

ses sterisch anspruchsvollsten Disilylens von gelb im Festkörper zu tiefrot in Lösung, läßt vermuten, daß **1c** in Lösung eine verdrillte Form annimmt, um sterische Spannung abzubauen.

Eingegangen am 24. Februar 1994 [Z 6711]

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington)* **1981**, *214*, 1343.
- [2] Übersichtsartikel zu stabilen Disilylenen: a) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; b) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 17; c) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [3] a) M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8589; b) C. Liang, L. C. Allen, *ibid.* **1990**, *112*, 1039.
- [4] Mit Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilylen wurde bereits ein stabiles Tetraalkyldisilylen isoliert, es wurde jedoch nicht über eine Röntgenstrukturanalyse berichtet [5a]. Tetrakis(triethylsilyl)disilylen wurde durch UV-Spektroskopie während der Photolyse von Hexakis(triethylsilyl)cyclotrisilan nachgewiesen, aber nicht isoliert [5b]. 1992 wurden von West et al. (*E*-) und (*Z*)-1,2-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilylene beschrieben, bei denen die zusätzlich vorhandenen Trimethylsilylgruppen keinen nennenswerten Einfluß auf die Struktur hatten [5c].
- [5] a) S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 584; b) H. Matsumoto, A. Sakamoto, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1768; c) R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276.
- [6] a) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150; b) S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *ibid.* **1983**, *105*, 6524.
- [7] Analog entstand auch **1a** bei der Photolyse des entsprechenden Cyclo-trisilans, das durch reduktive Kupplung des entsprechenden Dibromsilans mit Naphthalinlithium in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 35% Ausbeute hergestellt wurde.
- [8] Für alle Strukturbestimmungen gilt: Die Reflexe wurden auf einem Rigaku-AFC-SPR-Diffraktometer mit rotierender Anode (45 kV, 200 mA) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Da sich die Signale von **1b** bei tiefen Temperaturen verbreiterten, wurde **1b** bei Raumtemperatur, **1a** und **1c** bei tieferen Temperaturen vermessen. Kristallstrukturdaten für **1a** (150 K): triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.225(10)$ ,  $b = 11.651(7)$ ,  $c = 8.571(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.20(7)$ ,  $\beta = 111.03(8)$ ,  $\gamma = 105.22(6)^{\circ}$ ,  $V = 942.6(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.01 \text{ g cm}^{-3}$ . Es wurden 5157 Reflexe gemessen, von denen 2655 [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ] für die Verfeinerung verwendet wurden.  $R = 0.105$ ,  $R_w = 0.105$ . Kristallstrukturdaten für **1b** (286 K): monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 22.585(4)$ ,  $b = 7.988(1)$ ,  $c = 20.778(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.84(1)^{\circ}$ ,  $V = 3548.0(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.968 \text{ g cm}^{-3}$ . Es wurden 5243 Reflexe gemessen, von denen 2866 [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ] für die Verfeinerung verwendet wurden.  $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.057$ . Kristallstrukturdaten für **1c** (170 K): monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 19.220(3)$ ,  $b = 14.384(1)$ ,  $c = 17.089(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.88(1)^{\circ}$ ,  $V = 4414.5(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$ . Es wurden 4973 Reflexe gemessen, von denen 3593 [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ] für die Verfeinerung verwendet wurden.  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.076$ . Die Moleküle **1a** und **1c** weisen ein kristallographisches Symmetriezentrum, **1b** dagegen eine zweizählige Symmetrieachse auf. Alle Berechnungen wurden auf einem ACOS-2000-Computer an der Tohoku University mit dem UNICS-III-System und dem RANTAN81-Programm durchgeführt. Während die  $R$ -Werte für **1b** und **1c** recht gut waren, war der für **1a** relativ groß. Die endgültige Differenzdichtekarte von **1a** zeigte einige nicht zu vernachlässigende Reste elektronendichten nahe der Si=Si-Bindung. Sie können erklärt werden, wenn man ein ähnliches Phänomen annimmt, wie es in (*E*)-1,2-Di(1-adamantyl)dimesityldisilylen beobachtet wurde [9]. Schließt man nur drei Si-Atome des Nebenprodukts mit einer Besetzung von 15% ein, wird der  $R$ -Wert um 0.04 reduziert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 2664.
- [10] Vor kurzem berichteten Okazaki et al. über eine außergewöhnlich lange Si-Si-Doppelbindung [2.228(2) Å] in (*E*)-Tb(Mes)Si=Si(Mes)Tb (Tb = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl, Mes = 2,4,6-trimethylphenyl); N. Tokitoh, H. Suzuki, r. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.
- [11] a) H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1982**, 1251. b) Der Vergleich zwischen  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen mag nicht uneingeschränkt zulässig sein, da, wie von einem Gutachter angemerkt wurde, die Hybridisierung der ungesättigten Siliciumatome erheblich von einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung abweicht, vgl. W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

