

Abb. 3. Strukturen von A) *anti*-1b und B) *anti*-1c im Kristall. Die Diederwinkel zwischen den Ebenen, die an den Methin-Kohlenstoffatomen zusammentreffen, sind jeweils in der Nähe des zugehörigen Bicyclus angegeben.

gen, daß die beiden 2,5-Dihydrofuran-Einheiten hier anders als bei den linearen Bisdieneophilen 1 in der Tat auf den Benzolring in einer sich gegenseitig verstärkenden Weise einwirken können^[14]. Die relative Größe der Effekte in 2b (die durchschnittlichen Bindungslängen der endo- und exo-Bindungen betragen 1.422 bzw. 1.367 Å) und in *anti*-3 stimmt mit dieser Aussage überein.

Der eindeutige experimentelle Beweis für alternierende Bindungslängen durch die Strukturanalyse von *anti*-3 und Hinweise auf die vorhergesagten Wechselwirkungen zwischen aromatischem Ring und anelliertem Bicyclus durch den Raum und über die Bindungen hinweg liefern eine Erklärung für die bei der Synthese angular anellierten Systeme aufgetretenen Schwierigkeiten^[1d].

Eingegangen am 17. Juli,
veränderte Fassung am 5. Oktober 1995 [Z 8211]

Stichworte: Bindungslängenalternanz · Gespannte Ringe · Mills-Nixon-Effekt · Polycyclen · Triepoxytriphenylen

[1] a) P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330–6353; b) P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1993**, *115*, 5422–5429; c) 1b vgl.: H. Hart, C. Lai, G. C. Nowkogu, S. Shamoulian, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5203–5224; d) 1c und 3 vgl.: F. Raymo, F. H. Kohnke, F. Cardullo, U. Girreser, J. F. Stoddart, *ibid.* **1992**, *114*, 6827–6838, zit. Lit.

[2] Strukturanalyse von *anti*-3: monoklin, $a = 13.718(2)$, $b = 8.661(2)$, $c = 11.178(2)$ Å, $\beta = 102.62(2)$ °, $V = 1295.9(4)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 7.8 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$. Siemens-P3/PC-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und die Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. $R = 0.061$, $R_w = 0.057$ für 1097 unabhängige, beobachtete Reflexe. $[\theta = 3\text{--}11^\circ, |F_o| > 3\sigma(|F_o|)]$ [b].

[3] a) Strukturanalyse von *anti*-1b: monoklin, $a = 8.420(16)$, $b = 7.364(13)$, $c = 10.90(2)$ Å, $\beta = 109.7(2)$ °, $V = 637(2)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 5.1 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$; von *anti*-1c: monoklin, $a = 4.956(2)$, $b = 15.915(2)$, $c = 7.493(2)$ Å, $\beta = 93.36(2)$ °, $V = 590.0(3)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/a$, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 86.4 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.07 \text{ g cm}^{-3}$. Siemens-P3/PC-Diffraktometer (*anti*-1b), Nicolet-R3m/E-Diffraktometer (*anti*-1c), ω -Scans, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und die Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert (Absorptionskorrektur für *anti*-1c). Für *anti*-1b: $R = 0.051$, $R_w = 0.051$ für 597 unabhängige, beobachtete Reflexe $[\theta = 3\text{--}11^\circ, |F_o| > 4\sigma(|F_o|)]$. Für *anti*-1c: $R = 0.032$, $R_w = 0.041$ für 772 unabhängige, beobachtete Reflexe $[\theta = 3\text{--}11^\circ, |F_o| > 4\sigma(|F_o|)]$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[4] W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510–2524.

[5] J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1721–1723, zit. Lit.

[6] a) R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8263–8268; b) K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583–9587.

[7] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 313–317.

[8] N. L. Frank, K. K. Baldridge, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4389–4392.

[9] a) H.-B. Bürgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1454–1456; b) N. L. Frank, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102–2103.

