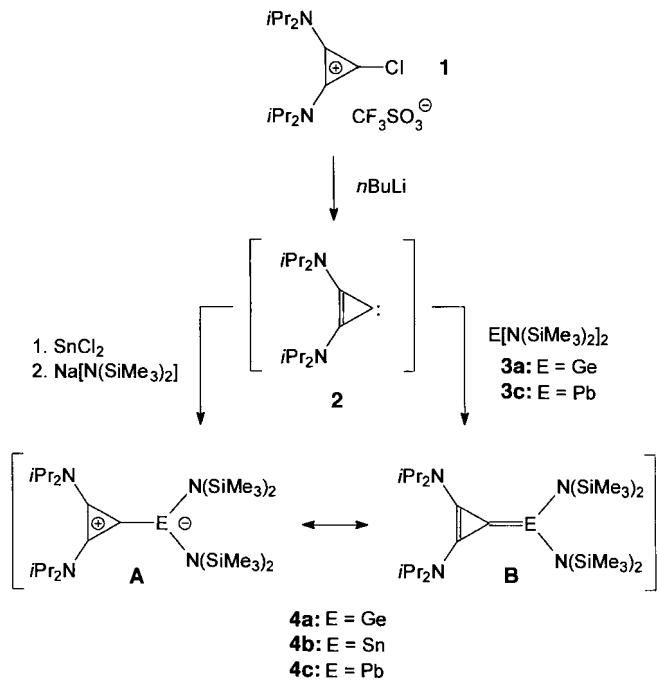


- [7] a) R. Glaser, G. S.-C. Choy, M. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1109;  
b) R. Glaser, G. S.-C. Choy, *ibid.* **1993**, *115*, 2340; c) R. Glaser, D. Farmer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1244.
- [8] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 8–10.
- [9] Gaussian94, Revision C.3; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [11] J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Radom, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 345.
- [12] C. J. Horan, R. Glaser, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3989.
- [13] a) T. Kuokkanen, P. O. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, *33*, 725;  
b) T. Kuokkanen, *ibid.* **1990**, *44*, 394.
- [14] P. Burri, G. H. Wahl, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2099.
- [15] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**; b) F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T.-H. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317; c) R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [16] Die Elektronendichteanalysen wurden für **1a** und **2a** auch auf den die Elektronenkorrelation berücksichtigenden Niveaus MP2(full)/6-31G\* (einschließlich des Dissoziationspfads) und CISD(full)/6-31G\*/RHF/6-31G\* durchgeführt; die Ergebnisse waren sehr ähnlich: R. Glaser et al., unveröffentlicht.
- [17] a) R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 740; b) G. S. Chen, R. Glaser, C. L. Barnes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1530.
- [18] R. Glaser, C. J. Horan, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1200, zit. Lit.



dukt vor und ist direkt für die Synthese von Carbenkomplexen verwendbar.<sup>[5, 7, 8b]</sup> So lassen sich bei der Umsetzung von **2** mit den Amiden **3a** und **3c** die Cyclopropenylidenkomplexe **4a** bzw. **4c** erhalten. Die analoge Zinnverbindung **4b** ist durch Reaktion von **2** mit  $\text{SnCl}_2$  und anschließende Amidierung des intermedial gebildeten Carbenadduktes herstellbar. Die als gelbe Kristalle isolierbaren und thermisch stabilen Verbindungen **4** sind in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Diethylether sowie in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich. Im Kristall liegen die Komplexe **4** als monomere Einheiten von trigonal-pyramidaler Struktur vor (Abb. 1, oben) mit dem E-Atom ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) an der Spitze und den beiden Silylamino-N-Atomen sowie dem Carben-C-Atom an den Basispunkten der Pyramide (Abb. 1 unten). In guter Näherung liegen außer dem E-Atom auch die Stickstoff- und die sekundären Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen in der Ebene der Atome des Carbenliganden. Die Abstände zwischen dem E- und dem Carben-C-Atom sind gegenüber den Werten von „echten“ Germanium- (180/183 pm)<sup>[19]</sup> und Stannaethenen (202 pm)<sup>[10]</sup> deutlich größer und liegen im Bereich von Einfachbindungen. Dies deutet eher auf die ylidische Resonanzform **A** hin, wie sie auch für Imidazol-2-yliden-Addukte diskutiert wird,<sup>[3a–c]</sup> als auf die Metallaethenstruktur **B**.

