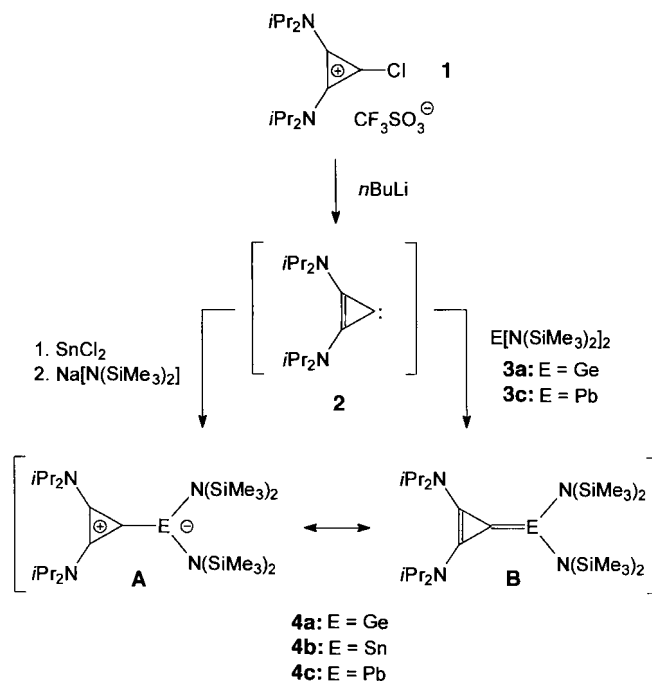


- [7] a) R. Glaser, G. S.-C. Choy, M. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1109; b) R. Glaser, G. S.-C. Choy, *ibid.* **1993**, *115*, 2340; c) R. Glaser, D. Farmer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1244.
- [8] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 8–10.
- [9] Gaussian94, 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. 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.



Cyclopropenyliden-Addukte des zweiwertigen Germaniums, Zinns und Bleis**

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

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

dukt vor und ist direkt für die Synthese von Carbenkomplexen verwendbar.^[5, 7, 8b] So lassen sich bei der Umsetzung von **2** mit den Amidinen **3a** und **3c** die Cyclopropenylidenkomplexe **4a** bzw. **4c** erhalten. Die analoge Zinnverbindung **4b** ist durch Reaktion von **2** mit SnCl_2 und anschließende Amidierung des intermediär 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 = Ge, Sn, 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“ Germa- (180/183 pm)^[9] und Stannaethenen (202 pm)^[10] 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,^[3a-c] als auf die Metallaethenstruktur **B**.

Ein Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen **3**^[16] 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°C treten in den ^1H -NMR-Spektren vier Multipletts für die Methin- und vier Dubletts für die Methylprotonen der Isopropylgruppen auf, da wegen der gehinderten Rotation sowohl um die N-C(Ring)- als auch um die E-C-Bindungsachsen 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 CH_3 -Gruppen verbleiben. Aufgrund der Überlagerung der Austauschprozesse gelingt

[*] 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@mailszrz.tz.u-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.