- [12] Die Festkörper-UV/VIS-Spektren von **1a–1c** in KBr-Preßlingen waren wenig unterschiedlich mit einem Absorptionsmaximum jeweils um etwa 420 nm.
- [13] a) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, *3*, 793; b) B. D. Shepherd, C. F. Campana, R. West, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1.
- [14] a) H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **1909**, *30*, 165; b) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 143; c) Y. Tapuhi, O. Kalisky, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1949, zit. Lit.

## Nichtreaktive Wechselwirkungen zwischen Ethen und Halogenen: Nachweis des $\pi$ -Donor-Komplexes $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{BrCl}$ durch Mikrowellenspektroskopie\*\*

H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon\* und J. C. Thorn

Wir berichten über die erste Charakterisierung eines zwischen Ethen und einem Halogen oder einer Interhalogenverbindung in der Gasphase gebildeten  $\pi$ -Donor-Molekülkomplexes. Bei der Aufnahme des Mikrowellenspektrums von  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{BrCl}$  wurde eine schnellmischende Düse verwendet, um die chemisch reaktiven Komponenten bis zu dem Punkt getrennt zu halten, an dem sie gleichzeitig in den evakuierten Fabry-Pérot-Resonator eines Fourier-Transform(FT)-Mikrowellenspektrometers expandierten. Die beim Zusammentreffen der Gase entstehenden Komplexe haben sehr niedrige innere Energien und expandieren stoßfrei, so daß ein Fortschreiten der Reaktion verzögert ist. Die Eigenschaften der eingefrorenen Spezies wurden aus einer Analyse des Rotationsspektrums bestimmt.

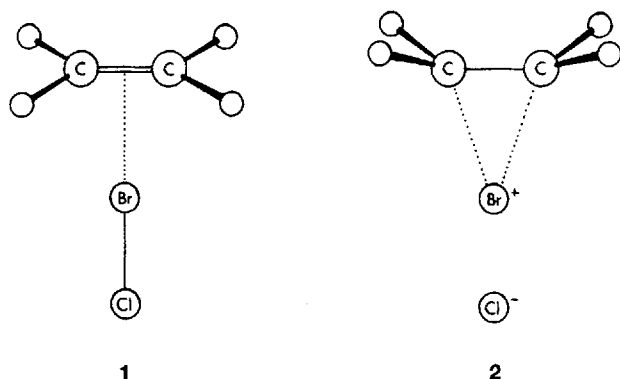
Die Additionsreaktion von beispielsweise molekularem Brom an ein Alken wurde unter „Dunkelbedingungen“, d. h. unter Vermeidung der Bildung von Radikalen, und in einer polaren Umgebung bereits eingehend untersucht<sup>[1]</sup>. Sie verläuft vermutlich über ein Zwischenprodukt, das beim Zusammentreffen des elektrophilen  $\text{Br}_2$  mit dem nucleophilen Alken gebildet wird<sup>[2]</sup>. Bei Verwendung von  $\text{BrCl}$  als Elektrophil ist die Addition ungefähr 400 mal schneller<sup>[1, 2]</sup>; dies ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die polare Interhalogenverbindung  $\delta^+ \text{BrCl} \delta^-$  ein stärker elektrophiles Halogenierungsmittel ist als  $\text{Br}_2$ .

