

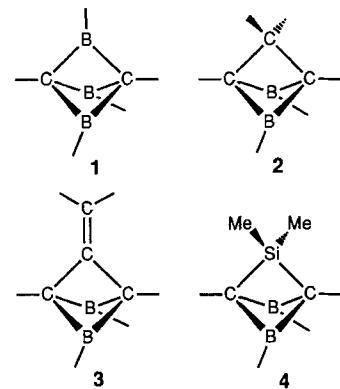
- [3] a) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5991–6010; b) A. Fürstner, D. N. Jumbam, H. Weidmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6695–6696; c) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 211–212; d) A. Banerji, S. K. Nayak, *ibid.* **1990**, 150–151; 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 Cumarienen 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. Hamerer, 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**:  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $M_r = 458.6$ , Kristallabmessungen:  $0.32 \times 0.53 \times 0.56$  mm,  $a = b = 13.506(1)$  Å,  $c = 14.206(1)$  Å,  $V = 2591.3$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 5.15$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_12_12$  (Nr. 92), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $\omega$ -2θ-Scan, 11102 gemessene Reflexe ( $+h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.63$  Å<sup>-1</sup>], 2664 unabhängige und 2446 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], Direkte Methoden, 189 verfeinerte Parameter,  $\Sigma w(\Delta F^2)^2$  minimiert,  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.170$ ,  $[w = 1/\sigma^2(F^2) + (0.100P)^2]$ , mit  $P = (F_a^2 + 2F_b^2)/3$ , max. Restelektronendichte 0.25 e Å<sup>-3</sup>, Nichtwasserstoffatome anisotrop (C15, C16 isotrop) verfeinert, H-Atome gefunden und verfeinert, außer H-Atome von  $\text{Et}_2\text{O}$ , die berechnet und festgehalten ( $U_{\text{H}} = 0.1$  Å<sup>3</sup>) 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. J. 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** ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ ) 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. Jaszkowska, B. Serafinowa, *Roczn. 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. Hüning, 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**<sup>[1a]</sup> bekannt, die als Dicarba-penta-borane(5)<sup>[1b]</sup> zur Klasse der Carborane<sup>[2]</sup> 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.



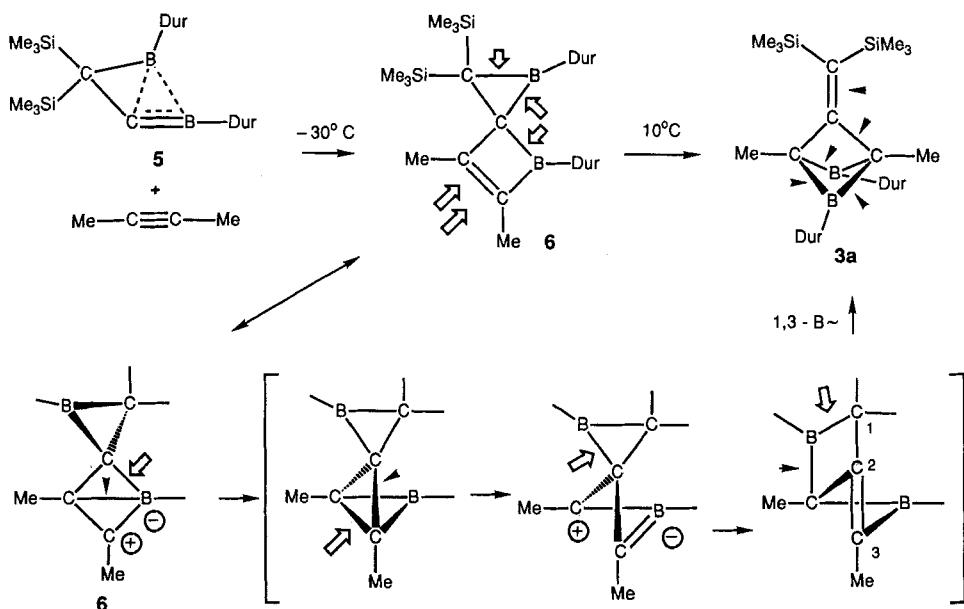
Das Methylen-Derivat **3a** entsteht bei ca. 10 °C innerhalb einer Stunde aus dem 1,4-Diboraspido[2.3]hex-5-en **6**, das aus dem Methylenboran **5**<sup>[3]</sup> und 2-Butin bei –30 °C zugänglich ist. Bei der Isomerisierung **6** → **3a** müssen die fünf in Schema 1 mit offenen bzw. gefüllten Pfeilen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

Die Konstitution von **3a** folgt aus der Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> (Abb. 1). Das Kohlenstoffatom C2 hat zu B4 einen signifikant kleineren Abstand (188.3 pm) als zu B5 (197.7 pm). In den <sup>13</sup>C-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-3503 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28 8917

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.



