

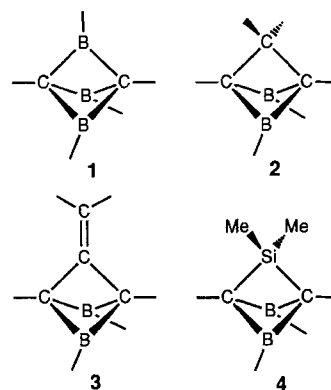
- [3] a) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5991–6010; b) A. Fürstner, D. N. Jumbam, H. Weidmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6695–6696; c) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 211–212; d) A. Banerji, S. K. Nayak, *ibid.* **1990**, 150–151; e) Pyrrolsynthese: A. Hupperts, A. Fürstner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] a) Für eine Anwendung zur Synthese des Anti-Tumor-Wirkstoffs Zindoxifen siehe A. Fürstner, D. N. Jumbam, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1125–1130; b) Alkaloidsynthesen: A. Fürstner, A. Ernst, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 773–786.
- [5] A. Fürstner, A. Hupperts, A. Ptock, E. Janssen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215–5229.
- [6] Daß eine titaninduzierte Synthese von 2-Chinolonen und Cumarinen möglich ist, zeigten A. Fürstner, D. N. Jumbam, N. Shi, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [7] Die wenigen klassischen Methoden zur Synthese dieser Struktureinheit sind nicht sehr ergiebig: a) W. Madelung, *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 58–95; b) J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 1439–1443; c) A. Kubo, K. Uchino, *Heterocycles*, **1981**, *16*, 1441–1443; d) L. Capuano, S. Drescher, V. Hammerer, M. Hanisch, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2259–2261; e) K. Jesudoss, P. C. Srinivasan, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1701–1708; f) D. S. C. Black, *Synlett* **1993**, 246–252, zit. Lit.; für eine Verbesserung siehe: U. Pindur, Y. S. Kim, D. Schollmeyer, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 377–386.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2a**·Et₂O: C₂₈H₂₀N₂·C₄H₁₀O, *M_r* = 458.6, Kristallabmessungen 0.32 × 0.53 × 0.56 mm, *a* = *b* = 13.506(1), *c* = 14.206(1) Å, *V* = 2591.3 Å³, *ρ_{calc}* = 1.18 g cm^{−3}, *μ* = 5.15 cm^{−1}, *Z* = 4, tetragonal, Raumgruppe *P*₄₁₂₁₂ (Nr. 92), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 1.54178 Å, *ω*-2 θ -Scan, 11102 gemessene Reflexe (+*h*, ±*k*, ±*l*), [(sin θ)/*λ*]_{max} = 0.63 Å^{−1}, 2664 unabhängige und 2446 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ (*I*)], Direkte Methoden, 189 verfeinerte Parameter, $\Sigma w(\Delta F^2)^2$ minimiert, *R* = 0.054, *R_w* = 0.170, [*w* = 1/ σ^2 (*F_o*²) + (0.100 *P*)²], mit *P* = (*F_o*² + 2 *F_c*²)/3], max. Restelektronendichte 0.25 e Å^{−3}, Nichtwasserstoffatome anisotrop (C15, C16 isotrop) verfeinert, H-Atome gefunden und verfeinert, außer H-Atome von Et₂O, die berechnet und festgehalten (*U_H* = 0.1 Å²) wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58763 angefordert werden.
- [9] a) A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis* **1987**, 1071–1075; b) A. Fürstner, R. Csuk, C. Rohrer, H. Weidmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1729–1734; c) D. L. J. Clive, C. Zhang, K. S. K. Murthy, W. D. Hayward, S. Daigneault, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6447–6458.
- [10] Nur wenige andere Beispiele sind bekannt: a) Lit. [3c]; b) Y. I. Wu, D. J. Burnell, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4369–4372; c) W. G. Dauben, I. Farkas, D. P. Bridon, C. P. Chuang, K. E. Henegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5883–5884; d) F. E. Ziegler, H. Lim, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5229–5230.
- [11] Die 2,2'-Biindol-Stammverbindung **2** (*R*¹ = *R*² = H) ist nach der hier beschriebenen Methode nicht gut zugänglich, da die reduktive Indolsynthese mit 2-Acylamidobenzaldehyden niedrige oder stark variierende Ausbeuten gibt, siehe Lit. [5].
- [12] Zu Präzedenzfällen siehe A. Z. Britton, G. F. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 418–420.
- [13] Wir danken Frau Dr. A. Rufinska (Mülheim) für die Aufnahme und Auswertung der MAS-NMR-Spektren. Die analytischen Daten werden Bestandteil einer Folgearbeit zu diesem Thema sein.
- [14] A. Jaszowska, B. Serafinowa, *Rocz. Chem.* **1972**, *46*, 2051–2059 [Chem. Abstr. **1973**, *78*, 124215d].
- [15] Zu den Materialeigenschaften von Bi-, Oligo- und Polyindolen siehe a) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, R. Seraglia, A. Berlin, A. Canavesi, *Chem. Mat.* **1994**, *6*, 1742–1748; b) S. Hünig, H. C. Steinmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1090–1102; c) M. M. Murray, P. Kaszynski, D. A. Kaisaki, W. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8152–8161, zit. Lit.
- [16] D. S. C. Black, C. H. B. Vanderzalm, L. C. H. Wong, *Austr. J. Chem.* **1982**, *35*, 2435–2443.

