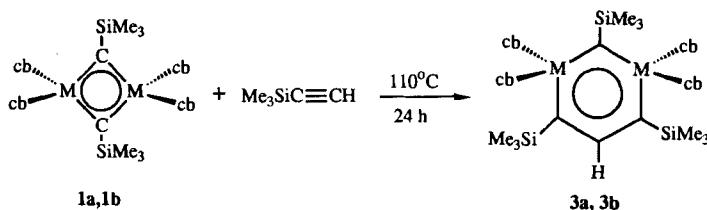


Temperatur kollabieren die ABX_3 -Multipletts zu einem einfacheren A_2X_3 -Muster. Aus der Koaleszenztemperatur lässt sich die Barriere für den Austausch dieser Protonen bei 328 K auf 16.1(5) kcal mol^{-1} abschätzen. Diese Barriere entspricht der Energie, die benötigt wird, um den nichtplanaren Tantalacyclus **2b** einzuebnen, bevor er in das andere Enantiomer umklappt. Es gibt bei 70 °C keinerlei Hinweis auf einen Austausch der nichtäquivalenten Et-, SiMe_3 - oder $\text{Ta}(\text{cb})_2$ -Gruppen in **2b**, was zeigt, daß auf der NMR-Zeitskala keine reversiblen Fragmentierungs- oder Umlagerungsprozesse des Dimetallacyclus stattfinden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b** gibt weitere Informationen. Die Resonanz des an beide Tantalzentren gebundenen Kohlenstoffatoms liegt bei $\delta = 393.0$, die der nur an ein Tantalzentrum gebundenen bei $\delta = 253.9$ und 257.3. Damit liegen die beiden letztgenannten Signale in der für α -Kohlenstoffatome in Alkylidantalkomplexen typischen Region^[7].

Die Alkylidin-verbrückten Verbindungen **1a** und **1b** reagieren beide innerhalb mehrerer Stunden bei 80 °C mit dem terminalen Alkin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ unter Bildung eines einzigen Regioisomers, **3a** bzw. **3b**^[8]. Das alleinige Vorliegen des 2,4,6-trisubstituierten Regioisomers belegen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[9]. Das wichtigste Detail der spektroskopischen Daten ist die chemische Verschiebung des Sechsring-gebundenen Protons. Diese beträgt $\delta = 8.43$ (**3a**) bzw. 8.64 (**3b**). Die Tieffeldlage dieser Signale könnte für die Verbindungen **3** einen Ringstrom anzeigen, wenngleich die Tatsache, daß sich diese Protonen in β -Position zu zwei hochvalenten Metallzentren befinden, eine eindeutige Aussage erschwert.



Die Isolierung der Dimetallacylen **2** und **3** eröffnet möglicherweise einen neuen Zugang zur Alkin-Metathese^[10, 11]. Erste Studien zeigen, daß die Reaktion von **1a** und **1b** mit 2-Pentin bei 100 °C zu einer Mischung regioisomerer Dimetallacylen führt, auf eine Alkin-Metathese gibt es allerdings bislang keine Hinweise. Weitere Untersuchungen zu diesen und verwandten Dimetallacylen sind im Gange.

Eingegangen am 14. April 1992 [Z 5302]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 142842-18-0; **1b**, 142842-19-1; **2a**, 142842-20-4; **2b**, 142842-21-5; **3a**, 142842-22-6; **3b**, 142842-23-7; EtC≡CET, 928-49-4; $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, 1066-54-2.