Schema 1. Synthese von **3a** ausgehend von **5** und möglicher Mechanismus der Isomerisierung **6** → **3a** (die offenen Pfeile kennzeichnen hier jeweils die im nächsten Schritt zu brechenden, die gefüllten die im vorhergehenden Schritt gebildeten Bindungen). Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

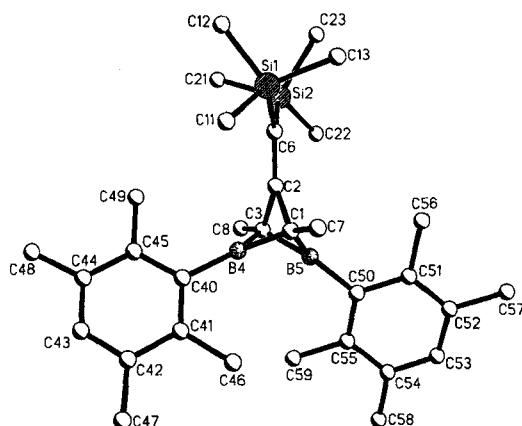


Abb. 1. Struktur von 3a im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ] (ergänzend zu Tabelle 1): C1-B4 153.9(3), C3-B4 160.9(4), C1-B5 157.5(3), C3-B5 154.1(4), C1-C2 156.4(4), C3-C2 152.9(3), C1-C3 217.4(4), C2-C6 136.4(3); C1-B4-C3 87.3(2), C3-B5-C1 88.4(2), C1-C2-C3 89.2(2), B4-C1-C2 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-Si1 156.6(2).

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

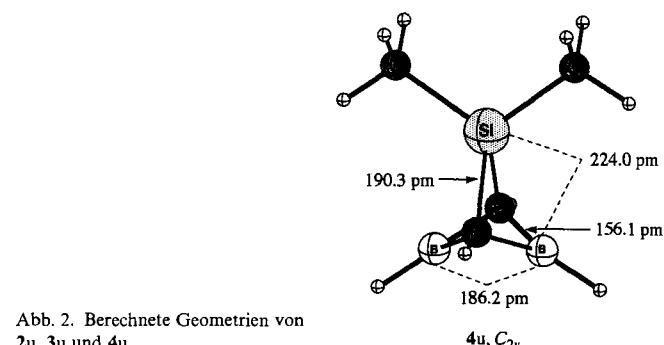
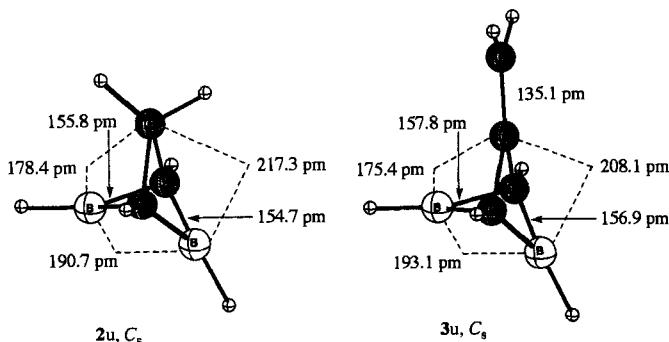
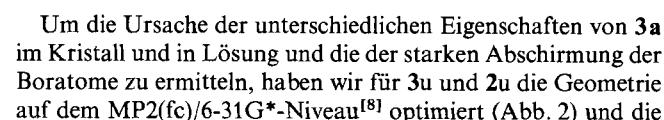
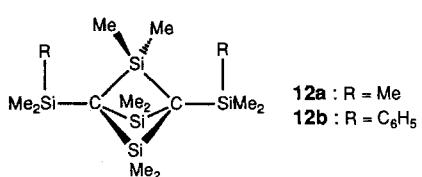
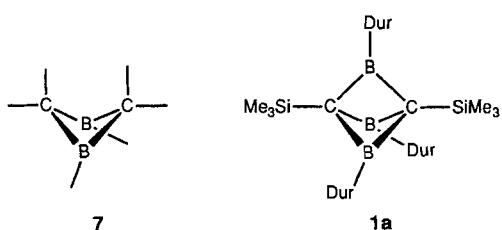


Abb. 2. Berechnete Geometrien von  
2u, 3u und 4u.

