

- [10] Kristallstrukturanalysen von **4** und **7**: $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)]\text{[C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{P}]$, $[\{\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\}\text{[C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{P}]\}$: gelbe Kristalle {gelbe Kristalle}, Kristalldimensionen $0.15 \times 0.40 \times 0.45$ { $0.35 \times 0.35 \times 0.50$ } mm 3 ; $M = 529.7$ {1104.6}; triklin {hexagonal}; Raumgruppe $\overline{\text{P}T}$ (Nr. 2) { $P6_3$ (Nr. 173)}, $a = 8.908(5)$ {15.116(3)}, $b = 11.888(3)$, $c = 16.994(4)$ {18.735(7)} Å, $\alpha = 89.65(2)$, $\beta = 80.68(3)$, $\gamma = 77.43(3)$ °, $V = 1.733(1)$ {3.707(2)} nm 3 , $Z = 2$ {2}, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.89$ {0.65} mm $^{-1}$, $T = 200$ {193} K, $F(000) = 584$ {1220}. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung 7839 {2124} Reflexe bis $2\theta_{\max} = 130^\circ$ {120°} gemessen, von denen 5891 {1884} unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (SHELXL-93 [11]), $wR2(F^2) = 0.199$ {0.291}, $R(F) = 0.067$ {0.101}, 375 {268} Parameter, 24 {201} Restraints. Für **4** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12] durchgeführt. Eine Imino-*t*Bu-Gruppe ist fehlgeordnet. Für **7** wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -Scans durchgeführt und die absolute Struktur durch x -Verfeinerung [13] bestimmt. Der relativ hohe R -Wert ist auf die Fehlordnung der *p-t*Bu-Gruppe und der THF-Moleküle zurückzuführen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58351 angefordert werden.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [13] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [14] a) R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1119–1124; b) M. Frost, Dissertation, Universität Bonn, 1994.
- [15] E. Nicke, D. Gudat in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 392–404.
- [16] O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 829–830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 789–790.
- [17] Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92-Programmpaket durchgeführt. Gaussian 92, Revision A: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, J. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Comer, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. De Frees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992. Sämtliche Strukturen wurden durch Schwingungsanalysen (in der harmonischen Näherung) charakterisiert.
- [18] W. W. Schoeller, J. Strutwolf, E. Niecke, THEOCHEM, eingereicht.

Nichtklassisch stabilisierte planare Allene: niedrige Rotationsbarrieren für Doppelbindungen von Allenen**

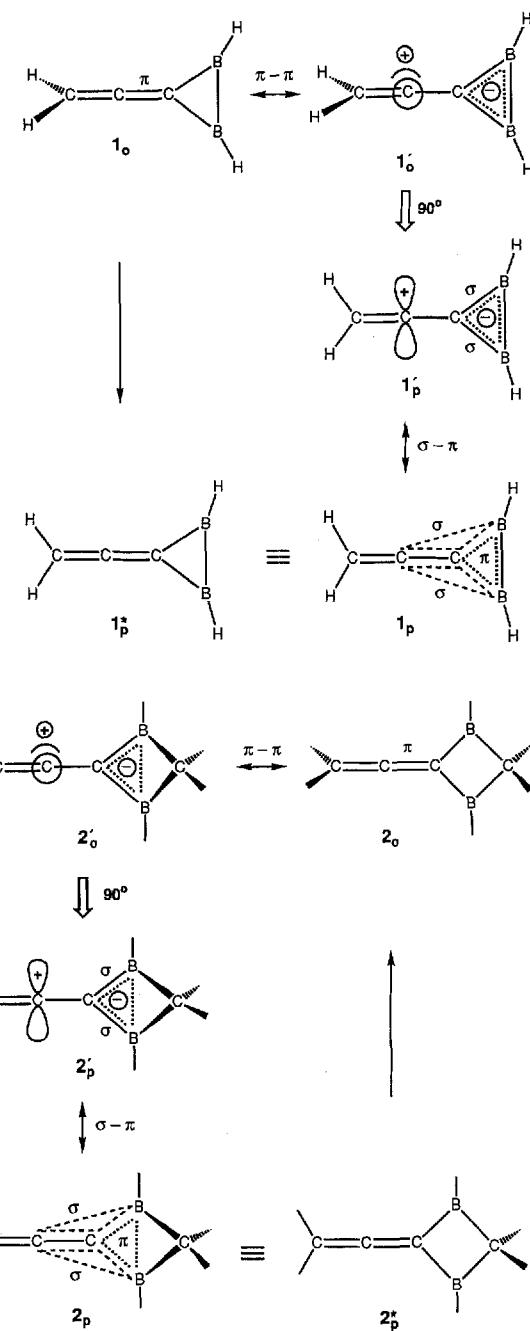
Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Sigrid Woćadlo, Stefan Fau, Werner Massa, Gernot Frenking und Armin Berndt*