[10] a) J. S. Craw, N. S. Hush, S. Sternhell, C. W. Tansey, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5753–5759; b) M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, J. B. Peel, G. D. Willet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 564–566; c) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 245–251; d) K. N. Houk, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, C. W. Jefford, P. T. Huy, P. D. Burrow, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5563–5569; e) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 696–701; f) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1–9.

[11] N. L. Frank, J. S. Siegel, *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 3 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI, Greenwich (USA), **1995**, S. 209–260. Wir danken Prof. J. S. Siegel für Detaillinformationen zur berechneten Struktur von 3.

[12] Für neuere Betrachtungen von Wasserstoffbrückenbindungsnetzen im Festkörper vgl. a) C. B. Aekeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397–407; b) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126; J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1545–1554; c) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328–2361; d) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. N. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–45. Die [H · · · O]-Wechselwirkungen lassen sich in zwei Klassen einteilen: Stärkere, bei denen die [H · · · O]-Abstände zwischen 2.42 und 2.50 Å liegen, und schwächere zwischen zentrosymmetrisch zugeordneten Molekülpaaaren, bei denen der [H · · · O]-Abstand 2.61 Å beträgt. Die [C–H · · · O]-Winkel liegen zwischen 132 und 171°.

[13] a) F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 738–740; b) *ibid.* **1988**, *44*, 740–742; c) *ibid.* **1988**, *44*, 742–745; d) F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *ibid.* **1990**, *46*, 1043–1046; e) F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *ibid.* **1990**, *46*, 1046–1049; f) *ibid.* **1990**, *46*, 1049–1051.

[14] *anti*-2b vgl.: F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 663–665; *syn*-2b siehe Lit. [16].

Das Heptafluortrisilacyclohexan-Anion, ein neuartiges fluktuierendes Silicat mit raschem intramolekularem Fluoridaustausch: Synthese und dynamisches Verhalten

Dalci Brondani, Francis H. Carré, Robert J. P. Corriu*, Joël J. E. Moreau* und Michael Wong Chi Man

Die Suche nach neuen Polymeren und Materialien auf Siliciumbasis^[1, 2] führte zu einem wachsenden Interesse an polyfunktionellen Organosiliciumvorstufen. Diese sind auch für die Synthese von Verbindungen mit hypervalentem Silicium von

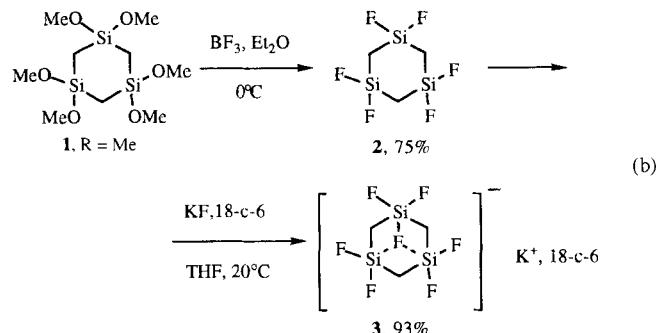
* Prof. Dr. R. J. P. Corriu, D. Brondani, F. H. Carré
Précurseurs Organométalliques de Matériaux, CNRS UMR44
Case Courrier 007, Département de Chimie Organique Fine
Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc
F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

Prof. Dr. J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man
Laboratoire de Chimie Organométallique, ENS Chimie Montpellier
8 rue de l'École Normale, F-34053 Montpellier Cedex 01 (Frankreich)

Bedeutung, die ihrerseits interessante Strukturen und eine außergewöhnliche chemische Reaktivität aufweisen^[3]. Neuere Arbeiten zeigten daneben mehrere einzigartige Eigenschaften mehrfach silylierter derartiger Verbindungen auf. So wurden in Disilyl- und Hexasilylbenzolderivaten neuartige Strukturmerkmale und dynamische Verhaltensweisen wie der rasche intramolekulare Austausch von Fluorid-Ionen zwischen zwei Siliciumatomen beobachtet^[4, 5].