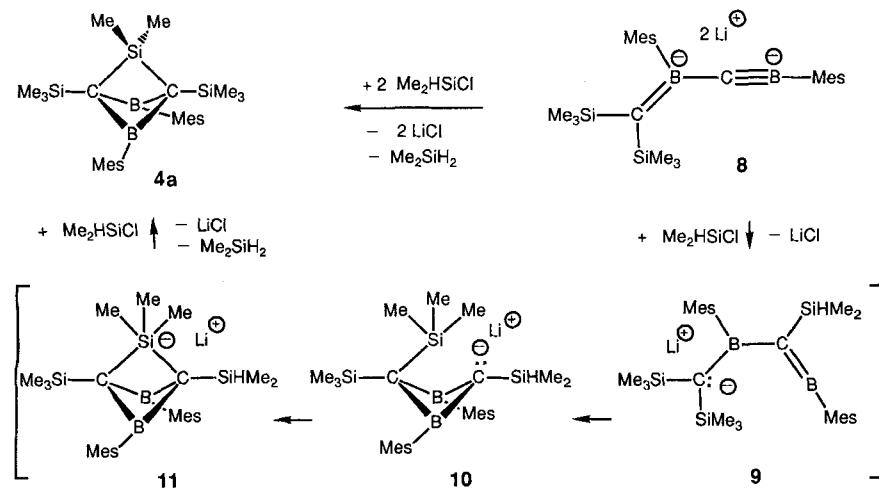
chemischen Verschiebungen mit dem GIAO-MP2/tzpdz-Verfahren<sup>[9]</sup> berechnet. Die relevanten Abstände und die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome sind in Tabelle 1 denen von **3a** gegenübergestellt<sup>[10]</sup>.

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 Gerüstatomen.

	<b>2u</b> ( $X = C_2$ )	<b>3u</b> ( $X = C_2$ )	<b>3a</b> ( $X = C_2$ )	<b>4u</b> ( $X = Si$ )	<b>4a</b> ( $X = Si$ )
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)
$\delta(^{13}C_1, C_3)$	72.0	76.8	91.7	82.2	98.6
$\delta(^{11}B_4)$	10.9	6.2	34	39.1	46
$\delta(^{11}B_5)$	40.0	34.9	34	39.1	46
$\delta(X)$	-1.4	101.4	124.2	-140.4	-99.6
$\delta(^{13}C_6)$	-	106.8	80.2	-	-

C2-B4- und C2-B5-Abständen (188.4 pm) ist **3u** 3.0 kcal mol<sup>-1</sup> 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  $\delta(^{11}B) = 34$  von **3a** übereinstimmt, wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt (vgl.  $\delta(^{11}B) = 1.9$  für **1u**<sup>[2]</sup> und 21 für **1a**). Die C-C-Doppelbindung in **3u** spielt für die starke Abschirmung der Boratome<sup>[11]</sup> eine untergeordnete Rolle. Dies zeigen die GIAO-MP2- $\delta(^{11}B)$ -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 kcal mol<sup>-1</sup> 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 Dicarbenpentaboranen **1** (siehe oben). Das zeigt eine Abschätzung der Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit Störungstheorie zweiter Ordnung, wie sie im Rahmen der NBO-Analyse<sup>[12]</sup> durchgeführt wird. Zusätzlich werden in **3u**  $\pi$ -Elektronen aus der C2-C6-Bindung auf B4 übertragen, aber auch Elektronen aus den B4-C1,C3-Bindungen in das C2-C6- $\pi^*$ -Orbital. Entsprechende Übertragungen finden in abgeschwächter Form auch in **2u** statt, wobei C-H- $\sigma$ - und - $\sigma^*$ -Orbitale als Donoren bzw. Aczeptoren 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**<sup>[13]</sup> mit Chlordinmethyldisilan, wobei **9–11** als Zwischenprodukte auftreten dürften (Schema 2). Abbildung 3 zeigt seine Struktur im Kristall<sup>[16]</sup>. Wichtige Abstände und die chemischen Verschiebungen der Gerüstatome sind in Tabelle 1 den für **4u** berechneten gegenübergestellt.

