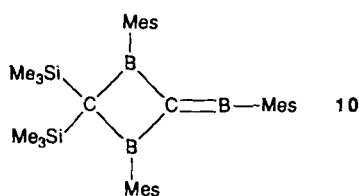


Schema 2.

quenzen der Verbrückung wurden bei **1** beobachtet^[8] ($R = p\text{-CH}_3$; δ : $o\text{-C}$ 155, $p\text{-C}$ 150, $i\text{-C}$ 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]

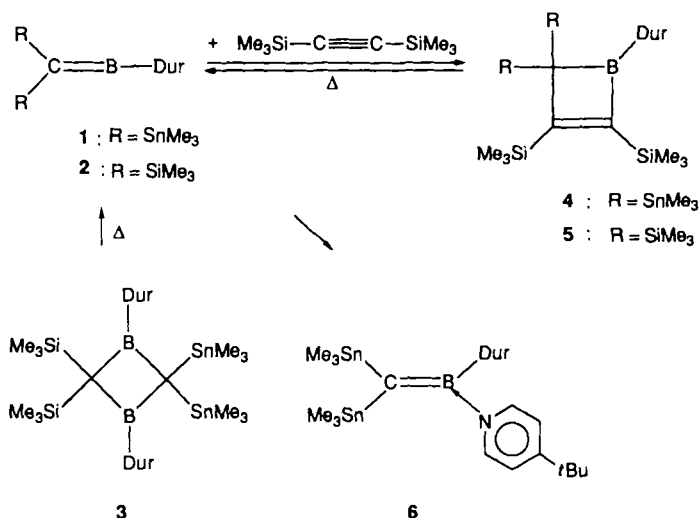
Starke C-Sn-Hyperkonjugation in einem Distannylmethylenboran**

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-stannyl)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-Dihydroborets, 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.

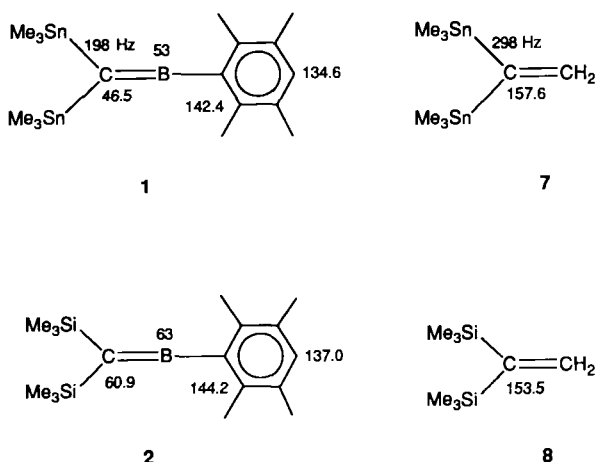
- [1] a) M. Barber, D. Liptak, J. P. Oliver, *Organometallics* **1** (1982) 1307, zit. Lit.; b) D. J. Brauer, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1293.
[2] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 960.
[3] C. Wiczorek, 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: $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{B}_2$, 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 $\text{Cu}_K\alpha$ -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.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **1**, **4** und **6**. Standard für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren TMS, für ^{11}B -NMR-Spektren $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

1: Ausbeute (bezogen auf **4**) NMR-spektroskopisch ca. 95% – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.27 (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 2.23, 2.59 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 7.09 (s, 1 H, *p*-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C): δ = -5.2 (q, 6 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 355.7 Hz), 19.7, 21.3 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 46.5 (br. s, 1 C, CB, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 198 Hz), 126.5 (br. s, 1 C, *i*-C), 133.6, 142.4 (je s, je 2 C, *m*- und *o*-C), 134.6 (d, 1 C, *p*-C); ^{11}B -NMR (96 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 53 ($\nu_{1/2}$ = 680 Hz)

4: blaßgelbe Kristalle, Fp = 106°C , Ausbeute 12%. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.00 (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 0.09, 0.32 (je s, je 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.07, 2.16 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 6.82 (s, 1 H, *p*-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , -40°C): δ = -6.9 (q, 6 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 313.6 Hz), 0.0, 0.6 (je q, je 3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.9 (q, 4 C, *o*- und *m*- CH_3), 54.3 (br. s, 1 C, Sn_2CB , $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 277.7 Hz), 129.7 (d, 1 C, *p*-C), 132.5, 133.6 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 138.4 (br. s, 1 C, *i*-C), 171.8 (s, 1 C, SiCC, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 37 Hz), 197.1 (br. s, 1 C, SiCB, $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 101 Hz); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 39 ($\nu_{1/2}$ = 764 Hz)

6: Ausbeute NMR-spektroskopisch quantitativ. – ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = -0.41 , -0.30 (je s, je 9 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.05, 2.21 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 6.72 (s, 1 H, *p*-H), 7.19, 8.39 (je br. s, je 2 H, *o*- und *m*- H_{pyr}); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C): δ = -6.8 , -6.2 (je q, je 6 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 294.2, 299.7 Hz), 20.2, 20.7 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 29.6 (q, 3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (s, 1 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.1 (br. s, 1 C, CB, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 325 Hz), 122.7 (d, 2 C, *m*- C_{pyr}), 129.3 (d, 1 C, *p*- C_{pyr}), 132.4, 135.6 (je s, je 2 C, *o*- und *m*- C_{pyr}), 142.7 (d, 2 C, *o*- C_{pyr}), 165.1 (s, 1 C, *p*- C_{pyr}), *i*-C konnte nicht lokalisiert werden; ^{11}B -NMR (96 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 41 ($\nu_{1/2}$ = 1445 Hz).