Nach MP2/4-31G-Rechnungen von Schleyer et al.^[1] ist das orthogonale Allen **1_o** um 11.6 kcal mol⁻¹ energiereicher als das planare **1_p**, das durch die klassische Formel **1_p*** eher irreführend beschrieben wird. Die Polarisierung der den Boratomen benachbarten C-C-Doppelbindung in **1_o** führt zur Stabilisierung der negativen Ladung im 2π -Elektronen-Aren Diboriranid^[2] (Grenzformel **1_o'**). Die positive Ladung des formalen Vinyl-Kations kann aber erst nach Rotation um die polarisierte Doppelbindung durch C-B-Hyperkonjugation mit den gespannten C-B- σ -Bindungen^[2, 3] des Dreirings stabilisiert werden und zwar optimal im planaren **1_{p'}**. Diese nichtklassischen Wechselwirkungen in **1_{p'}** lassen sich durch 3c2e-Bindungen adäquat^[2] beschreiben. Wir stellen hier mit **1** verwandte, klassische ortho-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. D. Steiner, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, S. Woćadlo, S. Fau, Prof. Dr. W. Massa, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28 89 17

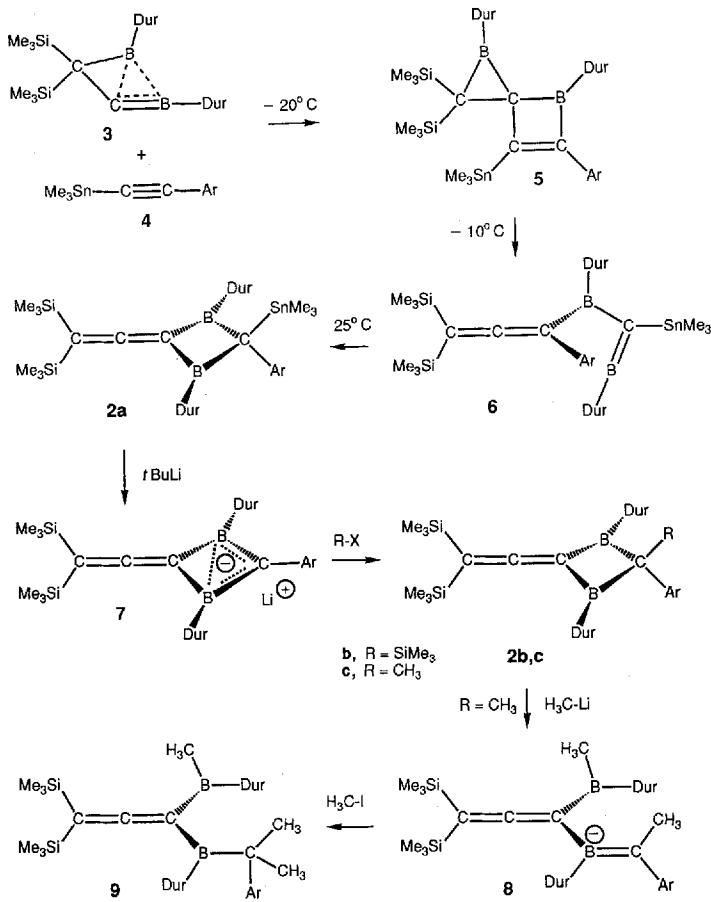
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

gonale Allene **2_o** vor, deren bemerkenswert niedrige Barrieren der Rotation um C-C-Doppelbindungen sich mit planaren, nichtklassischen Allenen **2_p** als Barrierenkonformationen erklären lassen. Diese werden wie beschrieben stabilisiert, wobei das 2π -Elektronen-Aren Diboriranid in **1** durch das 2π -Elektronen-Homoaren Homodiboriranid^[4] in **2** ersetzt ist.



Das Methylenboran **3**^[2] (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl) addiert bei -20°C an das Alkin **4** unter Bildung von **5**, das bei -10°C zu **6** isomerisiert^[5], **6** wandelt sich bei 25°C in das Allen **2a** um, in dem der Arylrest, der in **6** mit einem Allen-C-Atom verknüpft ist, an das sp³-C-Atom zwischen den beiden Boratomen gebunden ist.