Ein Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen **3**<sup>[16]</sup> zeigt, daß durch Koordination des Carbenliganden die N-E-N-Winkel nur wenig verändert werden, die N-E-Abstände aber erwartungsgemäß länger sind. Die Resonanzstabilisierung des Carbenliganden wird in allen Verbindungen **4** durch die im Rahmen der Fehlergrenzen identischen C-C-Abstände (137–139 pm) deutlich. Die Länge der exocyclischen C-N-Bindungen (133–134 pm) liegt im Bereich von Doppelbindungen.

Unterhalb von  $-60^\circ\text{C}$  treten in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vier Multipletts für die Methin- und vier Doublets für die Methylprotonen der Isopropylgruppen auf, da wegen der gehinderten Rotation sowohl um die N-C(Ring)- als auch um die E-C-Bindungssachsen sämtliche Isopropylgruppen magnetisch inäquivalent sind. Mit zunehmender Erwärmung der Lösung verbreitern sich die Signale, so daß bei Raumtemperatur nur zwei sehr breite Resonanzen für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen verbleiben. Aufgrund der Überlagerung der Austauschprozesse gelingt

## Cyclopropenyliden-Addukte des zweiwertigen Germaniums, Zinns und Bleis<sup>\*\*</sup>

Herbert Schumann,\* Mario Glanz, Frank Girgsdies, F. Ekkehardt Hahn, Matthias Tamm\* und Alexander Grzegorzewski

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Addukte von nucleophilen Carbenen<sup>[1]</sup> (besonders Imidazol-2-ylidenen<sup>[2]</sup>) mit Lewis-sauren Hauptgruppenelementverbindungen wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht.<sup>[3]</sup> Im Zuge unserer Arbeiten über Liganden mit Cycloheptatrienylum<sup>[4]</sup> und Cyclopropenylum-Funktionen<sup>[5]</sup> interessierten wir uns für die Koordinationschemie von Bis(dialkylamino)cyclopropenylidenen, die Berechnungen<sup>[6, 7]</sup> zufolge ähnlich stabil sind wie Imidazol-2-ylidene. Während Cyclopropenyliden-Übergangsmetall-Komplexe<sup>[8]</sup> lange bekannt sind, wurden analoge Derivate mit Hauptgruppenmetallen noch nicht beschrieben.

Das Bis(dialkylamino)cyclopropenyliden **2** kann durch Reaktion von Cyclopropenylumsalzen **1** mit *n*-Butyllithium erhalten werden. **2** liegt bei tiefer Temperatur als stabiles Lithiumad-

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. M. Glanz, Dipl.-Chem. F. Girgsdies  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168  
E-mail: schumann@mail.srz.rz.tu-berlin.de

Dr. M. Tamm, Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. A. Grzegorzewski  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