Heterobicyclo[1.1.1]pentane mit zwei Boratomen als Elektronenmangelzentren**

Matthias Menzel, Christine Wieczorek, Sigrid Mehle, Jürgen Allwohn, Heinz-Jürgen Winkler, Markus Unverzagt, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Stefan Berger, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate mit Boratomen als Elektronenmangelzentren (EMZ) sind bisher nur in Form der 2,4,5-Triborabicyclo[1.1.1]pentane **1**^[1a] bekannt, die als Dicarbapentaborane(5)^[1b] zur Klasse der Carborane^[2] gehören. Wir beschreiben nun Herstellung, Kristallstrukturen und NMR-Daten der ersten Derivate des Diborabicyclo[1.1.1]pentans **2**: ein 2-Methylen-Derivat **3a** und ein 2-Sila-Derivat **4a**. Zur Deutung der Eigenschaften von **3a** und **4a** haben wir die Geometrien und chemischen Verschiebungen der unsubstituierten (u) Grundkörper **2u**, **3u** und **4u** berechnet.

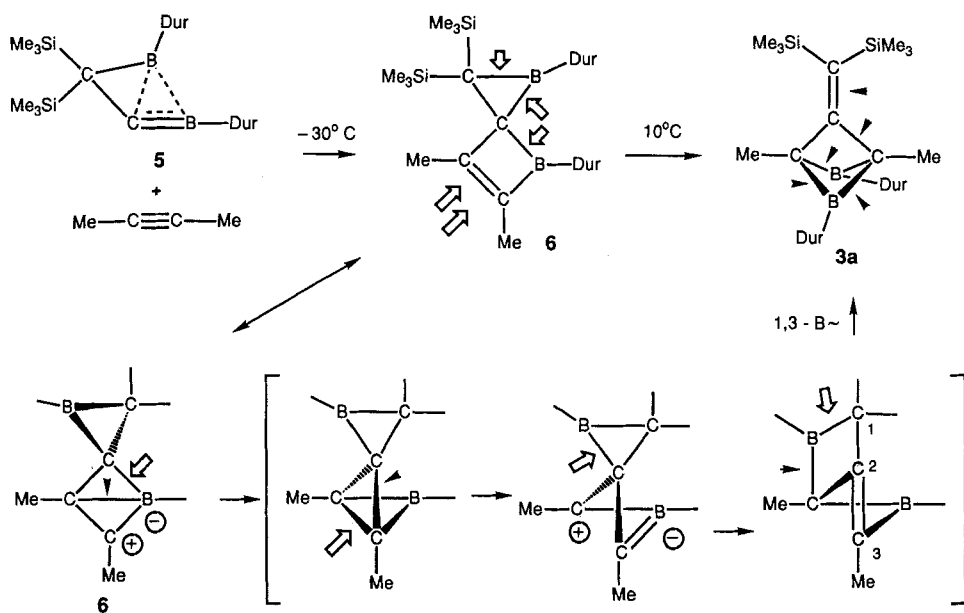


Das Methylen-Derivat **3a** entsteht bei ca. 10 °C innerhalb einer Stunde aus dem 1,4-Diborasp[iro[2.3]hex-5-en **6**, das aus dem Methylenboran **5**^[3] und 2-Butin bei −30 °C zugänglich ist. Bei der Isomerisierung **6** → **3a** müssen die fünf in Schema 1 mit offenen bzw. gefüllten Pfeilen gekennzeichneten Bindungen gebrochen bzw. neu geknüpft werden. Die in Schema 1 in Klammern angegebene Reaktionsfolge führt in plausiblen Teilschritten^[4] über stabilisierte Zwischenprodukte von **6** zu **3a**^[5].