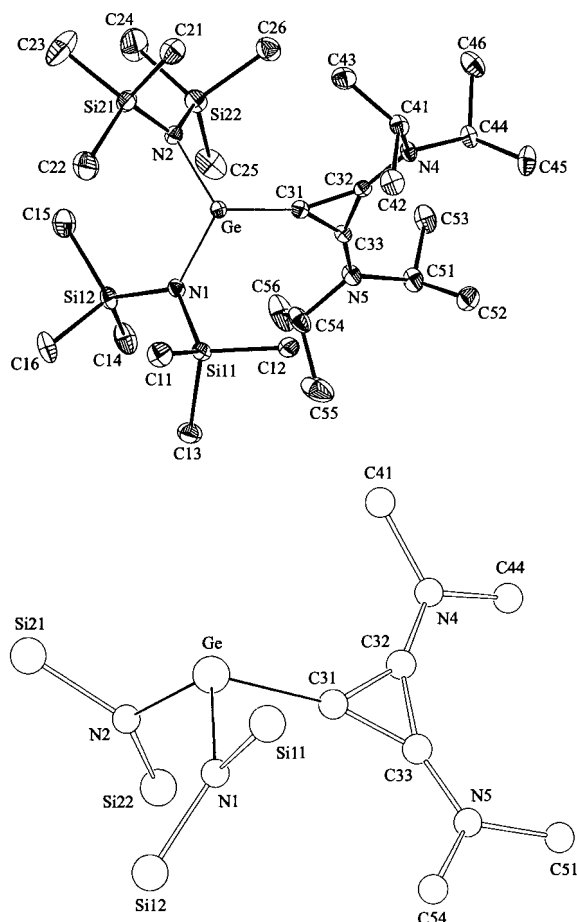


Abb. 1. Oben: ORTEP-Darstellung [11] von **4a** im Kristall (Schwungungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; **4b** und **4c** haben analoge Strukturen). Unten: Vereinfachte ORTEP-Darstellung [11] von **4a** im Kristall (alle Methylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ge–C31 208.5(3), Ge–N1 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}C -NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome in **4a–c** liegen mit $\delta \approx 145\text{--}150$ im typischen Bereich für Cyclopropenylumverbindungen.^[5, 7] Bei Imidazol-2-ylidenen wird nach Koordination eine deutliche Hochfeldverschiebung der Carbenkohlenstoffresonanz beobachtet.^[3a–c] Einen analogen Trend kann man hier nur vermuten, da ein freies Cyclopropenyliden **2** noch nicht isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Ein Vergleich der ^{119}Sn -NMR-Signale des Zinnamids **3b** ($\delta = 766$)^[17] und von **4b** ($\delta = -45$) demonstriert die starke Abschirmung des Zinnkerns durch Wechselwirkung mit dem Carbenliganden.^[3b, c] 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°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°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 eingeeengten Lösung erhält man bei -78°C **4a** als gelbe Kristalle. Ausbeute 2.15 g (61%). Schmp. (0.1 mbar) 125°C (Zers.); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.23$ (br. s, 120 Hz, 12H; CHCH_3), 0.86 (br. s, 120 Hz, 12H; CHCH_3), 0.47 (s, 36H; SiCH_3); ^1H -NMR (400 MHz, C_7D_8 , -73°C): $\delta = 4.95$ (m, 1H; CHCH_3), 3.92 (m, 1H; CHCH_3), 2.88 (m, 1H; CHCH_3), 2.74 (m, 1H; CHCH_3), 1.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 6H; CHCH_3), 1.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ Hz, 6H; CHCH_3), 0.77 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 6H; CHCH_3), 0.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 6H; CHCH_3), 0.57 (s, 36H; SiCH_3); ^{13}C -NMR (100.64 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 145.45$ (CC_2), 144.62 (CC_2), 52.50 (250 Hz; CHCH_3), 49.26 (250 Hz; CHCH_3), 22.51 (120 Hz; CHCH_3), 21.70 (120 Hz; CHCH_3), 6.74 (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°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) SnCl_2 portionsweise hinzugefügt. Nach Erwärmen auf 25°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°C **4b** als gelbe Kristalle. Ausbeute 2.30 g (55%). Schmp. (0.1 mbar) 137°C (Zers.); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.26$ (br. s, 75 Hz, 12H; CHCH_3), 0.85 (br. s, 75 Hz, 12H; CHCH_3), 0.49 (s, 36H; SiCH_3); ^1H -NMR (400 MHz, C_7D_8 , -61°C): $\delta = 4.87$ (m, 1H; CHCH_3), 3.91 (m, 1H; CHCH_3), 2.80 (m, 2H; CHCH_3), 1.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 6H; CHCH_3), 1.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 6H; CHCH_3), 0.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 6H; CHCH_3), 0.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 6H; CHCH_3), 0.57 (s, 36H; SiCH_3); ^{13}C -NMR (50.32 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 150.17$ (CC_2), 146.66 (CC_2), 51.13 (120 Hz; CHCH_3), 49.73 (120 Hz; CHCH_3), 21.89 (100 Hz; CHCH_3), 7.09 (SiCH_3); ^{14}N -NMR (28.91 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -316.7$, -353.1 ; ^{29}Si -NMR (79.49 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = -3.03$; ^{119}Sn -NMR (149.21 MHz, C_6D_6 , 25°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°C **4c** als gelbe Kristalle. Ausbeute 1.66 g (79%). Schmp. (0.1 mbar) 135°C (Zers.); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.20$ (br. s, 120 Hz, 12H; CHCH_3), 0.81 (br. s, 120 Hz, 12H; CHCH_3), 0.47 (s, 36H; SiCH_3); ^1H -NMR (400 MHz, C_7D_8 , -61°C): $\delta = 4.92$ (m, 1H; CHCH_3), 3.95 (m, 1H; CHCH_3), 2.84 (m, 1H; CHCH_3), 2.78 (m, 1H; CHCH_3), 1.32 (br. s, 15 Hz, 6H; CHCH_3), 1.16 (br. s, 15 Hz, 6H; CHCH_3), 0.84 (br. s, 15 Hz, 6H; CHCH_3), 0.75 (br. s, 15 Hz, 6H; CHCH_3), 0.60 (s, 36H; SiCH_3); ^{13}C -NMR (100.64 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 148.53$ (C_3), 50.71 (400 Hz; CHCH_3), 21.46 (175 Hz; CHCH_3), 6.89 (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. Grzegorzewski, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 217–220; M. Tamm, A. Grzegorzewski, T. Steiner, W. Werncke, T. Jentzsch, *Organometallics* **1996**, *15*, 4984–4990; M. Tamm, W. Werncke, T. Jentzsch, *ibid.* **1997**, *16*, 1418–1424.
- [5] M. Tamm, A. Grzegorzewski, F. E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 309–313.
- [6] M. Driess, H. Grützmaier, *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.