- [1] a) J. R. Bleeke, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 271, zit. Lit.; b) H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3390, zit. Lit.; c) J. R. Bleeke, Y. F. Xie, L. Bass, M. Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4703; d) J. R. Bleeke, T. Haile, M. Y. Chiang, *Organometallics* **1991**, 10, 19; e) J. R. Bleeke, Y. F. Xie, W. J. Peng, M. Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4118; f) G. P. Elliott, W. R. Roper, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 811; g) M. S. Kralik, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1987**, 6, 2612; h) D. L. Thorn, R. Hoffman, *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 39; i, 3-Diphosphabenzole: H. Schmidbaur, S. Gamper, C. Paschalidis, O. Steigemann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1525.
- [2] R. D. Profillet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron*, **1992**, 11, 1559.
- [3] Für eine ähnliche Reaktivität von **1** analogen 1,3-Diwohlframacyclobutadienen siehe: a) M. H. Chisholm, J. A. Heppert, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 97; b) M. H. Chisholm, R. M. Jansen, J. C. Huffman, *Organometallics* **1992**, 11, 2305.
- [4] **2b**: Analyse ber. für $\text{Ta}_2\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_2$: C 58.21, H 4.73, N 4.38%; gef. C 57.91, H 4.77, N 4.22%.

[5] Kristalldaten (20 °C) für **2b**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.721(2)$, $b = 11.7788(9)$, $c = 23.240(4)$ Å, $\beta = 98.571(9)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.592$ g cm $^{-3}$; 4548 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.054$, $R_w = 0.076$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] **2a**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 0.33$ (s, $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), -0.77 (s, CCSiMe_3), 0.13, 0.81 (t, CH_2CH_3), 1.56, 2.32 (br, CH_2CH_3); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 5.6$ ($\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), 1.3 (CCSiMe_3). **2b**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 0.34$ (s, $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), -0.75 (s, CCSiMe_3), 0.21, 0.84 (t, CH_2CH_3), 1.85, 2.40, 2.68 (br, CH_2CH_3), 8.71 (d, *ortho*-Protonen von cb, 6.59 (t, *meta*-Protonen von cb); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 6.7$ ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), 1.4 (CCSiMe_3), 16.0 (CH_2CH_3), 27.2, 27.7 (CH_2CH_3), 253.9 (CCSiMe_3), 257.3 (CCEt), 393.0 ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$).

[7] L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7338.

[8] **3b**: Analyse ber. für $\text{Ta}_2\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$: C 58.87, H 4.94, N 4.04%; gef. C 58.13, H 5.03, N 4.00%.

[9] Für **3a** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die die Formulierung der Verbindung als Dimetallabenzol-Derivat belegt und vier äquivalente Nb-C- sowie zwei äquivalente C-C-Abstände innerhalb des Rings aufzeigt. **3a**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 0.07$ (s, $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), -0.70 (s, CCSiMe_3), 8.43 (s, CH), 8.60 (d, *ortho*-Protonen von cb); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 5.8$ ($\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), 0.1 (CCSiMe_3). **3b**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 0.14$ (s, $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), -0.63 (s, CCSiMe_3), 8.64 (s, CH), 8.73 (d, *ortho*-Protonen von cb); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30 °C): $\delta = 5.6$ ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), -0.3 (CCSiMe_3), 255.0 (CCSiMe_3), 386.5 ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$).

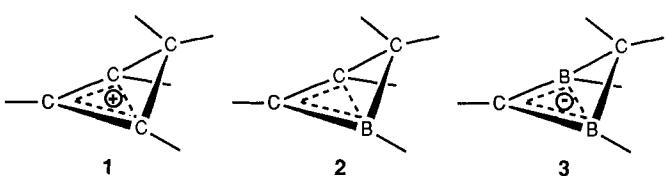
[10] a) R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 249; b) *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 342.

[11] Das mögliche Auftreten von Wolframabenzol-Intermediaten bei der Alkin-Metathese wurde diskutiert von J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, 3, 1563.