Schema 2.

Das C-Atom der B-C-Doppelbindung ist in **1** um $\Delta\delta$ = 14.4 stärker abgeschirmt als in **2**, das entsprechend substituierte C-Atom in **7**^[9] dagegen ist relativ zu dem in **8**^[10] um $\Delta\delta$ = 4.1 entschirmt. Offensichtlich ist die B-C-Doppelbindung in **1** stärker entsprechend Grenzformel **B** polarisiert als in **2**^[11]. Die *ortho*- und *para*-C-Atome sind in **1** weniger entschirmt als in **2**. Die darin deutlich werdende geringere Delokalisierung von π -Elektronen des Durylrings zum Boratom und die stärkere Polarisierung der B-C-Doppelbindung gemäß **B** weisen auf eine geringere π -Elektronendichte am Boratom von **1** als von **2**. Dies sollte zu einer geringen Entschirnung des Boratoms in **1** relativ zu dem in **2** führen. Experimentell finden wir dagegen eine Abschirmung um $\Delta\delta$ = 10, die wir auf C-Sn-Hyperkonjugation entsprechend

Grenzformel **C** zurückführen. In Methylenboranen mit extrem starker σ - π -Wechselwirkung (Verbrückung)^[7] beträgt $\delta(^{11}\text{B})$ 18–20.

Die entsprechend Grenzformel **C** zu erwartende Schwächung der C_{sp^2} -Sn-Bindungen wird experimentell durch die kleine Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ von **1**, die nur 198 Hz beträgt^[12], bestätigt^[13]. Im Addukt **6**, in dem C-Sn-Hyperkonjugation wegen der Auffüllung der Elektronenlücke am Boratom durch 4-*tert*-Butylpyridin keine Rolle spielt, liegt die entsprechende Kopplung mit 325 Hz in dem Bereich, der für C_{sp^2} -Sn-Bindungen bei geminalen Trimethylstannylgruppen charakteristisch ist (vgl. 298 Hz in **7**^[9]).

Eingegangen am 27. November 1989 [Z 3656]

CAS-Registry-Nummern:

1, 125685-57-6; **2**, 120638-21-3; **3**, 120638-19-9; **4**, 125685-58-7; **5**, 125685-59-8; **6**, 125685-60-1; Bis(trimethylsilyl)acetylen, 14630-40-1; 4-*tert*-Butylpyridin, 3978-81-2.

- [1] C. Eaborn, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.* 1960, 1566; C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1255, zit. Lit.
- [2] T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica, M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 599, zit. Lit.
- [3] J. B. Lambert, G. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5422, zit. Lit.
- [4] Einen quantitativen Vergleich ermöglichen die σ^+ -Werte von $\text{CH}_2\text{-SnMe}_3$ (-0.92) und $\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$ (-0.62): W. Hausteine, J. J. Berwin, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 829.
- [5] X. Li, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5586, zit. Lit.
- [6] G. A. Olah, A. L. Berrier, L. D. Field, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1349.
- [7] C. Wiczorek, 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.
- [8] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784.
- [9] T. N. Mitchell, A. Amamria, B. Fabisch, H. G. Kuivila, T. J. Karol, K. Swami, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 157.
- [10] G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 448 (1979) 55.
- [11] Der Teil der Abschirmung der C-Atome der B-C-Doppelbindung von **1** und **2**, der auf Anisotropie durch Nachbarschaft zum dikoordinierten Boratom beruht, dürfte ähnlich groß sein wie die Abschirmung der *ipso*-C-Atome in **1** und **2** relativ zu denen in **4** bzw. **5**, die an trikoordinierte Boratome gebunden sind ($\Delta\delta \approx 12$). Die übrige Abschirmung von $\Delta\delta = 99$ bei **1** (81 bei **2**) relativ zu **7** (bzw. **8**) zeigt Polarisierung entsprechend Grenzformel **B** an.
- [12] Eine Übersicht über $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$: B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 16 (1985) 73.
- [13] Daß die $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung innerhalb der SnMe_3 -Gruppen bei **1** 56 und 61.5 Hz größer als bei **6** ist, kann ebenfalls als Hinweis auf die Beteiligung von Grenzformel **C** gesehen werden.

Polysiloxan-gebundenes Permethyl- β -cyclodextrin – eine chirale stationäre Phase mit großer Anwendungsbreite in der gaschromatographischen Enantiomerentrennung **

Von Peter Fischer*, Reiner Aichholz, Uwe Bölz, Markus Juza und Siegfried Krimmer

Professor Franz Effenberger zum 60. Geburtstag gewidmet

Derivatisierte Cyclodextrine haben in jüngster Zeit als chirale stationäre Phasen für die Kapillargaschromatographie

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Fischer, Dipl.-Ing. R. Aichholz, Dipl.-Chem. U. Bölz, M. Juza, Dipl.-Chem. S. Krimmer
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Chirale Erkennung in der Kapillargaschromatographie, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Fa. Carlo Erba Instruments, D-6238 Hofheim, gefördert. – 2. Mitteilung: P. Fischer, R. Aichholz, U. Bölz, *HRC CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 13 (1990), im Druck.