Für die Reaktion eines Halogens mit einem  $\pi$ -Donor wie Ethen können zwei Typen reaktiver Zwischenprodukte in Betracht gezogen werden. Dem Vorschlag von Mulliken<sup>[3]</sup> folgend, beziehen wir uns auf einen „lockeren“ Komplex (outer complex) vom Typ **1** und einen „festen“ Komplex (inner complex) vom Typ **2**, in welchem ein deutlicher Ladungstransfer vorliegt. Es wurde vorgeschlagen<sup>[4, 5]</sup>, daß unter polaren Dunkelbedingungen die Addition eines Halogens an ein Alken vom Komplex des Typs **1** zum Halogenium-Ion des Typs **2** verläuft, welches anschließend nucleophil, z. B. von  $\text{Cl}^-$ , angegriffen wird. Andere, ähnliche Mechanismen wurden gleichfalls diskutiert<sup>[1]</sup>. Obwohl reaktive Zwischenstufen der Typen **1** und **2** häufig postuliert worden sind, sind sie experimentell schwierig zu charakterisieren; dies gilt aufgrund der schnellen nachfolgenden Reaktion insbesondere für das Prototyp-Alken  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Des-

\* Prof. A. C. Legon, Dr. H. I. Bloemink, K. Hinds, J. C. Thorn  
Department of Chemistry, University of Exeter  
Stocker Road, GB-Exeter EX44QD (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 392/263-434

\*\* Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council durch ein Research Grant und ein Stipendium (K. H.) sowie vom Ruth King Trust of the University of Exeter durch ein Stipendium (J. C. T.) gefördert.

halb ist es von Interesse, jeden von Ethen, z.B. mit BrCl, gebildeten Molekülkomplex zu charakterisieren. Welche Struktur weist der Komplex auf? In welchem Ausmaß wird bei seiner Bildung die elektrische Ladung neu verteilt? Ist **1** oder **2** in der Gasphase die angemessenere Beschreibung?



Die Mikrowellen- oder Rotationsspektroskopie hat sich als eine leistungsfähige Methode zur Beobachtung von isolierten Molekülkomplexen in der Gasphase erwiesen<sup>[6]</sup>; allerdings wird sie normalerweise an vorgemischten Komponenten, die in Kontakt mit Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen sind, durchgeführt. Da sogar die sogenannten Gasphasen-Additionen von Chlor und Brom an Ethen Reaktionen an polaren Oberflächen sind<sup>[1]</sup>, findet unter solchen Bedingungen eine vorzeitige Reaktion der vorgemischten Gase statt. Wir haben das Problem einer vorzeitigen Reaktion nun dadurch überwunden, daß Rotationsspektroskopie an einem mit Überschall aus einer schnellmischenden Düse<sup>[7]</sup> in den geräumigen Fabry-Pérot-Resonator eines FT-Mikrowellenspektrometers expandierten Strahl des Gasgemisches ausgeführt wurde. Das wesentliche Merkmal der schnellmischenden Düse besteht darin, daß sich die reaktiven Komponenten erst bei gleichzeitiger Expansion aus einem Paar coaxialer und coterminaler Röhren in den evakuierten Resonator mischen. Bei Abwesenheit von Oberflächen werden Komplexe aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und BrCl nur an der Grenzfläche der konzentrischen Gasströme gebildet. Darüber hinaus befinden sie sich nach dem Zurücklegen einiger Düsen-Durchmesser (in unserem Experiment nach ungefähr 10 µs) in stoßfreier Expansion und sind dann bei einer sehr niedrigen effektiven Temperatur eingefroren, bevor sie auf eine Wand des Vakuumgefäßes auftreffen.