Homodiboriranide, die einfachsten negativ geladenen Homoarene**

Von Peter Willershausen, Claudia Kybart, Nicolaos Stamatis, Werner Massa, Michael Bühl, Paul von Ragué Schleyer und Armin Berndt*

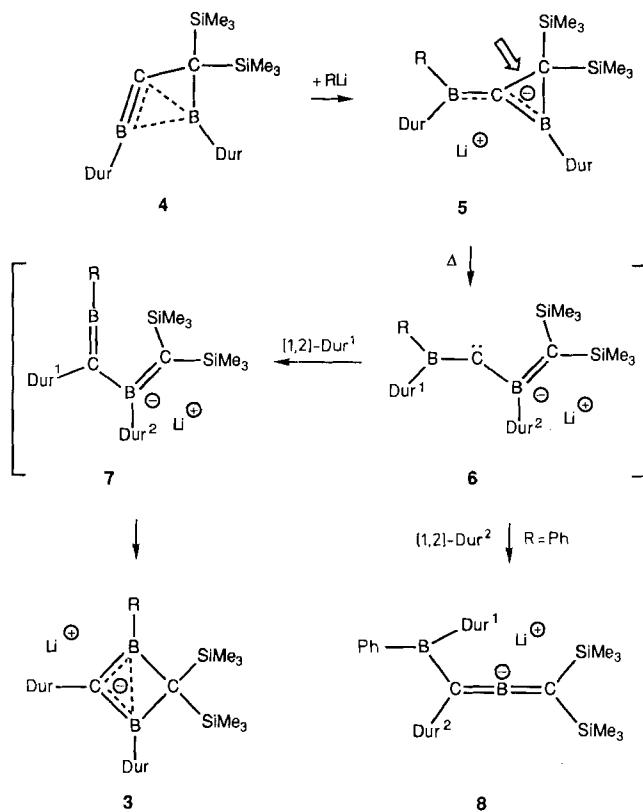
Für positiv geladene Homoarene gibt es zahlreiche Beispiele^[1], für ungeladene wenige^[2], die Existenz negativ geladener ist umstritten^[3]. Wir stellen hier mit den Homodiboriraniden **3** die einfachsten negativ geladenen Homoarene vor und ergänzen damit die Reihe der 2π -Homoarene **1**^[1a] und **2**^[2a] um das fehlende Glied **3**.



3a entsteht neben dem 2-Borataallen **8** durch Erhitzen (110 °C, 3 h) einer Toluollösung des Boriranids **5a**, das aus dem Borandiylboriran **4**^[4] und Phenyllithium zugänglich ist. (Schema 1). Bei der Umsetzung von **4** mit Duryllithium bei Raumtemperatur erhält man nur **3b**; **5b** ist dabei als Zwi-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg
M. Bühl, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

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



Schema 1. Synthese der Homodiboriranide 3, 3-5-7; a, R=Phenyl; b, R=2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Dur).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 3a, 3b, 5a und 8.

3a: farblose Kristalle, Fp = 180 °C, Ausbeute 28%. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = -0.21 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.88, 1.97, 2.01, 2.13, (je s, je 6 H, o- und m-CH₃), 6.25, 6.45 (je s, je 1 H, p-H(Dur)), 6.82–6.93 (m, 3 H, m- und p-H(Phenyl)), 7.47 (d, 2 H, o-H(Phenyl)); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF, -40 °C): δ = 4.5 (br, q, 6 C, Si(CH₃)₃), 20.4, 21.0, 21.4, 22.1, (je q, je 2 C, o- und m-CH₃), 33.4 (br, s, 1 C, CSi₂), 124.3, 125.0, 128.1, (je d, je 1 C, p-C), 126.2, (d, 2 C, m-C(Phenyl)), 130.6, 130.8, 131.8, 136.2, (je s, je 2 C, o- und m-C(Dur)), 135.8 (d, 2 C, o-C(Phenyl)), 143.1 (s, 1 C, i-C(C-Dur)), 151.1, 153.3 (je br, s, je 1 C, i-C(Phenyl und B-Dur)), 162.9 (br, s, 1 C, CB₂); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 37 (v_{1/2} = 1440 Hz)