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

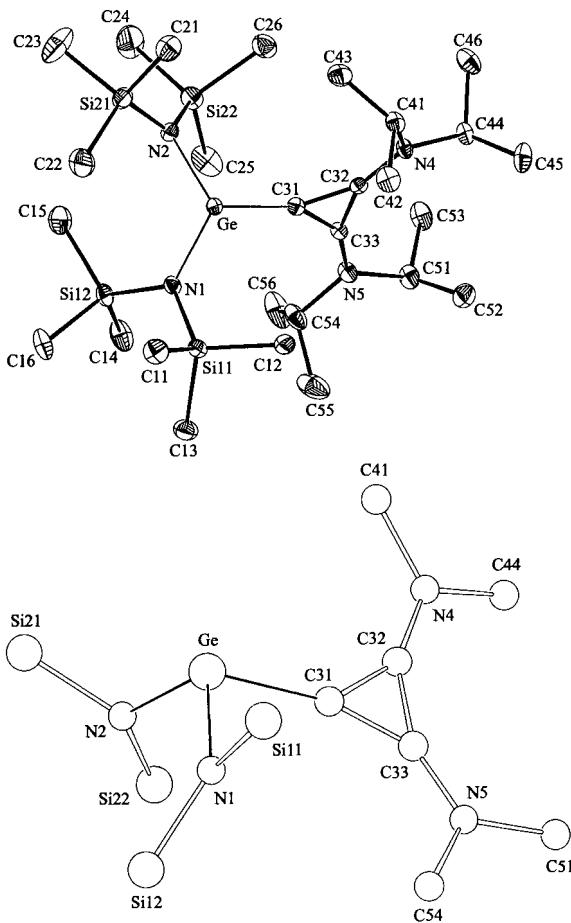


Abb. 1. Oben: ORTEP-Darstellung [11] von **4a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; **4b** und **4c** haben analoge Strukturen). Unten: Vereinfachte ORTEP-Darstellung [11] von **4a** im Kristall (alle Methylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $\text{ }^\circ$ ]: Ge-C31 208.5(3), Ge-N2 199.1(3), Ge-N2 196.5(3); N1-Ge-C31 98.67(12), N2-Ge-C31 98.65(12), N1-Ge-N2 105.67(11). Entsprechend bei **4b**: Sn-C31 230.3(9), Sn-N1 221.2(7), Sn-N2 215.7(7); N1-Sn-C31 95.1(3), N2-Sn-C31 94.3(3), N1-Sn-N2 110.5(3). Entsprechend bei **4c**: Pb-C31 242.3(8), Pb-N1 230.1(7), Pb-N2 230.8(7); N1-Pb-C31 95.0(2), N2-Pb-C31 91.9(2), N1-Pb-N2 110.2(2).

es nicht, die Koaleszenztemperaturen zu bestimmen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome in **4a–c** liegen mit  $\delta \approx 145\text{--}150$  im typischen Bereich für Cyclopropenylverbindungen.<sup>[5, 7]</sup> Bei Imidazol-2-ylidenen wird nach Koordination eine deutliche Hochfeldverschiebung der Carbenkohlenstoffresonanz beobachtet.<sup>[3a–c]</sup> Einen analogen Trend kann man hier nur vermuten, da ein freies Cyclopropenylid **2** noch nicht isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Ein Vergleich der  $^{11}\text{Sn}$ -NMR-Signale des Zinnamids **3b** ( $\delta = 766$ )<sup>[17]</sup> und von **4b** ( $\delta = -45$ ) demonstriert die starke Abschirmung des Zinnkerns durch Wechselwirkung mit dem Carbenliganden.<sup>[3b, c]</sup> Die von uns vorgestellten Verbindungen empfehlen die nucleophilen Bis(dialkylamino)cyclopropenylidene als interessante Alternative zu den intensiv untersuchten Imidazol-2-ylidenen.

#### Experimentelles

**1** [18], **3a** und **3c** [19] wurden gemäß Literaturangaben erhalten. NMR-Spektren: Bruker AMX-200 und Bruker AMX-400. Elementaranalysen: Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

**4a:** Einer Suspension von 2.35 g (5.6 mmol) **1** in 70 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  3.5 mL (5.6 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan tropfenweise zugegeben. Nach 15 min werden zur klaren Lösung 2.20 g (5.6 mmol) **3a** portionsweise hinzu-

gefügt. Nach Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  wird noch 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 70 mL Hexan suspendiert, und aus der klaren, auf 35 mL eingeengten Lösung erhält man bei  $-78^\circ\text{C}$  **4a** als gelbe Kristalle. Ausbeute 2.15 g (61%). Schmp. (0.1 mbar)  $125^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.23$  (br. s, 120 Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 0.86 (br. s, 120 Hz, 12H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.47 (s, 36 H;  $\text{SiCH}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-73^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.95$  (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 3.92 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 2.88 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 2.74 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 1.39 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.7$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 1.09 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.8$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.77 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.1$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.67 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.57 (s, 36 H;  $\text{SiCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 145.45$  (CC<sub>2</sub>), 144.62 (CC<sub>2</sub>), 52.50 (250 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 49.26 (250 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 22.51 (120 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 21.70 (120 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 6.74 ( $\text{SiCH}_3$ ); C,H,N-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{64}\text{GeN}_4\text{Si}_4$  (629.76): C 51.50, H 10.24, N 8.90; gef.: C 51.84, H 10.01, N 8.47.