Die Konstitution von **3a** folgt aus der Kristallstrukturanalyse^[6] (Abb. 1). Das Kohlenstoffatom C2 hat zu B4 einen signifikant kleineren Abstand (188.3 pm) als zu B5 (197.7 pm). In den ¹³C-NMR-Spektren findet man dagegen selbst bei −80 °C Signale für nur eine Sorte von Duryl-Gruppen; die Boratome sind in Lösung also auch bei dieser Temperatur NMR-spektroskopisch äquivalent. Die chemische Verschiebung der Boratome

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. M. Menzel, Dr. C. Wieczorek, Dr. S. Mehle, Dr. J. Allwohn, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, M. Unverzagt, Prof. Dr. S. Berger, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28 89 17
Dipl.-Chem. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer-Chemie-Centrum der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Cooperation und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken J. Gauss für eine Kopie des Programms GIAO-MP2.



Um die Ursache der unterschiedlichen Eigenschaften von **3a** im Kristall und in Lösung und die der starken Abschirmung der Boratome zu ermitteln, haben wir für **3u** und **2u** die Geometrie auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau^[8] optimiert (Abb. 2) und die

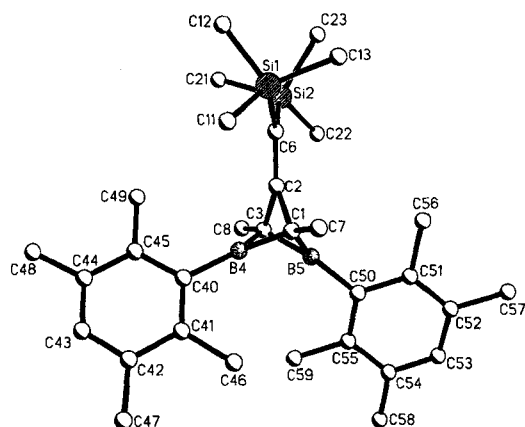


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (ergänzend zu Tabelle 1): C1-B4 153.9(3), C3-B4 160.9(4), C1-B5 157.5(3), C3-B5 154.1(4), C1-C2 156.4(4), C3-C2 152.9(3), C1-C3 217.4(4), C2-C6 136.4(3); C1-B4-C3 87.3(2), C3-B5-C1 88.4(2), C1-C2-C3 89.2(2), B4-C1-C2 74.7(2), B4-C3-C2 73.7(2), B5-C1-C2 78.1(2), B5-C3-C2 80.1(2); C1-C2-C6-Si1 -23.6(3), C1-C2-C6-Si2 156.6(2)

von **3a** liegt mit $\delta(^{11}\text{B}) = 34$ weit außerhalb derer von 1,3-Diboretanen **7** ($\delta(^{11}\text{B}) = 82 \pm 2$ ^[7]) in der Nähe derer des Dicarba-pentaborans(**5**) **1a** ($\delta(^{11}\text{B}) = 21$).