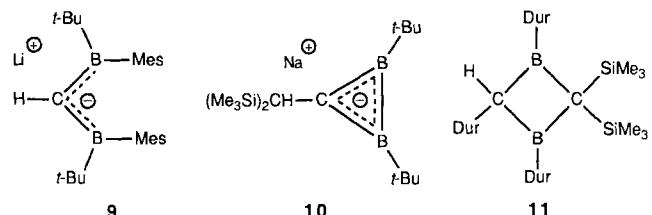
3b: farbloser Feststoff, Fp = 190 °C (Zers.), Ausbeute 52%. - ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF, -40 °C): δ = 6.0 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.3, 21.0, 22.1 (je br, q, 12 C, o- und m-CH₃), 124.0 (br, d, 1 C, p-C(C-Dur)), 128.2 (d, 2 C, p-C(B-Dur)), 130.4, 130.6, 131.0, 136.2 (je s, insgesamt 12 C, o- und m-C), 147.6 (s, 1 C, i-C(C-Dur)), 153.4 (br, s, 2 C, i-C(B-Dur)), 155.1 (br, s, 1 C, CB₂). Das Signal für CSi₂ ist in [D₈]THF nicht zu beobachten, in C₆D₆ bei 25 °C findet man es bei δ = 26; ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 41 (v_{1/2} = 1330 Hz)

5a: hellgelber Feststoff Fp = 235 °C (Zers.), Ausbeute 61%. - In [D₈]THF liegen (Z)- und (E)-Isomere ca. 1:1 vor. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = -0.16, 0.00 (je s, je 18 H, Si(CH₃)₃), 2.08, 2.14, 2.16, 2.17, 2.18, 2.22, 2.29, 2.41 (je s, je 6 H, o- und m-CH₃), 6.57, 6.61, 6.67, 6.75 (je s, je 1 H, p-H(Dur)), 6.82–7.02 (m, 6 H, m- und p-H(Phenyl)), 7.52, 7.82 (je d, je 2 H, o-H(Phenyl)); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF, -40 °C): δ = 3.3, 3.4 (je q, je 6 C, Si(CH₃)₃), 12.3, 18.0 (je s, je 1 C, CSi₂), 15.9 (q, 2 C, CH₂(Et₂O)), 20.70, 20.87, 20.96, 20.99, 21.10, 21.30, 21.90 (je q, insgesamt 16 C, o- und m-CH₃), 66.5 (t, 2 C, CH₂(Et₂O)), 106.0, 110.6 (je br, s, je 1 C, CB₂), 124.6, 125.4, 125.98, 126.04, 127.6, 127.8, 130.7, 130.8, 131.0, 131.5, 131.6, 131.9, 135.3, 135.4, 136.0, 136.1, 139.5, 141.3 (insgesamt 30 C, o-, m- und p-C), 140.4, 142.7, (je br, s, 1 C, i-C(Phenyl)), 151.7, 153.3, 155.6, 156.7, 157.2 (je br, s, je 1 C, i-C(Dur)); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 50 °C): δ = 43 (v_{1/2} = 1950 Hz), 51 (v_{1/2} = 1400 Hz)

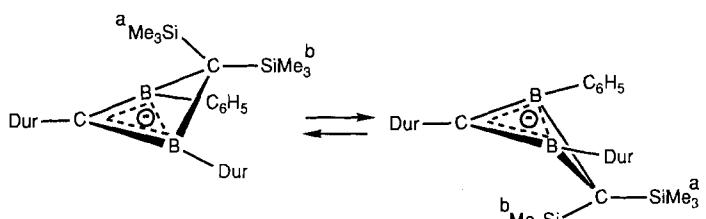
8: gelbe Kristalle, Fp = 180 °C (Zers.), Ausbeute 26%. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = -0.24 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 2.07, 2.09, 2.23, 2.28 (je s, je 6 H, o- und m-CH₃), 6.42, 6.54 (je s, je 1 H, p-H(Dur)), 6.60 (m, 3 H, m- und p-H(Phenyl)), 6.80 (d, 2 H, o-H(Phenyl)); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF, -40 °C): δ = 5.1 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.6, 20.7, 21.3, 21.8 (je q, je 2 C, o- und m-CH₃), 39.6 (br, s, 1 C, CSi₂), 98.2 (br, s, 1 C, CB₂), 125.45, 125.51, 128.0 (je d, je 1 C, p-C), 126.3 (d, 2 C, m-C(Phenyl)), 134.6 (d, 2 C, o-C(Phenyl)), 130.8, 131.1, 132.8, 135.3 (je s, je 2 C, o- und m-C(Dur)), 150.0 (s, 1 C, i-C(C-Dur)), 150.7, 154.9 (je br, s, je 1 C, i-C(B-Dur, Phenyl)); ¹¹B-NMR (96 MHz, C₆D₆, 55 °C): δ = 54 (v_{1/2} = 950 Hz), 65 (v_{1/2} = 1400 Hz)