**4b:** Einer Suspension von 2.61 g (6.2 mmol) **1** in 70 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  3.9 mL (6.2 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan tropfenweise zugegeben. Nach 15 min werden der nun klaren Lösung 1.18 g (6.2 mmol)  $\text{SnCl}_4$  portionsweise hinzugefügt. Nach Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  wird noch 12 h gerührt. Anschließend werden 2.27 g (12.3 mmol)  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  zugegeben, und es wird weitere 12 h gerührt. Nach Aufarbeitung analog zu **4a** erhält man bei  $-78^\circ\text{C}$  **4b** als gelbe Kristalle. Ausbeute 2.30 g (55%). Schmp. (0.1 mbar)  $137^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.26$  (br. s, 75 Hz, 12H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.85 (br. s, 75 Hz, 12H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.49 (s, 36 H;  $\text{SiCH}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-61^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.87$  (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 3.91 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 2.80 (m, 2 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 1.38 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.3$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 1.09 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.1$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.78 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.68 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.2$  Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.57 (s, 36 H;  $\text{SiCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 150.17$  (CC<sub>2</sub>), 146.66 (CC<sub>2</sub>), 51.13 (120 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 49.73 (120 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 21.89 (100 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 7.09 ( $\text{SiCH}_3$ );  $^{14}\text{N}$ -NMR (28.91 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -316.7$ ,  $-353.1$ ;  $^{29}\text{Si}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -3.03$ ;  $^{11}\text{Sn}$ -NMR (149.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -44.69$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sn}$  (675.86): C 47.98, H 9.54, N 8.29; gef.: C 46.76, H 8.85, N 7.90.

**4c:** Wie für **4a** beschrieben werden 1.16 g (2.8 mmol) **1** mit 1.8 mL (2.8 mmol) 1.6 M *n*BuLi-Lösung sowie 1.45 g (2.8 mmol) **3c** umgesetzt, und man erhält bei  $-78^\circ\text{C}$  **4c** als gelbe Kristalle. Ausbeute 1.66 g (79%). Schmp. (0.1 mbar)  $135^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.20$  (br. s, 120 Hz, 12H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.81 (br. s, 120 Hz, 12H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.47 (s, 36 H;  $\text{SiCH}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-61^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.92$  (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 3.95 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 2.84 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 2.78 (m, 1 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 1.32 (br. s, 15 Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 1.16 (br. s, 15 Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.84 (br. s, 15 Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.75 (br. s, 15 Hz, 6 H;  $\text{CHCH}_3$ ), 0.60 (s, 36 H;  $\text{SiCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 148.53$  (C<sub>3</sub>), 50.71 (400 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 21.46 (175 Hz;  $\text{CHCH}_3$ ), 6.89 ( $\text{SiCH}_3$ ); C,H,N-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{PbSi}_4$  (764.37): C 42.43, H 8.44, N 7.33; gef.: C 42.54, H 8.45, N 6.66.

Eingegangen am 4. April 1997 [Z 10311]

**Stichwörter:** Blei · Carbenkomplexe · Germanium · Zinn

- [1] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728.
- [2] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142; A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562; W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780.
- [3] a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542; b) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250; c) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157–1158; d) A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725; e) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045; f) X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1996**, 2683–2684.
- [4] M. Tamm, A. Grzegorzevski, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 217–220; M. Tamm, A. Grzegorzevski, T. Steiner, W. Werncke, T. Jentsch, *Organometallics* **1996**, *15*, 4984–4990; M. Tamm, W. Werncke, T. Jentsch, *ibid.* **1997**, *16*, 1418–1424.
- [5] M. Tamm, A. Grzegorzevski, F. E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 309–313.
- [6] M. Driess, H. Grütmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856, zit. Lit.
- [7] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1059–1074.
- [8] a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032–1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 950–951; b) R. Gompper, E. Bartmann, *ibid.* **1978**, *90*, 490–491 bzw. **1978**, *17*, 456–457; c) R. Weiss, C. Priesner, *ibid.* **1978**, *90*, 491–492 bzw. **1978**, *17*, 457–458; d) R. D. Wilson, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Z. Yoshida, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 199–209; e) U. Kirchgässner, H. Piana, U.