Wie von uns berichtet, eröffnen funktionalisierte Grignard-Reagentien einen einfachen Zugang zu Carbosilan-Oligomeren^[6] [Gl. (a)], die als Vorstufen für keramische und Sol-Gel-Materialien dienen können^[7]. Darüber hinaus waren wir der Ansicht, daß Cyclosilane vom Typ **1** ($R = Me, Et$) eine interessante Vorstufe für Verbindungen mit hypervalentem Silicium sind, bei denen sich wegen der drei funktionalisierten Siliciumatome möglicherweise ein ungewöhnliches dynamisches Verhalten zeigen sollte. Wir beschreiben nun die Synthese eines Silicat-Ions, das in Lösung und im festen Zustand einem raschen Fluorid-Ionen-Austausch unterliegt.

1,1,3,3,5,5-Hexafluor-1,3,5-trisilacyclohexan **2** war durch Umsetzung des Hexamethoxyderivats **1**^[6b], mit BF_3 -Ether in einfacher Weise zugänglich^[8a] [Gl. (b)]. In Gegenwart von [18]-



Krone-6 (18-c-6) führte die Reaktion von **2** mit einem Äquivalent KF in einer Ausbeute von 93 % zum kristallinen Derivat **3**, das sich elementaranalytisch als Heptafluorsilicat erwies. Im ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigte sich jeweils eine einzige Linie^[8b].

Die NMR-Analyse ließ auf ein dynamisches Verhalten von **3** schließen. Das Auftreten nur einer einzigen ^{19}F -Resonanzlinie zeigt, daß in diesem Molekül ein rascher Substituentenaustausch erfolgt. Selbst bei Temperaturerniedrigung bis 183 K enthält das ^{19}F -NMR-Spektrum in THF lediglich ein einziges Singulett bei $\delta = -108.8$.

Informativer ist die Analyse der ^{29}Si -NMR-Daten. Bei Raumtemperatur besteht das ^{29}Si -NMR-Spektrum aus einem scharfen Singulett bei $\delta = -25.56$. Dies ist mit einem auf der NMR-Zeitskala raschen Austausch der Fluorid-Ionen verein-

bar, was zu einer im Mittel identischen Umgebung aller drei Si-Atome führt. Darüber hinaus legt das Fehlen von Si-F-Kopplungen einen raschen intermolekularen Austausch in Lösung nahe. Es scheint uns weiterhin von Interesse, daß die chemische Verschiebung von $\delta = -25.56$ zwischen Werten liegt, die für $(CH_2SiF_2)_3$ mit tetrakoordiniertem Silicium ($\delta = -2.38$ ^[8a]) und für das cyclische $\{(CH_2)_5-SiF_3\}$ mit pentakoordiniertem Silicium ($\delta = -76.9$ ^[9]) ermittelt wurden. Die ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung von **3** spricht dafür, daß sich die drei Siliciumatome den sieben Fluoridsubstituenten gleichmäßig „teilen“.

Bei Temperaturerniedrigung verbreiterte sich die Resonanzlinie, und bei 183 K wurde schließlich ein aufgespaltenes Signal mit einer Kopplungskonstante $J_{Si,F}$ von 85.55 Hz beobachtet (Abb. 1 a–g). Das Spektrum präsentiert sich als ein