schenprodukt nicht nachweisbar. Die Carbene **6**^[5] dürften Zwischenprodukte der Bildung von **8** und **3**, die 1-Bora-3-boratabutadiene **7** weitere Zwischenprodukte auf dem Weg zu **3** sein. Die Konstitution der Produkte **5a**, **3a**, **b** und **8** folgt aus den ¹³C- und ¹¹B-NMR-Daten (Tabelle 1).

Die zentralen C-Atome der 1,3-Diboraallylanion-Gerüste des (Z)- und des (E)-Isomers von **5a** haben mit δ = 106.0 und 110.6 eine ähnliche chemische Verschiebung wie das zentrale C-Atom in **9** (δ = 99.7)^[6]. Demgegenüber sind die entsprechenden C-Atome in **3a** und **3b** mit δ = 162.9 bzw. 155.1 stark entschirmt. Diese Entschirrmung zeigt cyclische Delokalisierung der π-Elektronen wie im Diboriranid **10**^[7] (δ_{BCB} = 147.8) an.



Die partielle Bindung zwischen den Boratomen in **3** führt zur Faltung des Vierrings und diese zu diastereotopen Trimethylsilylsubstituenten. Für diese Gruppen zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von **3a** in [D₈]THF/[D₁₀]Et₂O (4/1) bei Raumtemperatur nur ein scharfes Signal, das beim Abkühlen der Probe breit wird und bei -120 °C in vier Signale, eines für eine weiterhin frei rotierende Trimethylsilylgruppe und drei für die Trimethylsilylgruppe, deren Rotation eingefroren ist, aufspaltet. Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen bei langsamem Austausch (Δδ = 250 Hz) und der Koaleszenztemperatur (176 K) läßt sich die Barriere der Ringinversion von **3a** (Schema 2) zu ca. 7.9 kcal mol⁻¹ abschätzen. Dieser Wert, der ein Maß für die Homoorientiertheit von **3** ist, ähnelt dem für den Grundkörper von **1** ermittelten (8.4 kcal mol⁻¹)^[1a].



Schema 2. Ringinversion in **3a**.

Die Kristallstrukturanalyse von **3a**^[8] bestätigt die Schlüsse aus den NMR-Daten von **3a** in Lösung (Abb. 1). Die Faltung an der B-B-Bindung ähnelt mit 147.1(9)° der in Derivaten von **1** (142.7, 143.6, 148.5)^[1c]. Der B-B-Abstand ist mit 179.2(15) pm deutlich kürzer als der entsprechende Abstand (203.1(7) pm) in **11**, dem Produkt der Protonierung von **3b**, das an der B-B-Bindung um 153° gefaltet ist. Das Li⁺-Ion ist von den ladungstragenden Zentren B1, C2 und B3 weit (> 700 pm) entfernt. Es ist durch drei Diethylethermoleküle planar koordiniert, die zum Teil fehlgeordnet sind.