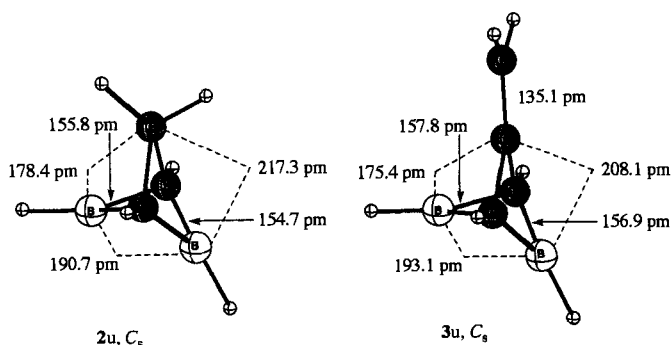
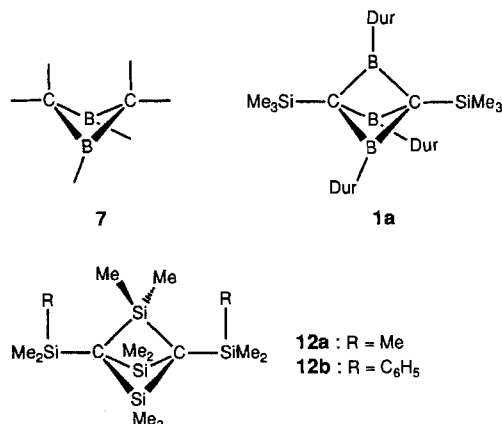


Abb. 2. Berechnete Geometrien von **2u**, **3u** und **4u**.

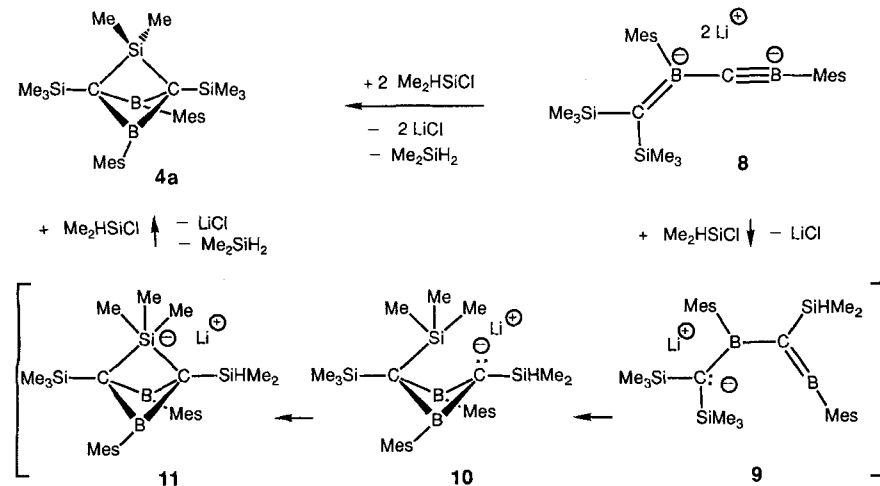
chemischen Verschiebungen mit dem GIAO-MP2/tzpdz-Verfahren^[9] berechnet. Die relevanten Abstände und die chemischen Verschiebungen der Gerüst-atome sind in Tabelle 1 denen von **3a** gegenübergestellt^[10].

Auch in **3u** hat das Kohlenstoffatom C2 einen kleinen (170.7 pm) und einen großen Abstand (208.1 pm) zu den Boratomen B4 bzw. B5. Die C_{2v} -Struktur **3u*** mit gleich großen

Tabelle 1. Berechnete (**2u**, **3u**, **4u**) und experimentelle (**3a**, **4a**) Abstände [pm] sowie chemische Verschiebungen von Gerüstatomem.

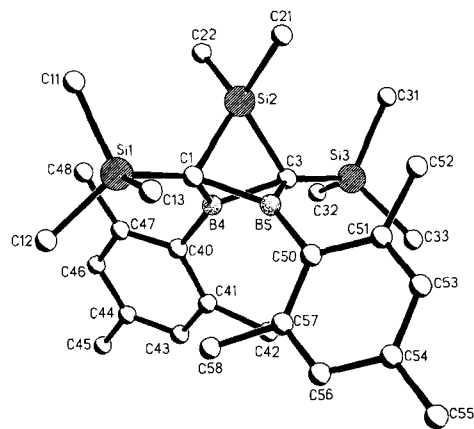
	2u (X = C2)	3u (X = C2)	3a (X = C2)	4u (X = Si)	4a (X = Si)
X-B4	178.4	170.7	188.3(3)	224.0	223.2(6)
X-B5	217.3	208.1	197.7	224.0	225.2(6)
B4-B5	190.7	193.1	194.9(3)	186.2	187.6(6)
$\delta(^{13}\text{C1,C3})$	72.0	76.8	91.7	82.2	98.6
$\delta(^{11}\text{B4})$	10.9	6.2	34	39.1	46
$\delta(^{11}\text{B5})$	40.0	34.9	34	39.1	46
$\delta(\text{X})$	-1.4	101.4	124.2	-140.4	-99.6
$\delta(^{13}\text{C6})$	-	106.8	80.2	-	-