Das auf diese Weise beobachtete Rotationsspektrum des Grundzustands von (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, BrCl) ist das eines nahezu prolates asymmetrischen Kreisel, bei dem die *a*-Komponente des elektrischen Dipolmoments von Null verschieden ist<sup>[8]</sup>. Jeder Übergang hat eine für die Gegenwart von zwei Kernen mit Spin  $I = 3/2$  charakteristische Kernquadrupol-Hyperfeinstruktur. Eine ausführliche Analyse der Übergänge  $J = 5 \leftarrow 4$  und  $4 \leftarrow 3$  unter Verwendung der Watson-A-Reduktion<sup>[9]</sup> führte zu den in Tabelle 1 für die Isotopomere (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, <sup>79</sup>Br<sup>35</sup>Cl) und (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, <sup>81</sup>Br<sup>35</sup>Cl) aufgelisteten Grundzustands-Rotationskonstanten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $C_0$ , den Zentrifugalverzerrungskonstanten  $A_J$  und  $A_{JK}$ , den Halogen-Kernquadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{aa}(X)$  und  $\chi_{bb}(X) - \chi_{cc}(X)$  und der Brom-Spinrotationskonstanten  $M_{bb}(\text{Br})$ . Durch Verwendung von BrCl als Halogenverbindung stellten wir sicher, daß jede Spezies des Typs **1** ein deutliches elektrisches Dipolmoment und damit ein Spektrum vernünftiger Intensität aufwies.

Die spektroskopischen Konstanten aus Tabelle 1 erlauben mehrere Schlußfolgerungen über die Natur des beobachteten Komplexes:

Erstens ist der  $A_0$ -Wert für beide Isotopomere nur geringfügig größer als die Rotationskonstante  $C_0 = 24824.17(5)$  MHz des freien Ethens<sup>[10]</sup>. Dies liefert einen deutlichen Hinweis darauf, daß die BrCl-Untereinheit entlang der *c*-Achse des Ethens angeordnet ist, d.h. wie in **1** entlang der C<sub>2</sub>-Achse senkrecht zur Ethen-Ebene. Die geringe Zunahme ist nahezu sicher eine Folge von Nullpunkteffekten<sup>[11]</sup>. Die Differenz  $B_0 - C_0$  ist mit der Anordnung in **1** ebenfalls vereinbar, und die <sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br-Isotopeninvarianz der Rotationskonstanten ergibt, daß das Br-Atom nahe am Schwerpunkt des Komplexes liegt. Die planaren Momente  $P_b$  und  $P_c$  (siehe Tabelle 1) sind gegenüber

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten des Grundzustands zweier (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, BrCl)-Isotopomere [a].

Spektroskopische Konstanten	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , <sup>79</sup> Br <sup>35</sup> Cl)	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , <sup>81</sup> Br <sup>35</sup> Cl)
$A_0$ [MHz]	25114(95)	25016(99)
$B_0$ [MHz]	1228.2834(2)	1228.3003(2)
$C_0$ [MHz]	1188.2822(2)	1188.2984(2)
$A_J$ [kHz]	0.682(5)	0.679(5)
$A_{JK}$ [kHz]	21.4(3)	21.5(3)
$\chi_{aa}(\text{Br})$ [MHz]	882.54(3)	737.34(3)
$\chi_{aa}(\text{Cl})$ [MHz]	-94.71(2)	-94.72(2)
$\{\chi_{bb}(\text{Br}) - \chi_{cc}(\text{Br})\}$ [MHz]	12.88(5)	10.75(5)
$\{\chi_{bb}(\text{Cl}) - \chi_{cc}(\text{Cl})\}$ [MHz]	-0.21(4)	-0.25(4)
$M_{bb}(\text{Br})$ [kHz]	-3.4(3)	-4.0(3)
$P_b$ [uÅ <sup>2</sup> ] [b]	16.98(4)	17.03(4)
$P_c$ [uÅ <sup>2</sup> ] [b]	3.13(4)	3.17(4)
$\sigma_i$ [kHz] [c]	2.3	2.3

[a] Die Zahlen in runden Klammern sind die Standardfehler in Einheiten der letzten signifikanten Stelle. [b]  $P_a = \frac{1}{2}(I_b + I_c - I_a)$ ;  $\alpha, \beta, \gamma$  werden über  $a, b, c$  permutiert. [c] Standardabweichung der Anpassung.

$P_a = 16.8665(1)$  uÅ<sup>2</sup> bzw.  $P_b = 3.49188(2)$  uÅ<sup>2</sup> des freien Ethens<sup>[10]</sup> nahezu unverändert. Dies bestätigt nicht nur, daß eine gewinkelte Geometrie von Typ **1** vorliegt, sondern zeigt auch, daß die Dimensionen des Ethens durch die Komplexbildung allenfalls schwach gestört werden.