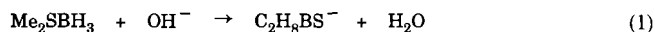
- Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228–2232; f) J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657–664; g) M. S. Morton, J. P. Selegue, A. Carillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 4664–4666.
- [9] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 790–791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 798–799; b) M. Lazraq, J. Escudé, C. Couret, 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, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ 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 ($U_{\text{iso}} = 0.08 \times 10^4$ pm²) geometrisch fixiert, jedoch mit freier Rotation der Methylgruppen, $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$. 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). **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, $\beta = 101.70(3)^\circ$, $V = 3680(3) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.137 \times 10^3$ kg/m³, $\mu = 0.984$ mm⁻¹, $F(000) = 1368$, $2.56^\circ \leq 2\theta \leq 54.92^\circ$, $0 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 16$, $-23 \leq l \leq 23$, 5500 gemessene Reflexe, davon 5207 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0316$), 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 $0.497/-0.313 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. **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, $\beta = 104.08(2)^\circ$, $V = 3885(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.156 \times 10^3$ kg/m³, $\mu = 0.801$ mm⁻¹, $F(000) = 1440$, $4.18^\circ \leq 2\theta \leq 54.88^\circ$, $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 25$, $-23 \leq l \leq 22$, 4661 gemessene Reflexe, davon 4659 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0142$), 4651 Daten mit $I > 2\sigma(I)$, 2 Restraints (Ursprungsfixierung), 345 verfeinerte Parameter, GOF (F^2) = 1.061, $R_1 = 0.0529$, $wR_2 = 0.1238$, max./min. Restelektronendichte $1.349/-2.409 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. **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, $\beta = 103.54(2)^\circ$, $V = 3824(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \times 10^3$ kg/m³, $\mu = 4.558$ mm⁻¹, $F(000) = 1568$, $4.02^\circ \leq 2\theta \leq 54.90^\circ$, $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 18$, $-16 \leq l \leq 16$, 7590 gemessene Reflexe, davon 7298 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0763$), 5476 Daten mit $I > 2\sigma(I)$ nach Absorptionskorrektur DIFABS [15] (min. 0.786, max. 1.423, $\Delta 1.011$), 345 verfeinerte Parameter, GOF (F^2) = 1.170, $R_1 = 0.0436$, $wR_2 = 0.1097$, max./min. Restelektronendichte $3.420/-2.672 \times 10^{-6}$ e pm⁻³.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-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.

α -CH-Acidität und Reaktivität von Lewis-Säure-Base-Komplexen in der Gasphase**

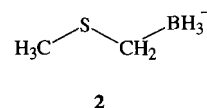
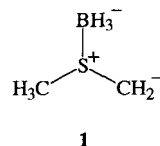
Jianhua Ren, Derek B. Workman und Robert R. Squires*

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.^[1] 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.^[2] Diese Aktivierung kann sich unter anderem in erhöhter Elektrophilie einer Carbonylgruppe, erhöhter Brønsted-Acidität von α -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: Me_2SBH_3 , Me_3NBH_3 , Me_3PBH_3 und Et_3NBH_3 . Wir zeigen, daß die α -CH-Aciditäten in den Komplexen bis zu 20 kcal mol^{-1} höher sind als in den unkomplexierten Molekülen und daß die Deprotonierung solcher α -CH-Gruppen stabile, dipolstabilisierte Carbanionen ergibt.^[3] Weiterhin fanden wir, daß die Koordination durch 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.^[4] Die Gasphasenreaktion zwischen OH^- und den Kopfdämpfen, die einer 10 M Lösung von Me_2SBH_3 in Me_2S 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 B_nH_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 Me_2SBH_3 gebildet wird, oder das Alkylborat-Ion **2**, das durch Umlagerung aus **1** hervor-



[*] 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 gefördert.