Das Allen **2a** lässt sich durch Zinn/Lithium-Austausch mit *t*BuLi zur Lithiumverbindung **7** umsetzen, die mit Chlortrimethylsilan (X = Cl) oder Methyliodid (X = I) die Allene **2b** bzw. **2c** ergibt. Das 1,1-Diboryllallen **9** wurde mit Methylolithium und



anschließend Methyliodid aus **2c** über **8** zu Vergleichszwecken hergestellt.

Die Konstitutionen der Verbindungen **2a–c**, **5**, **6** und **9** folgen aus ihren NMR-Daten (Tabelle 1), die von **2a** und **2c** werden durch Kristallstrukturanalysen^[6] (Abb. 1, Tabelle 2) bestätigt.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2a–c**, **5**, **6** und **9**.

2a: gelbe Kristalle, Schmp. 128 °C, Ausbeute 60%. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}, -40^\circ\text{C}$): δ = 0.15, 0.34 (je br.s, je 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.35 (br.s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06, 2.18, 2.26, 2.52 (je s, je 6H, σ - und $m\text{-CH}_3$), 6.83 (s, 2H, $p\text{-H(Dur)}$), 7.16 (d, 2H, $p\text{-H(Ar)}$), 7.19 (t, 1H, $p\text{-H(Ar)}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -3.5 (q, 3C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 0.7, 1.4 (je br.q, je 3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.4, 19.5, 19.6, 20.4 (je q, je 2C, σ - und $m\text{-CH}_3$), 31.1 (q, 6C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (s, 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.1 (s, 1C, CSi_2), 81.1 (s, 1C, $\text{sp}^3\text{-CB}_2$), 92.2 (s, 1C, $\text{sp}^2\text{-CB}_2$), 117.3 (d, 1C, $p\text{-C(Ar)}$), 122.9 (d, 2C, $\sigma\text{-C(Ar)}$), 130.7 (d, 2C, $p\text{-C(Dur)}$), 132.6, 132.8, 133.6, 133.8 (je s, je 2C, σ - und $m\text{-C(Dur)}$), 141.6 (s, 1C, $i\text{-C(Ar)}$), 142.7 (br.s, 2C, $i\text{-C(Dur)}$), 149.1 (s, 2C, $m\text{-C(Ar)}$), 199.7 (s, 1C, $\text{C}=\text{C=C}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 63.

2b: gelbe Kristalle, Schmp. 137 °C, Ausbeute 81 %. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , –40 °C): $\delta = -0.23$, 0.18 (je s, je 9 H, $\text{sp}^2\text{-CSi}(\text{CH}_3)_3$), 0.06 (s, 9 H, $\text{sp}^3\text{-CSi}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.74, 2.06, 2.25, 2.41 (je s, je 6 H, σ -und $m\text{-CH}_3$), 6.75 (d, 2 H, $\sigma\text{-H(Ar)}$), 6.89 (m, 3 H, $p\text{-H(Ar)}$ und $p\text{-H(Dur)}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 0.6$, 1.5 (je q, je 3 C, $\text{sp}^2\text{-CSi}(\text{CH}_3)_3$), 2.4 (q, 3 C, $\text{sp}^3\text{-CSi}(\text{CH}_3)_3$), 19.8, 20.0, 21.2 (je q, zus. 8 C, σ - und $m\text{-CH}_3$), 31.0 (q, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.2 (s, 1 C, CSI_2), 77.6 (s, 1 C, $\text{sp}^3\text{-CB}_2$), 96.5 (br.s, 1 C, $\text{sp}^2\text{-CB}_2$), 116.6 (d, 1 C, $p\text{-C(Ar)}$), 124.3 (d, 2 C, $\sigma\text{-C(Ar)}$), 130.5 (d, 2 C, $p\text{-C(Dur)}$), 132.7, 132.9, 133.6, 133.8 (je s, je 2 C, σ - und $m\text{-C(Dur)}$), 142.4 (s, 1 C, i-C(Ar)), 142.9 (s, 1 C, i-C(Dur)), 148.0 (s, 2 C, $m\text{-C(Ar)}$), 198.4 (s, 1 C, $\text{C}=\text{C}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 67$.