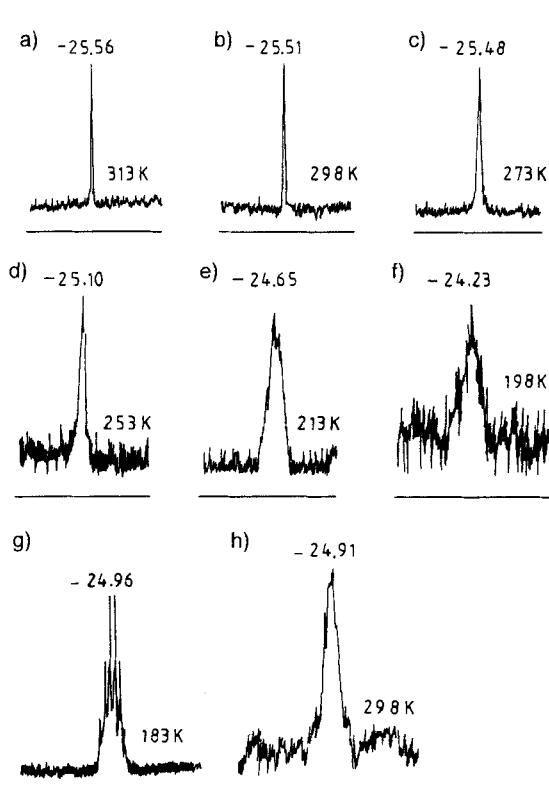


Abb. 1. ^{29}Si -NMR-Spektren von **3** in $[D_6]Aceton$ bei mehreren Temperaturen (a–g) sowie ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3** bei 298 K (h).

1:7:21:35:21:7:1-Oktett, wobei die äußeren Linien nur eine sehr geringe Intensität aufweisen. Die Multiplizität wird jedoch durch die relativen Intensitäten (1:3:5) der sechs inneren Resonanzlinien untermauert (für ein Sextett würden diese 1:5:10 sein). Diese Beobachtungen zeigen, daß selbst bei 183 K der intramolekulare Fluorid-Ionen-Austausch schnell ist und jedes Siliciumatom von **3** mit sieben äquivalenten Fluoratomen koppelt.

Selbst im festen Zustand erhielten wir Hinweise auf eine schnelle intramolekulare Wanderung des Fluorid-Ions. Kristalle von **3** ergaben im ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum ein einziges verbreitetes Resonanzsignal bei $\delta = -24.91$ (Abb. 1 h). Diese chemische Verschiebung spricht dafür, daß das Fluorid-Ion in **3** selbst im festen Zustand rasch zwischen den drei Si-Atomen hin und her wechselt und daß der Prozeß in Lösung und im festen Zustand ähnlich abläuft.

Die Struktur von **3** wurde durch ein Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[10]. Die Kristalle waren recht instabil, so daß die Messung bei 178 K erfolgte. Dabei wurde der Kristall von kaltem, trockenem Stickstoff umspült. Abbildung 2 zeigt zwei Ansichten des Heptafluortrisilacyclohexan-Anions von **3**.

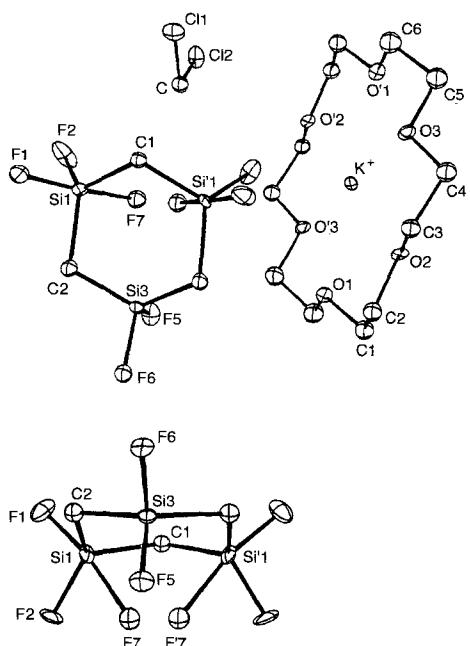


Abb. 2. Oben: ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome, die Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Si1-F1 1.62(1), Si1-F2 1.57(1), Si3-F5 1.59(2), Si3-F6 1.60(2), Si1-F7 1.86(2); C1-Si1-C2 117.6(9), F1-Si1-F2 95.9(7), F1-Si1-C1 110.2(7), F1-Si1-C2 98.6(7), F1-Si1-F7 169(1), C2-Si3-C2 116.3(9), F5-Si3-F6 101.2(8). Unten: Perspektivische Darstellung des Trisilacyclohexan-Anions von **3** im Kristall, die die Nähe der Positionen F7 und F7' und die Abflachung des sechsgliedrigen Ringes deutlich macht.