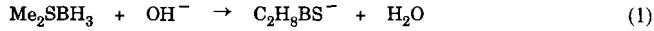
- Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228–2232; f) J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657–664; g) M. S. Morton, J. P. Selegue, A. Carillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 4664–4666.
- [9] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 790–791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 798–799; b) M. Lazraq, J. Escudé, C. Courte, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *ibid.* **1988**, *100*, 885–887 bzw. **1988**, *27*, 828–830.
- [10] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546–547.
- [11] L. Zsolnai, H. Prizkow, ORTEP-Program for Personal Computer, Universität Heidelberg, **1994**.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Mo<sub>K}-Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  pm), Graphit-Monochromator,  $T = 163(2)$  K, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 86 [13]), Verfeinerung an  $F^2$  (SHELXL 93 [14]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffpositionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren ( $U_{iso} = 0.08 \times 10^4$  pm<sup>2</sup>) geometrisch fixiert, jedoch mit freier Rotation der Methylgruppen,  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2]^{1/2}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100297“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033, E-mail: deposit@chemchrys.cam.ac.uk).</sub>
- 4a:** Kristalldimensionen  $0.48 \times 0.36 \times 0.24$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1629.8(4)$ ,  $b = 1283.6(5)$ ,  $c = 1796.2(8)$  pm,  $\beta = 101.70(3)$ °,  $V = 3680(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.137 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 0.984$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1368$ ,  $2.56^\circ \leq 2\theta \leq 54.92^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $-23 \leq l \leq 23$ , 5500 gemessene Reflexe, davon 5207 symmetriuneabhangig ( $R_{int} = 0.0316$ ), 5197 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 345 verfeinerte Parameter, GOF ( $F^2$ ) = 1.053,  $R_1 = 0.0360$ ,  $wR_2 = 0.0874$ , max./min. Restelektronendichte 0.497/−0.313 × 10<sup>−6</sup> e pm<sup>−3</sup>.
- 4b:** Kristalldimensionen  $0.45 \times 0.36 \times 0.24$  mm, monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 1140.6(2)$ ,  $b = 1948.3(8)$ ,  $c = 1802.5(6)$  pm,  $\beta = 104.08(2)$ °,  $V = 3885(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.156 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 0.801$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1440$ ,  $4.18^\circ \leq 2\theta \leq 54.88^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 14$ ,  $0 \leq k \leq 25$ ,  $-23 \leq l \leq 22$ , 4661 gemessene Reflexe, davon 4659 symmetriuneabhangig ( $R_{int} = 0.0142$ ), 4651 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 2 Restraints (Ursprungsfixierung), 435 verfeinerte Parameter, GOF ( $F^2$ ) = 1.061,  $R_1 = 0.0529$ ,  $wR_2 = 0.1238$ , max./min. Restelektronendichte 1.349/−2.409 × 10<sup>−6</sup> e pm<sup>−3</sup>.
- 4c:** Kristalldimensionen  $0.48 \times 0.24 \times 0.18$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1239.8(3)$ ,  $b = 1873.4(4)$ ,  $c = 1693.4(5)$  pm,  $\beta = 103.54(2)$ °,  $V = 3824(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.328 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $\mu = 4.558$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1568$ ,  $4.02^\circ \leq 2\theta \leq 54.90^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 18$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ , 7590 gemessene Reflexe, davon 7298 symmetriuneabhangig ( $R_{int} = 0.0763$ ), 5476 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$  nach Absorptionskorrektur DIFABS [15] (min. 0.786, max. 1.423,  $\varnothing 1.011$ ), 345 verfeinerte Parameter, GOF ( $F^2$ ) = 1.170,  $R_1 = 0.0436$ ,  $wR_2 = 0.1097$ , max./min. Restelektronendichte 3.420/−2.672 × 10<sup>−6</sup> e pm<sup>−3</sup>.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELLX-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELLX-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [16] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639–641; R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200; 203–209.
- [17] H. Braunschweig, R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1311–1312.
- [18] Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2573–2574.
- [19] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.