2c: gelbe Kristalle. Schmp. 157 °C, Ausbeute 63 %. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , – 100 °C): δ = 0.04, 0.26 (je s, je 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (s, 3 H, B_2CCH_3), 1.75, 2.11, 2.25, 2.40 (je s, je 6 H, σ - und $m\text{-CH}_3$), 6.84 (s, 2 H, $p\text{-H(Dur)}$), 6.91 (d, 2 H, $\alpha\text{-H(Ar)}$), 7.03 (t, 1 H, $\rho\text{-H(Ar)}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.1 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.5, 19.9 (8 C, σ - und $m\text{-CH}_3$), 31.2 (6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 (1 C, B_2CCH_3), 34.5 (2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.9 (1 C, $\text{sp}^3\text{-CB}_2$), 70.7 (1 C,

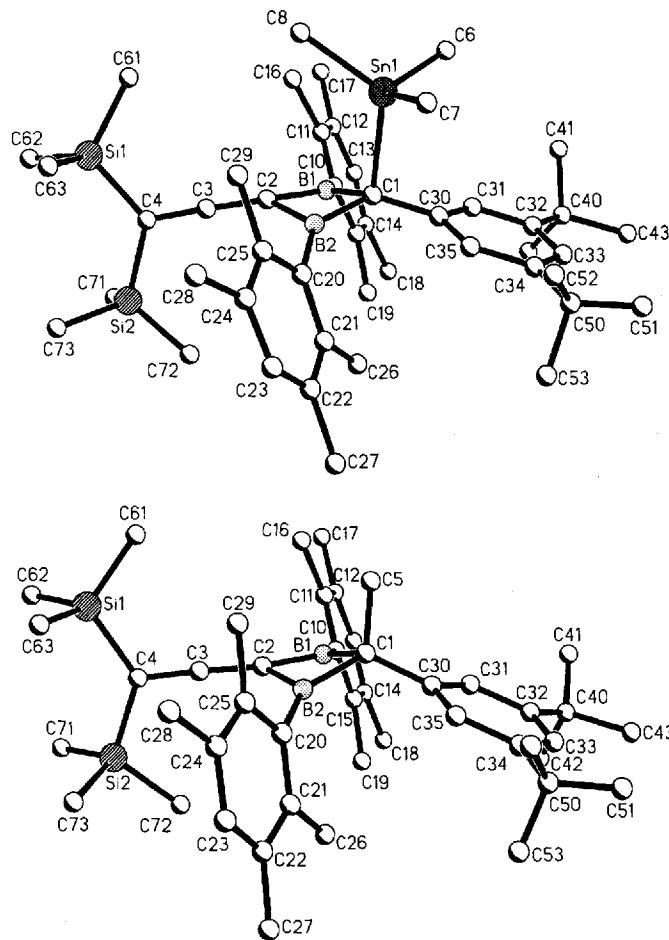


Abb. 1. Strukturen von **2a** (oben) und **2c** (unten) im Kristall.

Das Signal $\delta = 85$ im ^{11}B -NMR-Spektrum von **9** liegt im Bereich der chemischen Verschiebungen von Boratomen ohne konjugative Wechselwirkung mit π -Donoren: Die Borylsub-

CSi_2), 97.4 (1C, $\text{sp}^2\text{-CB}_2$), 117.7 (1C, $p\text{-C(Ar)}$), 122.6 (2C, $\sigma\text{-C(Ar)}$), 130.7 (2C, $p\text{-C(Dur)}$), 132.8, 133.4 (je 4C, σ - und $m\text{-C(Dur)}$), 143.4 (2C, $i\text{-C(Dur)}$), 147.3 (1C, $i\text{-C(Ar)}$), 149.8 (2C, $m\text{-C(Ar)}$), 200.0 (1C, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 74$.

5: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃, -40 °C): δ = -9.9 (3 C, Sn(CH₃)₃), 2.6, 2.3 (je 3 C, Si(CH₃)₃), 28.7 (1 C, CSi₂), 55.7 ($^2\text{J}(\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 62.8 Hz, 1 C, CB₂), 167.8 ($^1\text{J}(\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 383.6 Hz, 1 C, C=CSn(CH₃)₃), 179.6 (1 C, C=CSn(CH₃)₃); die übrigen Signallagen konnten wegen Überlagerung mit den Signalen der Edukte und des Produkts **6** nicht eindeutig bestimmt werden.