Zweitens wird die Annahme einer schwachen Wechselwirkung bestärkt, wenn die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten betrachtet werden. Für beide Isotopomere sind  $\chi_{aa}(\text{Br})$  und  $\chi_{aa}(\text{Cl})$  von den entsprechenden Werten  $\chi_0(X)$  für freies BrCl nur wenig verschieden<sup>[12]</sup>. Dies läßt auf nur geringe Änderungen im Gradienten des elektrischen Feldes entlang der BrCl-Achse schließen, wenn das zweiatomige Molekül seine Gleichgewichtsposition entlang der *c*-Achse des Ethens einnimmt. Darüber hinaus beträgt die Differenz  $\chi_{bb}(X) - \chi_{cc}(X)$  sowohl für  $X = \text{Br}$  als auch für  $X = \text{Cl}$  einen kleinen Bruchteil von  $\chi_0(X)$ <sup>[12]</sup> und zeigt so, daß die axiale Symmetrie der Verteilung der elektrischen Ladung von BrCl nur leicht gestört ist. Desgleichen legt auch der Wert  $k_e = 10.5(1)$  Nm<sup>-1</sup> für die Kraftkonstante der intermolekularen Streckung, wie er aus  $A_J$  bestimmt wurde<sup>[13]</sup>, eine schwache Wechselwirkung nahe. Er liegt in der gleichen Größenordnung wie bei vielen über Wasserstoffbrücken gebundenen Komplexen<sup>[14]</sup> und insbesondere wie bei den isostrukturellen Analogon (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCl)<sup>[15]</sup>. Von einem deutlichen Ladungstransfer, der einen Komplex des Typs **2** ergibt, wäre zu erwarten, daß schwache chemische Bindungen (und damit eine stärkere Wechselwirkung) vorliegen. Die Ähnlichkeit der Eigenschaften von (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCl) und (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, BrCl) macht es wahrscheinlich, daß elektrostatische Interpretationen<sup>[16, 17]</sup> der

Eigenschaften des ersteren (insbesondere die gewinkelte Geometrie) auch für den letzteren gelten.

Schließlich führten die Rotationskonstanten  $B_0$  und  $C_0$  von ( $C_2H_4$ , BrCl) unter der Annahme einer unveränderten Geometrie der Komponenten<sup>[18, 19]</sup> zu einem Wert von 2.979(1) Å für den Abstand des Mittelpunkts der C=C-Bindung zum Br-Atom in 1.

### Experimentelles

Rotationsspektren von ( $C_2H_4$ , BrCl) wurden mit Hilfe eines mit einer schnellmischenden Düse ausgerüsteten FT-Mikrowellenspektrometers [20] aufgenommen [7]. Ein Gemisch aus annähernd 2% Ethlen (Argo International) in Argon wurde durch die äußere der zwei konzentrischen Röhren der Düse bei einem Druck von 3 atm mit einer Frequenz von 2 Hz gepulst und mit einem kontinuierlichen Fluß eines äquimolaren Gemisches aus Chlor und Brom (Aldrich), der aus dem Ausgang der inneren Röhre herausströmt, gemischt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Halogengemisches wurde so geregelt, daß sich in der Vakuumzelle des Spektrometers ein konstanter Druck von  $1 \times 10^{-4}$  Torr einstellte. Die Spektren wurden im Frequenzbereich 8–13 GHz beobachtet. Für jedes Isotopomer wurden in Verbindung mit sechs Rotationsübergängen ungefähr 75 Hyperfeinkomponenten mit einer geschätzten Genauigkeit von 2 kHz gemessen.

Eingegangen am 15. März 1994 [Z 6762]