C2-B4- und C2-B5-Abständen (188.4 pm) ist $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **3u**, sie repräsentiert den Übergangszustand für den raschen Austausch der chemischen Umgebungen der Boratome in **3u** (und analog in **3a**). GIAO-Rechnungen ergeben für die Boratome von **3u** chemische Verschiebungen von 6.2 (B4) und 34.9 (B5), d. h. einen Mittelwert von 20.6, der gut mit dem experimentellen $\delta(^{11}\text{B}) = 34$ von **3a** übereinstimmt, wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt (vgl. $\delta(^{11}\text{B}) = 1.9$ für **1u**^[2] und 21 für **1a**). Die C-C-Doppelbindung in **3u** spielt für die starke Abschirmung der Boratome^[11] eine untergeordnete Rolle. Dies zeigen die GIAO-MP2- $\delta(^{11}\text{B})$ -NMR-Verschiebungen für **2u**, die mit 10.9 (B4) und 40.0 (B5) nur ca. 5 ppm größer sind als die von **3u**. Die energieärmste Struktur von **2u** (C_s) hat wie die von **3u** einen kleinen (178.4 pm) und einen großen (217.3 pm) C2-B-Abstand, die C_{2v} -Struktur **2u*** mit gleich großen C2-B-Abständen (201.1 pm) ist $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **2u**. Hauptursache der starken Abschirmung der Boratome in **3u** und **2u** sind eine starke C-C-Hyperkonjugation der gespannten C2-C1,C3-Bindungen mit B4 als EMZ und eine starke C-B-Hyperkonjugation der B4-C1,C3-Bindungen mit B5 als EMZ. Eine entsprechende C-B-Hyperkonjugation mit vier benachbarten, gespannten C-B-Bindungen ist die Ursache der starken Abschirmung der Boratome in Dicarbapentaboranen **1** (siehe oben). Das zeigt eine Abschätzung der Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit Störungstheorie zweiter Ordnung, wie sie im Rahmen der NBO-Analyse^[12] durchgeführt wird. Zusätzlich werden in **3u** π -Elektronen aus der C2-C6-Bindung auf B4 übertragen, aber auch Elektronen aus den B4-C1,C3-Bindungen in das C2-C6- π^* -Orbital. Entsprechende Übertragungen finden in abgeschwächter Form auch in **2u** statt, wobei C-H- σ - und - σ^* -Orbitale als Donoren bzw. Acceptoren fungieren.

Schema 2. Synthese von **4a**. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Nichtklassische Eigenschaften wie in **1** treten also auch dann auf, wenn eines der drei Boratome durch ein sp^2 - (**3**) oder ein sp^3 -Kohlenstoffatom (**2**) ersetzt wird. Auch in den mit **2** verwandten 2-Sila-4,5-diborabicyclo[1.1.1]pentanen **4** ist der nichtklassische Charakter von **1** noch weitgehend erhalten.

4a erhält man durch Umsetzung des Borataalkins **8**^[13] mit Chlordimethylsilan, wobei **9–11** als Zwischenprodukte auftreten dürften (Schema 2). Abbildung 3 zeigt seine Struktur im Kristall^[6]. Wichtige Abstände und die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome sind in Tabelle 1 den für **4u** berechneten gegenübergestellt.

Abb. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (ergänzend zu Tabelle 1): C1-B4 158.3(6), C3-B4 159.9(6), C1-B5 159.2(6), C3-B5 156.9(7), C1-Si2 189.4(5), C3-Si2 189.3(4), C1-C3 231.7(6); C1-B4-C3 93.4(4), C3-B5-C1 94.4(4), C1-Si2-C3 75.4(2), B4-C1-Si2 78.6(3), B4-C3-Si2 79.2(3), B5-C1-Si2 80.6(3), B5-C3-Si2 80.1(3).