6: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , -20°C): $\delta = -6.1$ (q, 3 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 0.4 (q, 6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.5, 19.7, 20.7, 21.0 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 31.1 (q, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 78.0 (br.s, $^1\text{J}(\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 46.5$ Hz, 1 C, CB_2), 78.9 (s, 1 C, CSi_2), 99.1 (s, 1 C, $\text{C}=\text{CB}$), 119.4 (d, 1 C, p -C(Ar)), 123.4 (d, 2 C, *o*-C(Ar)), 128.9 (br.s, 1 C, *i*-C(Dur)), 128.8 (d, 1 C, p -C(Dur)), 132.1, 132.3, 133.0 (je s, zusammen 8 C, *o*- und *m*-C(Dur)), 135.8 (d, 1 C, p -C(Dur)), 141.6 (s, 1 C, *i*-C(Ar)), 142.9 (d, 2 C, *o*-C(Dur)), 148.3 (br.s, 1 C, *i*-C(Dur)), 149.1 (s, 2 C, *m*-C(Ar)), 211.5 (s, 1 C, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$).

9: gelbe Kristalle, Schmp. 179 °C, Ausbeute 73 %. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.25$ (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.91 (s, 3 H, H_3CB), 1.12 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.55, 1.77, 1.79, 1.97 (je s, zus. 30 H, $\text{CH}_3\text{(Dur)}$ und $\text{ArC}(\text{CH}_3)_2$), 6.38, 6.55 (je s, je 1 H, $p\text{-H(Dur)}$), 6.82 (d, 2 H, $\sigma\text{-H(Ar)}$), 6.94 (t, 1 H, $p\text{-H(Ar)}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.2$ (q, 6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 13.9 (q, 1 C, H_3CB), 18.8, 18.9, 19.6, 21.1 (je q, je 2 C, σ - und $m\text{-CH}_3$), 28.1 (q, 2 C, $\text{ArC}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 (q, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.1 (s, 1 C, $\text{ArC}(\text{CH}_3)_2$), 72.6 (s, 1 C, CSi_2), 91.2 (br.s, 1 C, CB_2), 118.1 (d, 1 C, Ar), 121.5 (d, 2 C, $\sigma\text{-C(Ar)}$), 129.3, 129.4 (d je 1 C, $p\text{-C(Dur)}$), 130.3, 130.8, 131.7, 132.0 (je s, je 2 C, σ - und $m\text{-C(Dur)}$), 147.7 (s, 2 C, $m\text{-C(Ar)}$), 147.8, 149.3 (je br.s, je 1 C, $i\text{-C(Dur)}$), 149.8 (s, 1 C, $i\text{-C(Ar)}$), 212.6 (s, 1 C, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 85$.

Tabelle 2. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] der Strukturen von **2a** und **2c** im Kristall.

	2a	2c	2a	2c [a]
C1-B1	156.3(10)	160.2(12)	B1-C1-Sn	105.3(4)
C1-B2	156.9(10)	162.8(12)	B2-C1-Sn	104.5(4)
C2-B1	157.8(10)	151.7(12)	Sn-C1-C30	100.4(4)
C2-B2	155.9(10)	153.1(12)	C1-B1-B2-C2	159.7(4)
B1-B2	208.5(12)	211.1(14)		157.2(9)
C2-C3	131.6(10)	136.3(11)		
C3-C4	131.3(10)	131.8(11)		

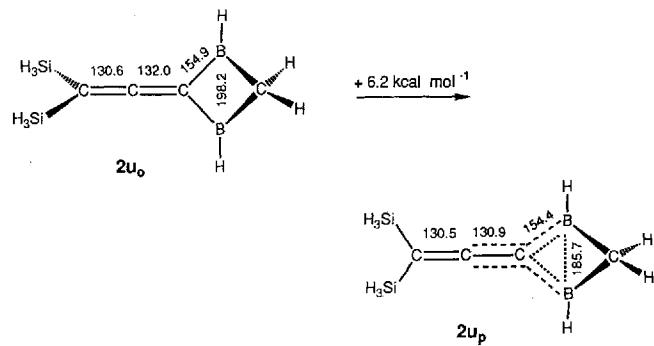
[a] C5 statt Sn.

stituenten sind infolge gegenseitiger sterischer Hinderung so verdrillt, daß die leeren p-Atomorbitale an den beiden B-Zentren nicht mit den π -Elektronen des Allens wechselwirken können. Das Signal $\delta = 74$ im ^{11}B -NMR-Spektrum von **2c** weist auf eine π -Delokalisierung entsprechend **2'c** hin, die eine relativ lange C2-C3-Bindung sowie C2-B1- und C2-B2-Bindungen zur Folge hat, die kürzer sind als die in **2a** (siehe Tabelle 2). In **2a** spielt diese π -Delokalisierung eine geringere Rolle, da der Elektronenmangel an den Boratomen wegen der C-Sn-Hyperkonjugation kleiner ist, die zu einer langen C1-Sn-Bindung (224 im Vergleich mit 212–214 pm für die Sn-CH₃-Bindungen), kleinen Winkeln B-C-Sn und Sn-C-C(Aryl), relativ kurzen C1-B1- und C1-B2-Abständen sowie einer Abschirmung der Boratome ($\delta(^{11}\text{B}) = 63$) führt.