Um sicherzustellen, daß die Faltung von **3a**, **b** nicht die Konsequenz sterischer Wechselwirkungen zwischen den großen Substituenten ist, haben wir ab-initio-Rechnungen für den Grundkörper des Anions in **3**, C₂B₂H₅⁻ (C₂-Symmetrie), durchgeführt^[10]. Faltungswinkel (146°), B-B-Abstand (185.9 pm), C-B-Abstände (148.7 und 160.7 pm), Energieun-

terschied zur planaren Konformation ($7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die mit IGLO^[11] berechnete chemische Verschiebung für C2 (169)^[12] stimmen gut mit den für **3a** experimentell ermittelten Daten überein.

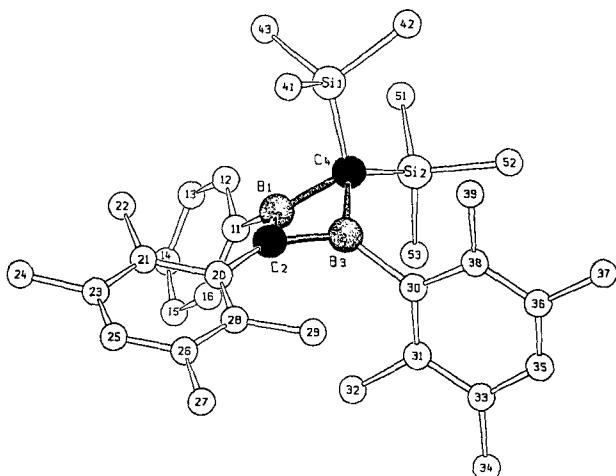


Abb. 1. Schakalzeichnung der Molekülstruktur des Anions in **3a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: B1-C2 148.4(13), C2-B3 148.2(13), B3-C4 160.4(14), C4-B1 158.7(13), B1-B3 179.2(15), B1-C11 161.4(12), C2-C20 145.0(13), B3-C30 161.9(14), C4-Si1 187.7(9), C4-Si2 185.1(9); B1-C2-B3 74.3(7), C2-B3-C4 102.0(8), B3-C4-B1 68.3(6), C4-B1-C2 102.8(7), Si1-C4-Si2 115.6(4).

Die 1,3-Wechselwirkung in $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5^-$ offenbart sich in der berechneten Bindungsordnung von 0.23 (NPA, natural population analysis^[13], Wibergs Definition^[14]). Dieser Wert ist etwas kleiner als der für das Homocyclopropenium-Ion **1** (0.40). Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Entgegen den üblichen Beschreibungen mit Formalladungen sind die Boratome in $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5^-$ positiv geladen (NPA-Ladung +0.35). Es stehen daher weniger Elektronen zur transanularen Überlappung zur Verfügung als in **1** (NPA-Ladung ca. 0). Entsprechend wird für **1** trotz gleicher Ringfaltung (145°) eine etwas höhere Inversionsbarriere berechnet ($9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[15].

Der Stammkörper des neutralen **2**, C_3BH_5 (C_1 -Symmetrie), weist die gleichen Anzeichen einer 1,3-Wechselwirkung auf: Faltungswinkel (147°) und 1,3-Bindungsordnung (0.24) ähneln denen von $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5^-$, die Inversionsbarriere ($4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist allerdings deutlich kleiner.

Eingegangen am 6. April 1992 [Z 5281]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 142633-75-8; **3b**, 142633-72-5; **4**, 127628-93-7; **5a**, 142633-73-6; **8**, 142633-74-7; PhLi, 591-51-5; DurLi, 142633-71-4.

- [1] a) G. A. Olah, J. S. Staval, R. J. Spear, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5489–5497, zit. Lit.; b) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 114–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106, zit. Lit.; c) G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2798–2810, zit. Lit.; d) T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224–9232, zit. Lit.
- [2] a) C. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 275–279, zit. Lit.; b) P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [3] P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, H. Mayr, J. Chendrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1583–1585, zit. Lit.
- [4] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398–399.
- [5] 1,2-Wanderung einer Mesitylgruppe von einem trikoordinierten Bor- zum benachbarten Kohlenstoffatom haben wir kürzlich über ein Diborylcarben erklärt (dort **8**): M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 436–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 399–401.
- [6] M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1421–1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1370–1372.