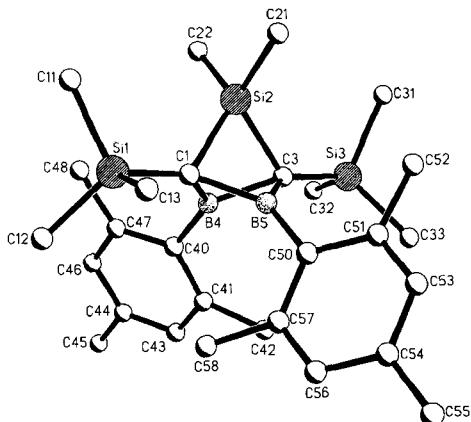


Abb. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] (ergänzend zu Tabelle 1): C1-B4 158.3(6), C3-B4 159.9(6), C1-B5 159.2(6), C3-B5 156.9(7), C1-Si2 189.4(5), C3-Si2 189.3(4), C1-C3 231.7(6); C1-B4-C3 93.4(4), C3-B5-C1 94.4(4), C1-Si2-C3 75.4(2), B4-C1-Si2 78.6(3), 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 Dicarbenpentaborane **1**. Die für **4u** berechneten Verschiebungen  $\delta(^{11}B) = 39.1$  und  $\delta(^{29}Si) = -140.4$  stimmen gut mit den experimentellen Werten für **4a** überein, wenn man die unterschiedlichen Substituenten berücksichtigt. Das verbrückende Si-Atom in **4a** ist mit  $\delta(^{29}Si) = -99.6$  bemerkenswert stark abgeschirmt: Für die Si-Atome der SiMe<sub>2</sub>-Brücken in den Trisilabicyclo[1.1.1]pentanen **12a, b**<sup>[14]</sup> 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<sup>[15]</sup> also ausgeschlossen werden. Auch in Bicyclo[1.1.1]pentanen werden keine ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen beobachtet<sup>[17]</sup>.

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<sup>[12]</sup> 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 Dicarba-pentaboranen(5) **1**: als 2-Sila-dicarba-pentaborane sind sie die einfachsten<sup>[18]</sup> 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 %. – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30 °C): δ = –0.03 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 2.15, 2.23 (je s, je 18H, o- und m-CH<sub>3</sub>), 7.03 (s, 3H, p-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30 °C): δ = –1.3 (6C, SiMe<sub>3</sub>), 20.4, 20.9 (je 6C, o- und m-CH<sub>3</sub>), 127.0 (2C, CB<sub>2</sub>), 131.5, 133.5, 136.4 (insgesamt 15C, o-, m-, p-C), 132.4 (br., 3C, i-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 21
- 3a** (gelbe Kristalle): Schmp. 62 °C, Ausbeute: 75 %. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –40 °C): δ = 0.24 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.97 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.20, 2.34 (je s, insgesamt 24H, o- und m-CH<sub>3</sub>), 7.15 (s, 2H, p-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –60 °C): δ = 3.9 (q, 6C, SiMe<sub>3</sub>), 12.6 (q, 2C, CH<sub>3</sub>), 19.4, 19.9 (je q, 8C, o- und m-CH<sub>3</sub>), 80.2 (s, 1C, <sup>1</sup>J(C, Si) = 58 Hz, CSi<sub>2</sub>), 91.7 (s, 2C, CB<sub>2</sub>), 124.2 (br.s, 1C, =CC<sub>2</sub>), 132.6 (d, 2C, p-C), 133.8, 136.7 (je s, je 4C, o- und m-C), 142.5 (br.s, 2C, i-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, Pentan, 10 °C): δ = 34
- 4a** (farblose Kristalle): Schmp. 165 °C, Ausbeute: 73 %. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.01 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 0.39 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 2.22 (18H, o- und p-CH<sub>3</sub>), 6.75 (s, 4H, m-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.3 (q, 6C, SiMe<sub>3</sub>), 5.0 (q, 2C, SiMe<sub>2</sub>), 21.0 (q, 2C, p-CH<sub>3</sub>), 23.4 (q, 4C, o-CH<sub>3</sub>), 98.6 (s, 2C, CB<sub>2</sub>), 128.0 (s, 4C, m-C), 133.9 (br.s, 2C, i-C), 137.6 (s, 2C, p-C), 140.1 (s, 4C, o-C); <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 46; <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = –11.0 (s, 2Si, SiMe<sub>3</sub>), –99.6 (s, 1Si, SiMe<sub>2</sub>)
- 6** (hellgelber Feststoff): Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. – <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30 °C): δ = 2.3, 2.9 (je q, je 3C, SiMe<sub>3</sub>), 13.6, 15.8 (je q, je 1C, CH<sub>3</sub>), 19.2 (br.), 19.3 (br.), 19.6 (br.), 19.8 (br.), 20.1 (br.), 20.3 (je q, 8C, o- und m-CH<sub>3</sub>), 24.6 (s, 1C, CSi<sub>2</sub>), 51.2 (br.s, 1C, CB<sub>2</sub>), 130.3, 132.7 (je d, je 1C, p-C), 131.0, 133.0, 133.3, 136.3 (je s, 6C, o- und m-C), 138.1 (br.s, 1C, i-C), 144.0 (br.s, 2C, o-C von Dur am Dreiring), 155.8 (s, 1C, =CC<sub>2</sub>), 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 Quadrate.