Die experimentellen Abstände von **4a** unterscheiden sich nur geringfügig von den für **4u** berechneten. Die chemische Verschiebung der Boratome von **4a** liegt mit $\delta = 46$ zwischen denen klassischer 1,3-Diboretane **7** und nichtklassischer Dicarbapentaborane **1**. Die für **4u** berechneten Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B}) = 39.1$ und $\delta(^{29}\text{Si}) = -140.4$ stimmen gut mit den experimentellen Werten für **4a** überein, wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt. Das verbrückende Si-Atom in **4a** ist mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -99.6$ bemerkenswert stark abgeschirmt: Für die Si-Atome der SiMe₂-Brücken in den Trisilabicyclo[1.1.1]pentanen **12a**, **b**^[14] mit ähnlichem C1-Si-C3-Winkel (79.5° in **12b**) wie in

4a (75.4°) wurden chemische Verschiebungen von -4.9 (**12a**) und 31.9 (**12b**) ermittelt. Der kleine Winkel am Si2-Atom von **4a** kann als Ursache für die starke Abschirmung^[15] also ausgeschlossen werden. Auch in Bicyclo[1.1.1]pentanen werden keine ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen beobachtet^[17].

Die Abschirmung von Gerüstatomen in Heterobicyclo[1.1.1]pentanen ist offensichtlich an die Anwesenheit von Elektronenmangelzentren gebunden. Die störungstheoretische Abschätzung der Donor-Acceptor-Wechselwirkungen im Rahmen der NBO-Analyse^[12] ergab, daß die Hyperkonjugation der C-B-Bindungen in **4u** ähnlich stark ist wie in **1u**, in dem allerdings doppelt so viele C-B-Bindungen pro Boratom zur Verfügung stehen. Die in **4u** an ihre Stelle tretenden C-Si-Bindungen

führen zu einer insgesamt deutlich schwächeren Hyperkonjugation. 2-Sila-4,5-diborabicyclo[1.1.1]pentane **4** unterscheiden sich also nur hinsichtlich der Stärke der nichtklassischen Wechselwirkungen von Dicarbapentaboranen(**5**) **1**: als 2-Sila-dicarbapentaborane sind sie die einfachsten^[18] Heterodicarborane.

Physikalische Daten von **1a**, **3a**, **4a** und **6** sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Verbindungen **1a**, **3a**, **4a** und **6**.

1a (farblose Kristalle): Schmp. >200 °C, Ausbeute: 69%. – ¹ H-NMR (500 MHz, CDCl ₃ , –30 °C): δ = –0.03 (s, 18H, SiMe ₃), 2.15, 2.23 (je s, je 18H, <i>o</i> - und <i>m</i> -CH ₃), 7.03 (s, 3H, <i>p</i> -H); ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃ , –30 °C): δ = –1.3 (6C, SiMe ₃), 20.4, 20.9 (je 6C, <i>o</i> - und <i>m</i> -CH ₃), 127.0 (2C, CB ₃), 131.5, 133.5, 136.4 (insgesamt 15C, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -C), 132.4 (br., 3C, <i>i</i> -C); ¹¹ B-NMR (96 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 21
3a (gelbe Kristalle): Schmp. 62 °C, Ausbeute: 75%. – ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , –40 °C): δ = 0.24 (s, 18H, SiMe ₃), 1.97 (s, 6H, CH ₃), 2.20, 2.34 (je s, insgesamt 24H, <i>o</i> - und <i>m</i> -CH ₃), 7.15 (s, 2H, <i>p</i> -H); ¹³ C-NMR (125 MHz, CD ₂ Cl ₂ , –60 °C): δ = 3.9 (q, 6C, SiMe ₃), 12.6 (q, 2C, CH ₃), 19.4, 19.9 (je q, 8C, <i>o</i> - und <i>m</i> -CH ₃), 80.2 (s, 1C, ¹ J(C, Si) = 58 Hz, CSi ₂), 91.7 (s, 2C, CB ₂), 124.2 (br.s, 1C, =CC ₂), 132.6 (d, 2C, <i>p</i> -C), 133.8, 136.7 (je s, je 4C, <i>o</i> - und <i>m</i> -C), 142.5 (br.s, 2C, <i>i</i> -C); ¹¹ B-NMR (96 MHz, Pentan, 10 °C): δ = 34
4a (farblose Kristalle): Schmp. 165 °C, Ausbeute: 73%. – ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 0.01 (s, 18H, SiMe ₃), 0.39 (s, 6H, SiMe ₂), 2.22 (18H, <i>o</i> - und <i>p</i> -CH ₃), 6.75 (s, 4H, <i>m</i> -H); ¹³ C-NMR (100 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 0.3 (q, 6C, SiMe ₃), 5.0 (q, 2C, SiMe ₂), 21.0 (q, 2C, <i>p</i> -CH ₃), 23.4 (q, 4C, <i>o</i> -CH ₃), 98.6 (s, 2C, CB ₂), 128.0 (s, 4C, <i>m</i> -C), 133.9 (br.s, 2C, <i>i</i> -C), 137.6 (s, 2C, <i>p</i> -C), 140.1 (s, 4C, <i>o</i> -C); ¹¹ B-NMR (96 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 46; ²⁹ Si-NMR (79 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = –11.0 (s, 2Si, SiMe ₃), –99.6 (s, 1Si, SiMe ₂)
6 (hellgelber Feststoff): Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. – ¹³ C-NMR (125 MHz, CDCl ₃ , –30 °C): δ = 2.3, 2.9 (je q, je 3C, SiMe ₃), 13.6, 15.8 (je q, je 1C, CH ₃), 19.2 (br.), 19.3 (br.), 19.6 (br.), 19.8 (br.), 20.1 (br.), 20.3 (je q, 8C, <i>o</i> - und <i>m</i> -CH ₃), 24.6 (s, 1C, CSi ₂), 51.2 (br.s, 1C, CB ₂), 130.3, 132.7 (je d, je 1C, <i>p</i> -C), 131.0, 133.0, 133.3, 136.3 (je s, 6C, <i>o</i> - und <i>m</i> -C), 138.1 (br.s, 1C, <i>i</i> -C), 144.0 (br.s, 2C, <i>o</i> -C von Dur am Dreiring), 155.8 (s, 1C, =CC ₂), 164.5 (br.s, 1C, =CB)