- [7] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779–781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *25*, 788–790; H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.

- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{Si}_2\text{Li} \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$, Raumgruppe $P2/c$, $Z = 4$, $a = 1971.2(4)$, $b = 1345.0(3)$, $c = 1891.6(4)$ pm, $\beta = 104.84(3)^\circ$; 3836 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ auf Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei -80°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.2 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix verfeinert [9]. Für alle C-, O- und Si-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet, für die restlichen isotrop. Am Anion wurden alle H-Atome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten Temperaturfaktoren mitgeführt. Es sind zwei symmetrieeinabhängige $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]^+$ -Ionen vorhanden, beide mit C_2 -Symmetrie, d.h. Li^+ und ein O-Atom liegen auf einer zweizähligen Achse, und Li^+ ist planar umgeben. In beiden Kationen ist eine Ethylgruppe fehlgeordnet, was durch ein „Splitatom“-Modell mit 1:1-Besetzung beschrieben wurde. Wegen der unsicheren Geometrie wurden für diese Ethylgruppen keine H-Atomlagen einberechnet. Neben den zahlreichen peripheren Methylgruppen des Anions dürfte diese Lagefehlordnung der Grund für die relativ geringe Genauigkeit der Strukturbestimmung sein, die bei 448 Parametern mit $R = 0.098$ und $wR = 0.077$ (Gewicht $w = 1/\sigma^2(F_0)$) abschloß. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7515 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56362, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, 1989.

- [10] Es wurden Standardprozeduren und -basissätze verwendet, siehe z.B. W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986. Geometrische Parameter beziehen sich auf die MP2(Full)/6-31G*-optimierten Strukturen, Energien wurden auf dem QCISD(T)/6-31G*//MP2(Full)/6-31G* + ZPE(6-31G*)-Niveau ermittelt.
- [11] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919; c) W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer in *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.
- [12] Huzinaga-Basis (S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, Canada, 1971), kontrahiert wie folgt: B,C 7s3p (4111.21), H 3s (21). Es wurden die MP2/6-31G*-optimierten Geometrien verwendet (Notation DZ/MP2//6-31G*).
- [13] a) A. E. Reed, R. B. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; b) A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. Die genannten Werte wurden mit dem 6-31G*-Basisatz für die MP2/6-31G*-optimierten Geometrien erhalten.
- [14] K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [15] R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 118–120; D. Cremer, E. Kraka, T. S. Shee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. McDougall, *ibid.* **1983**, *105*, 5069–5075; J. W. de M. Carneiro, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.

Hydridübertragung durch Hydridokomplexe, ionische Hydrierung von Aldehyden und Ketonen sowie Struktur eines Alkoholkomplexes**

Von Jeong-Sup Song, David J. Szalda, R. Morris Bullock*, Christophe J. C. Lawrie, Mikhail A. Rodkin und Jack R. Norton*

Die Übertragung von Wasserstoff als Proton H^+ , Wasserstoffatom H^\bullet oder Hydrid H^- ist ein entscheidender Schritt in vielen katalytischen und stöchiometrisch ablaufenden Reaktionen mit Metallhydriden^[1]. Die Kinetik der Protonen-

[*] Dr. R. M. Bullock, Dr. J.-S. Song, Dr. D. J. Szalda^[+]
Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory
Upton, NY 11733 (USA)
Prof. J. R. Norton, Dr. C. J. C. Lawrie, Dr. M. A. Rodkin
Department of Chemistry, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523 (USA)

[+] Ständige Anschrift:
Department of Natural Sciences, Baruch College
New York, NY 10010 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences (DE-AC 02-76CH00016, Brookhaven National Laboratory) und von der National Science Foundation (Grant CHE-9120454, Colorado State University) gefördert.