Das Kalium-Ion liegt auf einem Gitterinversionszentrum und ist von sechs Sauerstoffatomen in einem mittleren Abstand von 2.79(1) Å sowie von zwei Fluoratomen umgeben. Der F2-K-Abstand beträgt 2.68(1) Å. Der Kronenetherring ist durch Punktsymmetrie mit paarweise ineinander überführbaren Atomen gekennzeichnet.

Abbildung 2 zeigt die Hexafluortrisilacyclohexan-Einheit mit den Positionen F7 und F7', die zueinander spiegelbildlich und jeweils nur zur Hälfte besetzt sind. Unserer Ansicht nach induziert die F7/F7'-Fehlordnung eine entsprechende, jedoch kleinere Fehlordnung der Atompositionen F1 und F2. Es war uns allerdings nicht möglich, derart geringfügige Auslenkungen definitiv nachzuweisen. Die hier angegebenen Atomkoordinaten von F1 und F2 sind daher als gemittelte Werte anzusehen. Mit anderen Worten sollte das Siliciumatom Si1 (oder Si1') tetraedrisch umgeben sein, während sich das Atom Si1' (bzw. Si1) näherungsweise im Zentrum einer trigonalen Bipyramide befinden sollte.

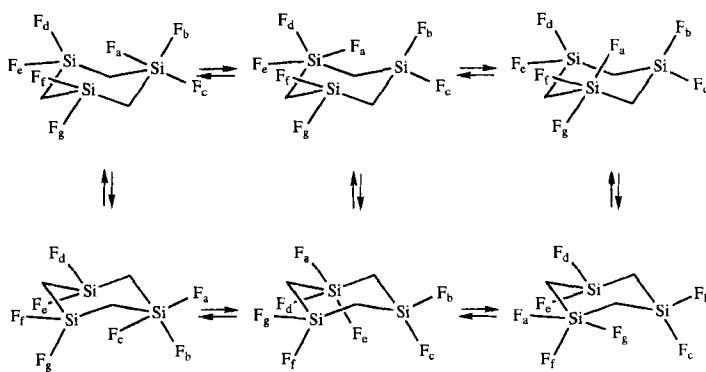
Die Röntgenstrukturanalyse kann nur das gemittelte Bild einer derartigen Fehlordnung vermitteln. Daher läßt sich die Koordinationsgeometrie von Si1 als überdachtes Tetraeder oder als verzerrte trigonale Bipyramide auffassen, wobei die Fluoratome F1 und F7 die axialen Positionen einnehmen (F1-Si1-F7 169(1) $^\circ$). In der Tat betragen die Winkel F1-Si1-F2, F1-Si1-C1 und F1-Si1-C2 im Mittel 99° gegenüber einem Durchschnittswert von 81° für die Winkel F7-Si1-F2, F7-Si1-C1 und F7-Si1-C2.

Auch findet man deutliche Unterschiede in den Abständen zu den axialen Substituenten F1 und F7: Si1-F1 1.62(1) Å, Si1-F7 1.86(2) Å. Abgesehen von der Si1-F1-Bindung sind alle Si-F-Bindungen des Moleküls innerhalb der Standardabweichung gleich lang (im Mittel 1.60(1) Å). Im festen Zustand beträgt der Abstand zwischen den beiden fehlgeordneten Positionen F7 und F7' bei 178 K lediglich 1.04(3) Å. Der Abstand zwischen F7 und Si3 fällt mit 2.75(2) Å dagegen deutlich größer aus.