- [1] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Aufl., G. Bell, London, 1969, Kap. XIII, S. 964–982, zit. Lit.
- [2] P. B. D. de la Mare, R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, London, 1966, Kap. 6, S. 71–112, zit. Lit.
- [3] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 801–822.
- [4] I. Roberts, G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 947–948.
- [5] A. J. Downs, C. J. Adams in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, New York, 1971, Kap. 26, S. 1216.
- [6] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, 19, 197–237.
- [7] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1915–1921.
- [8] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra [Techniques of Organic Chemistry, Vol. 9 (Hrsg.: A. Weissberger)]*, Interscience, New York, 1970.
- [9] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 4517–4524.
- [10] F. Herlemont, M. Lyszyk, J. Lemaire, C. Lamheau, M. de Vleeschouwer, A. Fayt, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 94, 309–315.
- [11] A. C. Legon, P. D. Aldrich, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 625–630.
- [12] A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 215, 554–560.
- [13] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1477–1479.
- [14] A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 356–358.
- [15] P. D. Aldrich, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 2126–2134.
- [16] A. C. Legon, D. J. Millen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, 73, 71–77; *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16, 467–498.
- [17] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 2018–2025.
- [18] E. Hirota, Y. Endo, S. Saiko, K. Yoshida, I. Yamaguchi, K. Machida, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 89, 223–231.
- [19] Der für BrCl verwendete Wert  $r_0 = 2.1388$  Å wurde aus  $r_0 = (h/8\pi^2\mu B_0)^{1/2}$  berechnet, der  $B_0$ -Wert stammt aus Lit. [10].
- [20] A. C. Legon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, 34, 275–300.

## Ein stark verzerrtes und ein unverzerrtes Boriran; durch C-B-Hyperkonjugation induzierte C-Si-Hyperkonjugation\*\*

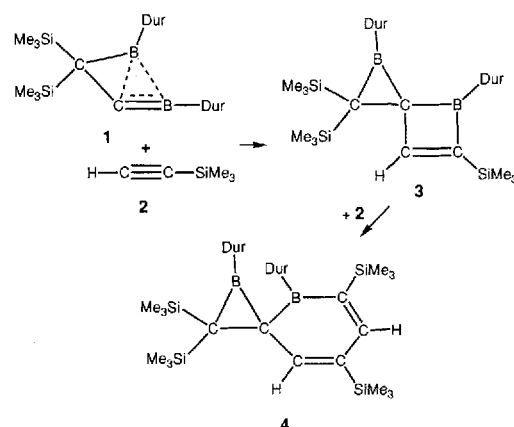
Christian Balzereit, Claudia Kybart,  
Heinz-Jürgen Winkler, Werner Massa und  
Armin Berndt\*

Das Methylenboran **1**<sup>[1]</sup> addiert bei  $-30^\circ\text{C}$  Trimethylsilylacetilen **2** unter Bildung des 1,4-Diborasp[ro]2.3]hex-5-ens **3**, dessen

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. C. Balzereit, Dipl.-Chem. C. Kybart, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-8917

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

Vierling bereits bei dieser Temperatur durch ein weiteres Molekül **2** zum Sechsring des 1,4-Diborasp[ro]2.5]octa-5,7-diens **4** erweitert wird (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).



Einige physikalische Daten von **3** und **4** finden sich in Tabelle 1; Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **3** und **4** im Kristall<sup>[2]</sup>.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von **3**, **4** und **8**.

**3**: farblose Kristalle, Schmp.  $100^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute (NMR-spektroskopisch): quantitativ. –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.02, 0.39$  (je s, je 9H,  $\text{SiMe}_3$  am Dreiring),  $0.23$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$  am Vierling),  $2.28, 2.35, 2.38, 2.39, 2.49, 2.77$  (je s, zus. 24H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ),  $7.05, 7.44$  (je s, je 1H, *p*-H),  $8.11$  (s, 1H, CH im Vierling);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -1.3$  (q, 3C,  $\text{SiMe}_3$  am Vierling),  $2.1, 3.0$  (je q, je 3C,  $\text{SiMe}_3$  am Dreiring),  $19.3, 19.5, 19.95, 20.0, 20.5, 20.8$  (je q, zus. 8C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ),  $24.7$  (s, 1C,  $\text{CSi}_2$ ),  $53.1$  (s, 1C,  $\text{CB}_2$ ),  $129.9$  (d, 1C, *p*-C),  $131.7$  (s, 1C, *i*-C),  $132.3, 132.5, 133.7, 134.5$  (je s, je 1C, *o*- und *m*-C),  $137.5$  (d, 1C, *p*-C),  $138.4$  (s, 1C, *i*-C),  $146.0$  (br. s, 2C, *o*-C im Dreiring),  $154.3$  (d,  $^1J(\text{C,H}) = 168$  Hz, 1C, CH im Vierling),  $176.1$  (s, 1C, =CB im Vierling);  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz, Pentan,  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 32, 69$ .