Arbeitsvorschriften

6 und **3a**: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.49 g (3.25 mmol) **5** in 30 mL Pentan tropft man 0.18 g (3.25 mmol) 2-Butin. Nach Erwärmen auf –30 °C werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abkondensiert und der erhaltene hellgelbe Feststoff **6** unter Kühlung in 50 mL Pentan aufgenommen. Nach dem Erwärmen der hellgelben Suspension auf 7 °C wird so lange bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare, rote Lösung vorliegt. Dann werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der erhaltene gelbe Rückstand bei 0 °C in Hexan aufgenommen und der ausgefallene Feststoff über eine D₄-Umkehrfritte abgetrennt. **3a** kristallisiert aus Hexan bei –30 °C in Form gelber Quader.

4a: Zu einer Lösung von 4.19 g (7.07 mmol) **8** in 50 mL Diethylether tropft man bei –20 °C 2.0 g (21.2 mmol) Chlordimethylsilan, hält die Reaktionsmischung zwei Stunden bei –10 °C und rührt nach dem Erwärmen auf 25 °C weitere zehn Stunden. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abkondensiert, der Rückstand mit Pentan digeriert und das Lithiumchlorid über eine D₄-Umkehrfritte abgetrennt. Aus der eingeengten Pentanlösung kristallisieren bei –20 °C 2.5 g **4a** in feinen Nadeln aus.

Eingegangen am 22. Juni/22. Juli,
veränderte Fassung am 6. Dezember 1994 [Z 7065/7158]