Bei Temperaturerhöhung wird der sechsgliedrige Ring geringfügig deformiert. Vermutlich läßt sich das Fluoratom leicht von einer Position auf eine andere übertragen. In diesem Zusammenhang möchten wir darauf hinweisen, daß der Trisilacyclohexanring etwas abgeflacht ist. Dies läßt sich am durchschnittlichen Bindungswinkel der Ringatome (C und Si) von 115.5° ablesen (im Cyclohexanring ist der entsprechende Wert 109.5°).

Eine derartige Anordnung begünstigt fluktuierendes Verhalten, so daß F7 leicht eine neue Lage auf der Achse Si3-F6 gegenüber von F6 erreichen sollte. Tatsächlich befindet sich diese theoretische Atomposition (berechnete Koordinaten: 0.3904, 025, -0.0262) in unmittelbarer Nachbarschaft zur Position F7 (oder F7'), und der Abstand von 1.0 Å stimmt gut mit dem überein, den wir für F7 ··· F7' erhielten. All dies läßt sich zwanglos mit der beobachteten Fehlordnung im festen Zustand und dem Auftreten nur einer einzigen Resonanzlinie im ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3** in Einklang bringen.

Damit zeigt das Heptafluortrisilacyclohexan-Anion ein wahrschaf ungewöhnliches dynamisches Verhalten. Die Struktur läßt sich am besten als ein sesselförmiger $\text{C}_3\text{Si}_3\text{F}_6$ -Ring beschreiben, bei dem ein weiteres Fluorid-Ion die drei Si-Atome im Mittel symmetrisch „verbrückt“. Derartige verbrückende Fluoridsubstituenten wurden von Tamao et al.^[4] und Sakurai et al.^[5] zur Erklärung rascher Austauschprozesse in *ortho*-(Fluorsilyl)benzol-Derivaten herangezogen. Im Fall des Silicats **3** kann der in Schema 1 gezeigte Mechanismus den auch bei tiefen Temperaturen schnell verlaufenden intramolekularen Ligandenaustrausch erklären. Bestandteile dieses Mechanismus sind der Transfer des Fluoridsubstituenten von einem Siliciumatom auf ein anderes sowie die Einstellung eines Konformerengleichgewichts durch ein Umklappen des sechsgliedrigen Ringes. Wie aus Schema 1



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für den intramolekularen Fluoraustausch in **3**.

hervorgeht, führen diese beiden Prozesse sukzessive dazu, daß der Fluoridsubstituent von der „verbrückenden“ in axiale und äquatoriale Positionen gelangt. All diese Prozesse bedürfen nur geringer Aktivierung und liefern so eine plausible Erklärung für das beobachtete dynamische Verhalten. Speziell die intramolekulare Fluorid-Ionen-Übertragung von einem Si-Atom auf ein anderes ist vermutlich ein sehr energieärmer Prozeß.

Eingegangen am 26. Juli 1995 [Z 8255]

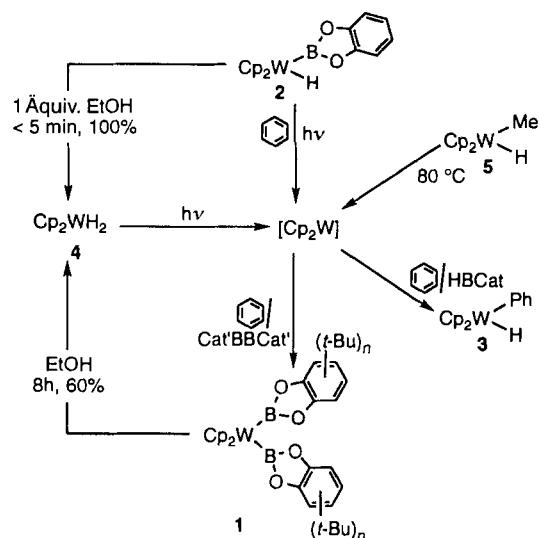
Stichworte: Dynamik · Hypervalente Verbindungen · Siliciumverbindungen