Für die geminalen Trimethylsilylgruppen in **2a–c** weisen die ^1H -NMR-Spektren nur unterhalb von 300, 263 bzw. 173 K zwei Signale auf, die sich bei höherer Temperatur verbreitern und bei 315, 273 bzw. 183 K koaleszieren. Aus den Koaleszenztemperaturen und den Differenzen der chemischen Verschiebungen bei langsamem Austausch wurden die Barrieren des Austauschs zu 14.5 (**2a**), 12.6 (**2b**) und 8.6 kcal mol⁻¹ (**2c**) berechnet.

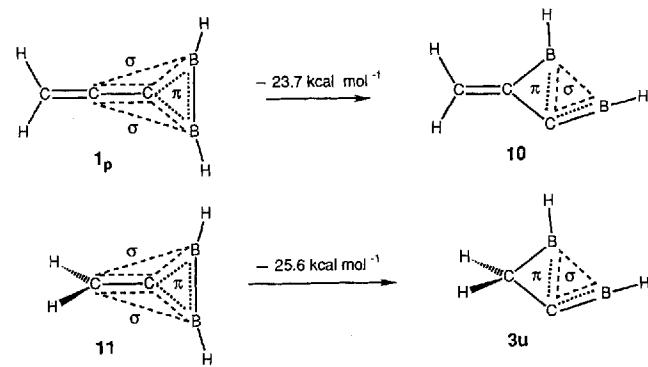
Die geringe Höhe der Barrieren – üblicherweise erfordert die Rotation um die C-C-Doppelbindung eines Allens 46–47 kcal mol⁻¹^[17] – und ihre Abhängigkeit vom Substituenten an C1 lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß der Austausch durch Rotation um die C-CB₂-Bindung zustande kommt. Die Barrierenkonformationen sind also planare Allene **2_p**, deren negative Ladung durch π - π -Delokalisierung zu Homodiboriraniden **2'_p** und deren positive Ladung durch σ - π -Delokalisierung der C(sp²)-B- σ -Bindungen dieser Homodiboriranidringe entsprechend **2_p** stabilisiert werden. Die Me₃Sn- und die Me₃Si-Substituenten in **2a** bzw. **2b** verringern den Elektronenmangel der Boratome durch C-Sn- bzw. C-Si-Hyperkonjugation und damit auch die π -Delokalisierung entsprechend **2'_p** sowie die dadurch bedingte σ -Delokalisierung entsprechend **2_p**. Dadurch wird die Energie der Barrierenkonformationen von **2a** und **2b** im Vergleich mit der von **2c** erhöht.

Unsere Deutung der niedrigen Austauschbarrieren wird durch die Ergebnisse von MP2/6-31G*-Rechnungen^{[8j} für das Modell-Allen **2u** gestützt: Das nichtklassische planare Allen **2u_p** ist nur 6.2 kcal mol⁻¹ (MP2/6-31G* + ZPE^{[8j}) energiereicher als das klassische orthogonale **2u_o**. Diese Energiedifferenz stimmt gut mit der für **2c** ermittelten Austauschbarriere von 8.6 kcal mol⁻¹ überein. Die starke homoaromatische π -Delokalisierung im Übergangszustand **2u_p** hat eine sehr kurze B-B-Bindung (berechnet: 185.7 pm; **2u_o**: 198.2 pm)^[10] und die starke C-B-Hyperkonjugation einen kleinen Abstand der polarisierten C-CB₂-Bindung zur Folge, die mit 130.9 pm noch kürzer ist als die schwach polarisierte C-CB₂-Bindung in **2u_o** (132.0 pm). Auch für **1_p** wurde eine sehr kurze B-B-Bindung (147.2 pm; 158.7 pm in **1_o**) und eine geringfügig verkürzte C-CB₂-Bindung



(129.7 pm; 130.9 pm in **1_o**) berechnet^[11]. Der Einfluß der Silylsubstituenten auf die Rotationsbarriere ist relativ klein: Der Energieunterschied zwischen orthogonaler und planarer Form der Allene **2u** ohne Silylgruppen beträgt 9.1 kcal mol⁻¹ (MP2/6-31G* + ZPE^{[8j}).