Stichworte: Bicyclopentane · Borverbindungen · Hyperkonjugation

- Ähnliche Einschreibungen wurden bei der Umsetzung von Alkinen mit B₃H₁₀ beobachtet: M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2384–2386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2298–2300, zit. Lit.
- [6] Kristallstrukturbestimmungen: Kristalle von **3a** und **4a** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei –80 °C mit CuK_α-Strahlung (λ = 154.178 pm) untersucht. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und im SHELXL-93-System (**3a**) bzw. SHELXTL-PLUS-System (**4a**) gegen die F_o²- bzw. F_o-Daten mit voller Matrix verfeinert. Für alle Nicht-H-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. – **3a**: C₂₂H₃₀B₂Si₂, Kristallabmessungen 0.5 × 0.3 × 0.3 mm³, triklin, Raumgruppe P1, Z = 2, a = 880.4(2), b = 1190.0(2), c = 1600.7(3) pm, α = 88.73(3), β = 88.97(3), γ = 79.88(3)°, V = 1650.3 × 10^{–30} m³, ρ_{ber} = 1.031 g cm^{–3}; im Bereich bis 2θ = 150° wurden insgesamt 5259 Reflexe mit ω-Scans vermessen; von den 5123 unabhängigen wurden 5120 nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 10.8 cm^{–1}). Die H-Atome wurden auf teilweise berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen. Es resultierte wR₂ = 0.1622 für alle Reflexe und R = 0.050 für 3825 Reflexe mit F_o > 4σ(F_o); die Restelektronendichte betrug max. 0.27 e Å^{–3}. – **4a**: C₂₈H₄₆B₂Si₂, Kristallabmessungen 0.3 × 0.5 × 0.6 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, a = 1337.6(5), b = 1347.9(2), c = 1779.2(7) pm, β = 106.81(2)°, V = 3070.6 × 10^{–30} m³, ρ_{ber} = 1.057 g cm^{–3}; im Bereich bis 2θ = 110° wurden insgesamt 4544 Reflexe mit ω-Scans vermessen; von den 3849 unabhängigen wurden 3256 mit F_o > 3σ(F_o) nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 14.1 cm^{–1}). Alle H-Atome konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden; sie wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinberechnet. Unter Anwendung von Gewichten w = 1/σ²(F_o) resultierten R = 0.063 und wR = 0.058; die Restelektronendichte betrug max. 0.50 e Å^{–3}. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58797 angefordert werden.
- [7] G. Schmidt, G. Baum, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1123–1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1111–1112.
- [8] *fc* = frozen core. Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen zur Bestimmung der stationären Punkte wurden mit Gaussian 92 durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Gomper, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. I. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1992.
- [9] Zu GIAO-MP2 siehe a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert: ACESII, ein ab-initio-Programmsystem von J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, Quantum Theory Project, University of Florida, 1991 und 1992. tzipdz steht für „Triple-zeta-plus-polarization“-Basisätze für die Schweratome und „Double-zeta“-Basisätze für die Wasserstoffatome: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [10] Die deutlich unterschiedlichen NMR-Verschiebungen der C-C-Doppelbindungsatome von **3a** und **3u** dürften auf die Trimethylsilylsubstituenten zurückzuführen sein, die eine Polarisierung mit negativer Partialladung an C6 (stabilisiert durch den α-Si-Effekt) und positiver Partialladung an C2 hervorrufen. IGLO(II)-Rechnungen für **3u'** (zwei SiH₃-Substituenten an C6) ergeben eine deutliche Abschirmung von C6 (δ(¹³C) = 95.0) und eine Entschirmung von C2 (δ(¹³C) = 142.2) gegenüber den für **3u** auf gleichem Niveau berechneten Daten (δ(¹³C) = 112.5 (C6) bzw. 118.0 (C2)). Die Differenz Δδ(¹³C) (C2, C6) liegt bei **3u'** mit 47 ppm in der Nähe der experimentellen Differenz von 44 ppm. Wegen der Größe von **3u'** konnten keine GIAO-MP2/tzipdz-Rechnungen durchgeführt werden.
- [11] Eine starke Abschirmung des Boratoms eines 3-Methylenboretan-Derivats haben Siebert et al. beobachtet: M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 628–629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 606–607.
- [12] NBO = natural bond orbital: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [13] J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1084–1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1032–1033.
- [14] W. Ando, H. Yoshida, K. Kurishima, M. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7790–7792.
- [15] Die Si-Atome in Siliranen sind deutlich abgeschirmt: δ(²⁹Si) = –49.3 bis –58.8 [16].
- [16] R. L. Lambert, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9246–9248; P. Boudjouk, E. Black, R. Kumarathasan, *Organometallics* **1991**, *10*, 2095–2096, zit. Lit.
- [17] M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6916–6928, zit. Lit.
- [18] Heterodicarborane mit vier und mehr Boratomen: L. J. Todd in *Metal Interactions with Boron Clusters* (Hrsg.: R. N. Grimes), Plenum, New York, **1982**, S. 145–171; J. Kim, S. Kim, Y. Do, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 938–939, zit. Lit.; A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1081–1124.