- [1] a) „Inorganic and Organometallic Polymers“: M. Zeldin, K. J. Wynne, M. R. Allcock, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *360*, zit. Lit.; b) „Inorganic and Organometallic Polymers with special Properties“: R. M. Laine, *Nato ASI Ser. Ser.*, **1992**, *206*, zit. Lit.
- [2] a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Sciences*, Academic Press, London, **1990**; b) H. K. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 9621, zit. Lit.
- [3] a) R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **1985**, *15*, 43; b) R. J. P. Corriu, J. C. Young in *Hypervalent Silicon Compounds in the Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 1, zit. Lit.; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371, zit. Lit.
- [4] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099.
- [5] K. Ebata, T. Irada, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3595.
- [6] a) D. J. Brondani, R. J. P. Corriu, E. El Ayoubi, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C1; b) *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2111.
- [7] D. J. Brondani, R. J. P. Corriu, L. Lutsen, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] a) Ausgewählte Daten von **2** : C,H-Analyse: gef. C 14.79, H 2.53; ber. für $C_3H_6F_6Si_3C$ 14.99, H 2.51. NMR ($CDCl_3$, δ): 1H : 0.78 (q, $^3J(H,F)$: 2.3 Hz); ^{19}F : 124.7 (s); ^{13}C : 1.1 (tq, $^1J(C,H)$ = 116, $^3J(C,F)$ = 12 Hz); ^{29}Si : - 2.38 (q, $^1J(Si,F)$ = 292, $^3J(Si,F)$ = 11 Hz); b) ausgewählte Daten von **3** : Schmp. 170–173 °C (Zers.); C,H,F-Analyse: gef. C 32.12, H 5.4, F 23.58; ber. (für $C_{15}H_{30}F_3Si_3O_6K$) C 32.01, H 5.37, F 23.63. NMR ($CDCl_3$, δ): 1H : 0.01 (6H, s), 3.39 (24H, s); ^{19}F : - 108.8; ^{13}C : 4.99 (t), 71.09 (t), ^{29}Si : - 25.56 (s).
- [9] S. E. Johnson, J. S. Payne, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3190.
- [10] Die Struktur von **3** im Kristall wurde zweimal an Kristallen aus unterschiedlichen Experimenten bestimmt. Die *R*-Werte waren in beiden Fällen hoch (0.150 bzw. 0.142), was wohl mit der geringen Kristallqualität zusammenhängt (milchig statt farblos). Ergebnis der Analyse: orthorhomatisch, Raumgruppe *Pnma*, a = 18.328(2), b = 18.421(6), c = 8.354(2) Å, V = 2820(1) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.525 g cm⁻³, $\mu(Mo_K)$ = 57.6 mm⁻¹. 3338 gemessene unabhängige Reflexe bis ($\sin \theta$)/ λ = 0.704, davon 1374 mit $F_c > 3\sigma(F_c)$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_K -Strahlung (λ = 0.71069 Å), T = 178 K. Strukturlösung mit Direkten Methoden (MULTAN-80 unter Zugrundelegung der Raumgruppe *Pna2*), $R(R_w)$ = 0.142 (0.140), Gewichtungsschema ω^{-1} = $\sigma^2(F_c) + 0.0286F^2$ für 127 verfeinerte Parameter. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen und die CH_3 -Gruppen als starre Gruppen behandelt (SHELX-76). Maximale Restelektronendichte: 2.25 e Å⁻³ in der Nähe des Kalium-Peaks. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

borierungs- und Diborierungsreaktionen sind. Daß die Addition bevorzugt an C-H- und nicht an C-C-Bindungen erfolgt, ist nachgewiesen, was als Maßstab zur Abschätzung von Additionen von Hauptgruppenelement-Hydrid- und Element-Element-Bindungen dienen kann^[19]. In homogenen Systemen ist, mit Ausnahme einiger ungewöhnlicher Fälle, die oxidative Addition an C-H-Bindungen gegenüber der Addition an spannungsfreie C-C-Bindungen bevorzugt^[10].