Der Energieunterschied zwischen orthogonalem und planarem Allen ist bei **2c** im Vergleich mit den zwischen den entsprechenden alkylsubstituierten Vertretern (46–47 kcal mol⁻¹^[17]) ca. 37 kcal mol⁻¹ kleiner. Der Ersatz der Homoaromatizität in **2** durch die Aromatizität im Diboriranid von **1** sollte die planare Form zusätzlich stabilisieren und zu Allenen mit planarem Grundzustand führen. Rechnungen auf dem MP2/6-31G*-Niveau zeigen allerdings, daß die Struktur **1_p** kein Minimum auf der Potentialhyperfläche ist! Die Hesse-Matrix weist einen negativen Eigenwert auf, wodurch **1_p** als Übergangszustand charakterisiert wird. Eine Geometrieoptimierung ohne Symmetriewang ergibt als Energieminimum die Struktur **10**, die auf dem MP2/6-31G*-Niveau 23.7 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **1_p**.



Planare Allene können auf diesem Weg also ebenso wenig hergestellt werden wie analoge orthogonale Alkene, deren Grundkörper **11** 25.6 kcal mol⁻¹ (MP2/6-31G*) energiereicher ist als das entsprechende Methylenboran **3u**^[2, 11].

Eingegangen am 27. Mai 1994 [Z 6975]

- [1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843–4851. Nach MP2/6-31G*-Rechnungen ist **1_p** sogar 16.1 kcal mol⁻¹ stabiler als **1_o**, das auf dem MP2/6-31G*-Niveau ein Übergangszustand (*i* = 1) ist.
- [2] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009; R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *ibid.* **1985**, *97*, 779–781 bzw. **1985**, *25*, 788–790.
- [3] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 188–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 186–187.

- [4] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278–1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238–1240.
- [5] Die Konstitution von **6** mit der Me_3Sn -Gruppe am C-Atom neben dem dikoordinierten Boratom folgt eindeutig aus der kleinen $^{13}\text{C} \cdot ^{119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von 46.5 Hz und der Abschirmung des C-Atoms der C-B-Doppelbindung ($\delta(^{13}\text{C}) = 78$), die charakteristisch für Stannylmethylenborane sind (für die entsprechende Verbindung mit Me_3Sn statt Ar wurden $\delta(^{13}\text{C}) = 75.3$ und $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 66$ Hz gemessen [2]).
- [6] Kristallstrukturanalysen: gelbe Kristalle von **2a**·0.5*n*-Hexan und **2c** wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei -80°C bzw. Raumtemperatur mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154.178 \text{ pm}$) untersucht. – **2a**: $\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Si}_2\text{Sn} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.25 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1326.5(1)$, $b = 947.4(1)$, $c = 4207.0(4) \text{ pm}$, $\beta = 91.99(1)^\circ$, $V = 5283.9 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.104 \text{ g cm}^{-3}$; insgesamt 7220 gemessene Reflexe bis $2\theta = 110^\circ$ (ω -Scans), davon 6609 unabhängig, 4877 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 4.479 \text{ mm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o mit voller Matrix verfeinert. Die H-Atome wurden auf zum Teil berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinberechnet. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. $R = 0.062$, $wR = 0.040$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), maximale Restelektronendichte 0.66 e Å^{-3} . – **2c**: $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{Si}_2$, Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.15 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1399.3(3)$, $b = 2001.6(4)$, $c = 1666.7(3) \text{ pm}$, $\beta = 95.80(3)^\circ$, $V = 4644.0 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$; insgesamt 4353 gemessene Reflexe bis $2\theta = 94^\circ$ (ω -Scans), davon 4166 unabhängig, 4165 Reflexe nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **2a**. Die Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELXL-93) war durch eine Lagefehlordnung der *tert*-Butylreste an C32 und C34 erschwert und führte bei Beschreibung durch ein „Splitatommodell“ zu $wR_2 = 0.225$, entsprechend einem konventionellen $R = 0.076$ für 1759 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, und einer maximalen Restelektronendichte von 0.27 e Å^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58377 angefordert werden.
- [7] Die Rotationsbarrieren der C-C-Doppelbindungen im 1,3-Dimethyl- und 1,3-Di-*tert*-butylallen wurden zu 46.17 bzw. $46.91 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt: W. R. Roth, G. Ruf, P. W. Ford, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 48–52.
- [8] Die Rechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 92 [9a] und TURBO-MOLE [9b] durchgeführt. Die Geometrien wurden auf dem HF/6-31G*- und dem MP2/6-31G*-Niveau optimiert. Die Gleichgewichtsstrukturen wurden als Minima ($i = 0$) oder Übergangszustände ($i = 1$) durch Berechnung der harmonischen Frequenzen auf dem HF/6-31G*-Niveau ermittelt. Die Nullpunktsschwingungskorrekturen ZPE wurden auf dem HF/6-31G*-Niveau mit dem Faktor 0.89 skaliert.
- [9] a) Gaussian92, Revision A: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DcFrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992; b) TURBOMOLE: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [10] Die Faltwinkel längs der B-B-Diagonalen betragen 32.3° (**2u_p**) und 31.3° (**2u_s**), die Barrieren der Ringinversionen der gefalteten Vierringe errechnen sich für **2u_p** und **2u_s** zu 4.5 bzw. $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, sind also deutlich kleiner als in einem Homodiboriranid ohne starke C-B-Hyperkonjugation ($7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ [4]).
- [11] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773–2779.