## $\alpha$ -CH-Acidität und Reaktivität von Lewis-Säure-Base-Komplexen in der Gasphase\*\*

Jianhua Ren, Derek B. Workman und Robert R. Squires\*

Die Katalyse durch Lewis-Säuren ist eine leistungsfähige Methode zum Beschleunigen vieler verschiedenartiger organischer und metallorganischer Reaktionen. Neuere Arbeiten mit chiralen Lewis-Säuren bewiesen das enorme Potential, das dieser Ansatz für die katalytische asymmetrische Induktion bietet.<sup>[1]</sup> Eine wesentliche Komponente des allgemeinen Mechanismus der Katalyse durch Lewis-Säuren ist deren Koordination an das Substrat und die daraus resultierende Aktivierung von dessen reaktiven Stellen.<sup>[2]</sup> Diese Aktivierung kann sich unter anderem in erhöhter Elektrophilie einer Carbonylgruppe, erhöhter Brønsted-Acidität von  $\alpha$ -C-H-Bindungen oder verstärkter Dienophilie einer Alkenylkomponente im Substrat zeigen. Wir interessieren uns für quantitative Modelle der Aktivierung durch Lewis-Säuren und wollen die Gasphasenchemie von Ionen nutzen, um Veränderungen fundamentaler physikalischer Eigenschaften wie Acidität, Basizität und Bindungsenergie während der Koordination eines Moleküls durch eine Lewis-Säure zu bestimmen. Hier beschreiben wir Studien zur Chemie der negativen Ionen einer Reihe typischer Lewis-Säure-Base-Komplexe in der Gasphase:  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{NBH}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{PBH}_3$  und  $\text{Et}_3\text{NBH}_3$ . Wir zeigen, daß die  $\alpha$ -CH-Aciditäten in den Komplexen bis zu 20 kcal mol<sup>-1</sup> höher sind als in den unkomplexierten Molekülen und daß die Deprotonierung solcher  $\alpha$ -CH-Gruppen stabile, dipolstabilisierte Carbanionen ergibt.<sup>[3]</sup> Weiterhin fanden wir, daß die Koordination durch  $\text{BH}_3$  Substitutions- und Eliminierungsreaktionen an den Alkylgruppen der Lewis-Basen initiiert, die den unkomplexierten Molekülen entweder kinetisch oder thermodynamisch nicht zugänglich sind.

Die Experimente wurden bei Raumtemperatur in einer Dreifach-Quadrupol-Apparatur mit Nachleuchten im abklingenden strömenden Plasma durchgeführt.<sup>[4]</sup> Die Gasphasenreaktion zwischen  $\text{OH}^-$  und den Kopfdämpfen, die einer 10 M Lösung von  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$  in  $\text{Me}_2\text{S}$  entnommen wurden, ergab ein Ion mit der Formel  $\text{C}_2\text{H}_8\text{BS}^-$  [Gl. (1)]; darüber hinaus wurde aus dem



in der Probenmischung enthaltenen Diboran eine Reihe von  $\text{B}_n\text{H}_m^-$ -Ionen ( $n = 1–3$ ,  $m = 4–10$ ) gebildet. Wahrscheinliche Strukturen für das Ion  $\text{C}_2\text{H}_8\text{BS}^-$  sind das Carbanion **1**, das durch einfache Deprotonierung von  $\text{Me}_2\text{SBH}_3$  gebildet wird, oder das Alkylborat-Ion **2**, das durch Umlagerung aus **1** hervor-



**1**

**2**

[\*] Prof. R. R. Squires, J. Ren

Department of Chemistry, Purdue University

West Lafayette, IN 47907 (USA)

Telefax : Int. +765/494-0239

E-mail: squires@vm.cc.purdue.edu

Dr. D. B. Workman

Delco Electronics, Kokomo, IN 46902 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefordert.