, je 1 C, *p*-CH₃), 22.6, 25.0 (je q, je 2 C, *o*-CH₃), 28.3 (br. s, 2 C, C(CH₃)₃), 28.6 (q, 6 C, C(CH₃)₃), 113.4 (s, 1 C, B-*i*-C), 127.1, 129.3 (je d, je 2 C, *m*-C), 130.3 (br. s, 1 C, CB₂), 130.8, 146.1 (je s, je 1 C, *p*-C), 130.9, 160.4 (je s, je 2 C, *o*-C), 140.3 (s, 1 C, C-*i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, 25 °C): δ = 42 (v_{1/2} = 595 Hz)

3: Gelbe Kristalle, Fp = 142 °C, Ausbeute NMR-spektroskopisch quantitativ. – ¹H-NMR (300 MHz, 25 °C): δ = 0.37, 0.51, 1.27 (je s, je 9 H, C(CH₃)₃), 2.06, 2.27 (je s, je 3 H, *p*-CH₃), 2.17, 2.47 (je s, je 6 H, *o*-CH₃), 6.26, 6.83 (je s, je 2 H, *m*-H), 7.00, 7.92 (je d, je 2 H, *m*-, *o*-H_{Py}); ¹³C-NMR (75 MHz, 25 °C): δ = 21.3, 24.3, 24.4 (je q, je 2 C, *o*- und *p*-CH₃), 25.2, 27.1 (je s, je 1 C, BC(CH₃)₃), 29.9, 30.3, 31.2 (je q, je 3 C, C(CH₃)₃), 35.5 (s, 1 C, C(CH₃)₃), 117.6 (br. s, 1 C, CB₂), 120.2 (d, 2 C, *m*-C_{Py}), 126.8, 127.4 (je d, je 2 C, *m*-C), 131.4, 131.7 (je s, je 1 C, *p*-C), 135.6, 137.6 (je s, je 2 C, *o*-C), 142.6 (d, 2 C, *o*-C_{Py}), 149.8 (s, 1 C, C-*i*-C), 153.9 (s, 1 C, B-*i*-C), 164.8 (s, 1 C, p-C_{Py}); ¹¹B-NMR (96 MHz, 25 °C): δ = 48, 65 (v_{1/2} = 1088, 1769 Hz).



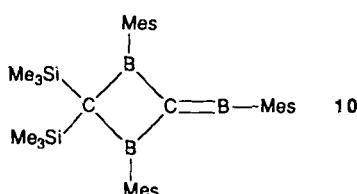
koordinierten Boratom sehr starken Elektronenmangel, der durch Verbrückung mit der Mesitylgruppe am anderen Boratom ausgeglichen wird.

atom (Schema 2) hätte keinen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der B-gebundenen Mesitylgruppe. Die *ortho*- und *para*-C-Atome dieser Mesitylgruppe sind aber relativ zu den entsprechenden Atomen in **3** (Tabelle 1, δ = 135.6 oder 137.6 bzw. 131.4 oder 131.7) deutlich entschirmt (δ = 160.8 bzw. 146.3), das *ipso*-C-Atom (in **3**: δ = 153.9) ist dagegen stark abgeschirmt (δ = 113.4). Ähnliche Konse-



Schema 2.

quenzen der Verbrückung wurden bei **1** beobachtet^[8] ($R = p\text{-CH}_3$; δ : *o*-C 155, *p*-C 150, *i*-C 118). Bei einem raschen Gleichgewicht gemäß Schema 2 würden die chemischen Verschiebungen des tri- und des dikoordinierten Boratoms gemittelt. Anhand des klassischen Methylenborans **10**^[3] lassen sich die nicht gemittelten Verschiebungen für **9** zu $\delta = 60 \pm 5$ und 70 ± 5 vorhersagen. Der Mittelwert $\delta = 65 \pm 5$ unterscheidet sich sehr deutlich von dem für **2** gemessenen $\delta(^{11}\text{B}) = 42$.



Arylverbrückung ist nach $\pi\text{-}\pi$ ^[9] und $\sigma\text{-}\pi$ -Konjugation^[3, 6] ein dritter Weg zur Stabilisierung von Methylenboranen durch intramolekulare Auffüllung der Elektronenlücke am Boratom.

Eingegangen am 27. November 1989 [Z 3655]

- [1] a) M. Barber, D. Liptak, J. P. Oliver, *Organometallics* **1** (1982) 1307, zit. Lit.; b) D. J. Brauer, C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **B34** (1979) 1293.
- [2] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 960.
- [3] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **102** (1990) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990), Nr. 4.
- [4] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **97** (1985) 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 788.
- [5] M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1370.
- [6] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 781; J. Allwohn, R. Hunold, M. Pilz, R.-G. Müller, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **B45** (1990) 214.
- [7] Röntgenstrukturanalyse: $C_{22}H_{40}B_2$, Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $a = 943.2(3)$, $b = 1359.7(1)$, $c = 947.8(3)$ pm, $\beta = 99.28(2)^\circ$; 14771 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma$ auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4-Enraf-Nonius) mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung bei -80°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 3.62 \text{ cm}^{-1}$). Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, wobei für H-Atome gruppenweise isotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Am Schluss der Verfeinerung wurden die *tert*-Butylgruppen und die C-gebundene Mesitylgruppe aufgrund des schlechten Reflex/Parameter-Verhältnisses als starre Gruppen fixiert. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren. 235 Parameter, $R = 0.053$, $R_w = 0.048$ (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-320070, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liange, K. L. Henold, G. B. Haigh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74** (1977) 5217.
- [9] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659, zit. Lit.; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* **120** (1987) 1069.

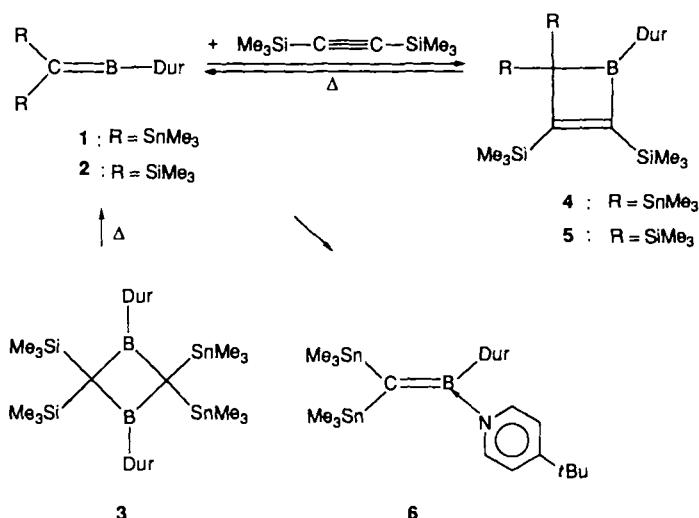
Starke C-Sn-Hyperkonjugation in einem Distannylmethylenboran ******

Von Monika Pilz, Holger Michel und Armin Berndt *

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Kinetische Messungen zeigen, daß Carbokationen durch C-Sn-Hyperkonjugation^[1-4] stärker stabilisiert werden als durch C-Si-Hyperkonjugation, eine Wechselwirkung, die als $\beta\text{-Si-Effekt}$ ^[5] eine bedeutende Rolle in der Organischen Chemie spielt. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen erwiesen sich derartige Kationen jedoch als zu instabil^[6]. Kürzlich^[7] konnten wir zeigen, daß Hyperkonjugation und stärkere $\sigma\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen in Methylenboranen ähnliche Konsequenzen haben wie in Carbokationen. Nun weisen wir NMR-spektroskopisch die Konsequenzen starker C-Sn-Hyperkonjugation im Methylenboran **1** nach.

Das als Produkt der Thermolyse des 1,3-Diboretans **3** postulierte^[8] Bis(C-stannylyl)methylenboran **1** (Schema 1) läßt



Schema 1. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

sich nach raschem Entfernen aus der Reaktionsmischung durch Kondensation und Auffangen in gekühlten Lösungsmitteln NMR-spektroskopisch neben **2**^[8] nachweisen. Die Abtrennung von **2** gelingt über das Cycloaddukt **4**, das sich aus **1** und Bis(trimethylsilyl)acetylen bereits bei Raumtemperatur bildet. **2** reagiert dagegen erst bei 135°C zu **5**. Aus dem Gemisch von **4** und **2** läßt sich **4** durch Kristallisation bei -30°C (Pentan) abtrennen.

Die thermische Cycloreversion von **4**, die erste eines 1,2-Dihydrobrets, erfolgt bereits bei 120°C . Kondensation in auf -80°C gekühltes CD_2Cl_2 liefert eine Lösung von **1** und Bis(trimethylsilyl)acetylen, die ^{13}C - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht wurde (Tabelle 1). Gibt man zu dieser Lösung bei -78°C 4-*tert*-Butylpyridin, so erhält man das Addukt **6**, dessen $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ -Wert zu Vergleichszwecken benötigt wird (siehe unten). Für die folgende Diskussion relevante NMR-Daten von **1**, **2**, **7** und **8** sind in Schema 2 zusammengefaßt.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, M. Pilz, H. Michel
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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