Wir berichten nun, daß thermisch oder photochemisch hergestelltes Wolframocen in einem aromatischen Lösungsmittel durch Addition einer B-B-Bindung von Cat'BBCat' (Cat' = 4-*t*BuC₆H₃O₂) ausschließlich [Cp₂W(BCat')] **1** bildet, obwohl bekannt ist, daß [Cp₂W] sofort C-H-Bindungen von Arenen addiert^[11]; [Cp₂W(H)(BCat)] **2** eliminiert in Benzol unter photochemischen Bedingungen Catecholboran, wobei [Cp₂W(H)(Ph)] **3** entsteht. Eine Röntgenstrukturanalyse des Bisborylkomplexes zeigte eine nicht verzerrte Struktur mit einer Ligandenorientierung, die auf π -Bindungen hindeutet.

Die Chemie von [Cp₂W] bezüglich Boranaddition und -eliminierung ist in Schema 1 dargestellt. Es ist bekannt, daß die



Schema 1. Bildung und Reaktivität von [Cp₂W] und Wolframocen-Bor-Verbindungen.

Reaktivität von Wolframocen gegenüber B-B- und B-H-Bindungen im Vergleich zu C-H-Bindungen**

John F. Hartwig* und Xiaoming He

Die oxidative Addition von B-H- und B-B-Bindungen an Übergangsmetalle ist der entscheidende Schritt des Mechanismus der metallkatalysierten Addition von Boranen an C-C-Mehrachbindungen^[1–8]. Ein Verständnis der Faktoren, die diese Additionsreaktionen kontrollieren, könnte dabei helfen, Metallzentren zu finden, die effektive Katalysatoren für Hydro-

Belichtung von [Cp₂WH₂] **4** mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe zum hochreaktiven Intermediat [Cp₂W] führt, das in Benzol als Lösungsmittel zum Hydrid **3** weiterreagiert^[11]. Bei der Bestrahlung von **4** (6.5 h) in einer Benzollösung, die ein Äquivalent Cat'BBCat' enthielt, konnte jedoch ¹H-NMR-spektroskopisch in 82 % Ausbeute [Cp₂W(BCat')] **1** als Produkt der oxidativen Addition der B-B-Bindung beobachtet werden^[12]. Verbindung **3** wurde dabei nicht gebildet. Durch Einengen der Reaktionslösung und Überschichten mit Pentan ließ sich **1** in 55 % Ausbeute isolieren. Im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte die Bisborylverbindung eine chemische Verschiebung von δ = 59.3, was gegenüber dem Signal von [Cp₂WH(BCat)] **2** bei δ = 57.2^[13] schwach tieffeldverschoben ist. Unsere Untersuchungen ergaben, daß nicht zuerst das Hydrid **3** als kinetisch bevorzugtes Produkt gebildet wurde, das anschließend photochemisch zur Diborverbindung **1** reagierte. Unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der Umwandlung von **4** in **1** erwiesen sich isolierte Proben von **3** in Gegenwart von Cat'BBCat' als stabil.

[*] Prof. J. F. Hartwig, Dr. X. He

Department of Chemistry, Yale University
P. O. Box 208107, New Haven, CT 06520-8107 (USA)
Telefax: Int. + 203/432-6144

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE und NYI Award Program), dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Dreyfus Foundation (New Faculty Award), DuPont (Young Faculty Award), Union Carbide (Innovative Recognition Award) und der Yale University (Junior Faculty Fellowship) unterstützt.