**4**: farblose Kristalle, Schmp.  $143^\circ\text{C}$  (Umwandlung in **8**), Ausbeute: 60%. –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.23, -0.03, 0.21, 0.29$  (je s, je 9H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $1.40, 1.44, 1.79, 2.03, 2.13, 2.18, 2.26, 2.49$  (je s, je 3H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ),  $6.79, 7.16$  (je s, je 1H, *p*-H),  $7.12, 7.91$  (je d,  $^4J(\text{H,H}) = 0.7$  Hz, je 1H, CH im Sechsring);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.8, 0.5, 3.8, 4.0$  (je q, je 3C,  $\text{SiMe}_3$ ),  $17.7, 19.8, 20.0, 20.2, 20.3, 20.8, 21.5, 23.1$  (je q, je 1C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ),  $42.3$  (s, 1C,  $\text{CSi}_2$ ),  $71.7$  (s, 1C,  $\text{CB}_2$ ),  $129.4, 136.4$  (je d, je 1C, *p*-C),  $130.9$  (s, 1C,  $\text{BCSi}$ ),  $131.8, 132.5, 132.8, 133.0, 133.3, 134.1, 136.1, 142.2, 143.6$  (je s, je 1C, *o*- und *m*-C sowie  $\text{CSi}$  im Sechsring),  $143.9, 147.2$  (je s, je 1C, *i*-C),  $152.5$  (d,  $^1J(\text{C,H}) = 148$  Hz, 1C, CH im Sechsring),  $161.4$  (d,  $^1J(\text{C,H}) = 152$  Hz, 1C, CH im Sechsring);  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 57, 69$ .

**8**: farblose Kristalle, Schmp.  $134^\circ\text{C}$ , Ausbeute: quantitativ. –  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.34, 0.04, 0.16, 0.31$  (je s, je 9H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $1.68, 2.02, 2.16, 2.26, 2.28, 2.29, 2.46, 2.51$  (je s, je 3H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ),  $4.01$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.6$  Hz, 1H,  $\text{HCSi}$ ),  $6.95, 7.02$  (je s, je 1H, *p*-H),  $7.23$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.6$  Hz, 1H, =CH im Sechsring);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0.9, 0.6, 1.1, 3.6$  (je q, je 3C,  $\text{SiMe}_3$ ),  $19.8, 20.1, 20.4, 21.0, 21.1, 22.2, 25.5$  (je q, zus. 8C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ),  $48.6$  (s, 1C,  $\text{CSi}_2$ ),  $62.6$  (d,  $^1J(\text{C,H}) = 117$  Hz, 1C,  $\text{CHSi}$ ),  $130.5, 130.9$  (je d, je 1C, *p*-C),  $132.2, 132.51, 132.54, 132.8, 133.6, 133.9, 134.2, 134.9, 135.5, 136.0$  (je s, je 1C, *o*- und *m*-C sowie = $\text{CSi}$ ),  $138.5$  (s, 1C,  $\text{BCCSi}_2$ ),  $146.0, 146.7$  (je s, je 1C, *i*-C),  $151.4$  (d,  $^1J(\text{C,H}) = 153$  Hz, =CH),  $198.1$  (s, 1C,  $\text{BCCSi}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 43, 72$ .

Der Vierling in **3** ist längs der kurzen<sup>[3]</sup> (186.9 pm) B-C-Diagonalen um  $30^\circ$  gefaltet. Dies war wegen der NMR-spektroskopisch festgestellten Abschirmung des Boratoms ( $\delta(^{11}\text{B}) = 32$ ) und der Entschirmung des benachbarten trikoordinierten C-Atoms ( $\delta(^{13}\text{C}) = 176.1$ ), die eine starke 1,3-Wechselwirkung<sup>[4]</sup> anzeigen, zu erwarten.

HF/STO-3G- oder 6-31G\*- und MP2/6-31G\*-Rechnungen für das unsubstituierte 1,4-Diborasp[ro]2.3]hex-5-en bzw. für