Optisch aktive Referenzsubstanzen für die Umweltanalytik durch präparative enantioselektive Gaschromatographie**

Wilfried A. König*, Ingo H. Hardt, Bärbel Gehrcke, Detlev H. Hochmuth, Heinrich Hühnerfuss, Bernd Pfaffenberger und Gerhard Rimkus

Professor Hansjörg Sinn zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Verbreitung und das Verhalten toxikologisch relevanter Xenobiotica in der Umwelt erfahren in zunehmendem Maße wissenschaftliches Interesse. Eine Sonderstellung nehmen dabei chirale, biologisch wirksame Verbindungen ein, von deren Enantiomeren prinzipiell unterschiedliche Wirkungen ausgehen und deren *biologischer* Abbau in der Regel enantioselektiv erfolgt. Dies konnte schon früher an „Cyclodien“-Insektiziden^[1] und kürzlich am chiralen α -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (α -HCH) nachgewiesen werden, dessen Enantiomere in lebenden Organismen selektiv angereichert werden^[2]. Die polychlorierten Kohlenwasserstoffe (PCKs) Heptachlor sowie *cis*- und *trans*-Chlordan, die jahrzehntelang als Pestizide eingesetzt wurden, deren Metabolite *cis*-Heptachlorepoxyd und Oxychlordan^[3] sowie die atropisomeren polychlorierten Biphenyle (PCBs)^[4] und Bromocyclen^[5] konnten von uns an modifizierten Cyclodextrinen (CDs) gaschromatographisch in die Enantiomere getrennt werden (Abb. 1). Auch andere Arbeitsgruppen

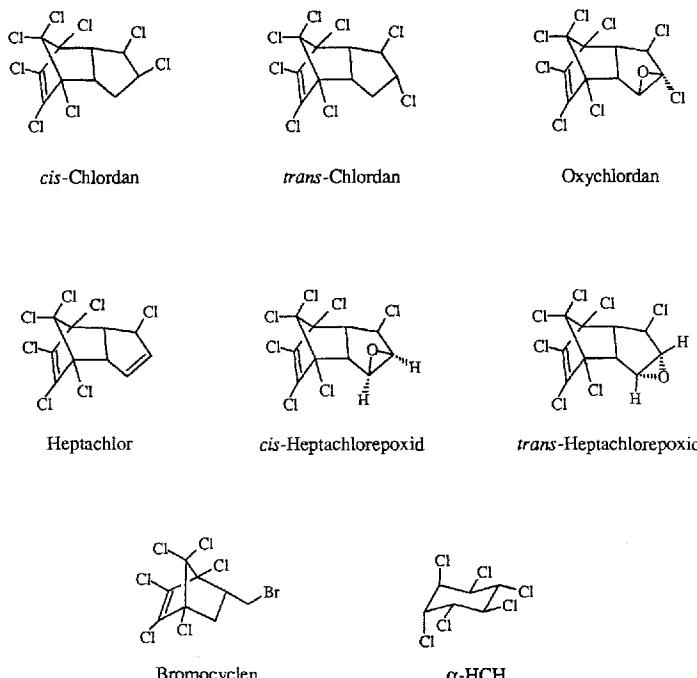


Abb. 1. Strukturformeln chiraler Xenobiotica.

[*] Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. I. H. Hardt, Dipl.-Chem. B. Gehrcke, Dipl.-Chem. D. H. Hochmuth, Priv.-Doz. Dr. H. Hühnerfuss, Dipl.-Chem. B. Pfaffenberger
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-2893
Dr. G. Rimkus
Lebensmittel- und Veterinäruntersuchungsamt des Landes Schleswig-Holstein
D-24537 Neumünster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.