**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) Chlormethylsilan, hält die Reaktionsmischung zwei Stunden bei –10 °C und führt 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 D<sub>4</sub>-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

- [1] a) D. Brömm, U. Seibold, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2645–2649; b) M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12385–12390, zit. Lit.
- [2] R. Köster, M. A. Grassberger, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 197–219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 218–240; M. A. Grassberger, R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952 – Bd. XIII/3c, **1984**, S. 156–214.
- [3] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [4] Zur kleinen Aktivierungsenergie der Allylumlagerung bei Borylallylverbindungen siehe M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466–2471, zit. Lit.
- [5] Die Dreifachbindung des 2-Butins wird bei der Bildung von **3a** unter Einschluß von zwei B-Dur-Fragmenten und einer C=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheit gespalten.
- [6] Ähnliche Einschlußungen wurden bei der Umsetzung von Alkinen mit B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 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.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen: Kristalle von **3a** und **4a** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei –80 °C mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 154.178 \text{ pm}$ ) untersucht. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und im SHELXL-93-System (**3a**) bzw. SHELXTL-PLUS-System (**4a**) gegen die  $F_{\text{o}}^2$ - bzw.  $F_{\text{c}}$ -Daten mit voller Matrix verfeinert. Für alle Nicht-H-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. – **3a**: C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Kristallabmessungen 0.5 × 0.3 × 0.3 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 880.4(2)$ ,  $b = 1190.0(2)$ ,  $c = 1600.7(3)$  pm,  $\alpha = 88.73(3)$ ,  $\beta = 88.97(3)$ ,  $\gamma = 79.88(3)$ ,  $V = 1650.3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.031 \text{ g cm}^{-3}$ ; im Bereich bis  $2\theta = 150^\circ$  wurden insgesamt 5259 Reflexe mit  $\omega$ -Scans vermessen; von den 5123 unabhängigen wurden 5120 nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 10.8 \text{ cm}^{-1}$ ). Die H-Atome wurden auf teilweise berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen. Es resultierte  $wR_2 = 0.1622$  für alle Reflexe und  $R = 0.050$  für 3825 Reflexe mit  $F_{\text{o}} > 4\sigma(F_{\text{o}})$ ; die Restelektronendichte betrug max. 0.27 eÅ<sup>–3</sup>. – **4a**: C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Kristallabmessungen 0.3 × 0.5 × 0.6 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1337.6(5)$ ,  $b = 1347.9(2)$ ,  $c = 1779.2(7)$  pm,  $\beta = 106.81(2)$ ,  $V = 3070.6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.057 \text{ g cm}^{-3}$ ; im Bereich bis  $2\theta = 110^\circ$  wurden insgesamt 4544 Reflexe mit  $\omega$ -Scans vermessen; von den 3849 unabhängigen wurden 3256 mit  $F_{\text{o}} > 3\sigma(F_{\text{o}})$  nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 14.1 \text{ cm}^{-1}$ ). 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  $w = 1/\sigma^2(F_{\text{o}})$  resultierten  $R = 0.063$  und  $wR = 0.058$ ; die Restelektronendichte betrug max. 0.50 eÅ<sup>–3</sup>. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58797 angefordert werden.
- [8] G. Schmidt, G. Baum, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1123–1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1111–1112.
- [9] fc = frozen core. Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen zur Bestimmung der Natur der stationären Punkte wurden mit Gaussian 92 durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Gomperts, 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.
- [10] 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. tzpdz 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.
- [11] 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  $\alpha$ -Si-Effekt) und positiver Partialladung an C2 hervorrufen. IGLO(II)-Rechnungen für **3u** (zwei SiH<sub>3</sub>-Substituenten an C6) ergeben eine deutliche Abschirmung von C6 ( $\delta^{13}\text{C} = 95.0$ ) und eine Entschirmung von C2 ( $\delta^{13}\text{C} = 142.2$ ) gegenüber den für **3a** auf gleichem Niveau berechneten Daten ( $\delta^{13}\text{C} = 112.5$  (C6) bzw. 118.0 (C2)). Die Differenz  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  (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/tzpdz-Rechnungen durchgeführt werden.
- [12] 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.
- [13] NBO = natural bond orbital: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [14] J. Allwöhr, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1084–1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1032–1033.
- [15] Die Si-Atome in Siliranen sind deutlich abgeschirmt:  $\delta^{29}\text{Si} = -49.3$  bis –58.8 [16].
- [16] R. L. Lambert, D. Seydel, *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.