

- (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, 1991, S. 177–212.
- [4] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 60; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3045; c) B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, *ibid.* 1992, 114, 10641.
- [5] J. Kim, D. Whang, J. I. Lee, K. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1400.
- [6] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe in *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems* (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 1–27.
- [7] a) Programm DMol V2.3 der Biosym Technologies Inc. Es wurden doppelte numerische Basissätze mit Polarisationsfunktionen verwendet; die inneren Orbitale wurden nicht explizit berücksichtigt (frozen core). Die Vosko-Wilk-Nusair-Korrelationsfunktion [7b] und die Becke-Austauschfunktion [7c] mit nicht-lokalen Korrekturen wurden eingesetzt. Rechnungen für die Anionen mit einer geraden Zahl von negativen Ladungen wurden „spin restricted“, d. h. mit gleichen Orbitalen für Elektronen mit α - und β -Spin, durchgeführt; die Struktur wurde ohne Geometriebeschränkung optimiert. Die elektronischen Strukturen und Details zu den Geometrien werden in einer ausführlichen Originalmitteilung veröffentlicht werden. b) S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 2547.
- [8] T. Kitazawa, M. Akiyama, M. Takashi, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1112.
- [9] Partialladungen der Atome für $[M_{27}(\text{CN})_{55}]^-$: Zn + 0.59, Cd + 0.69; C_{term} – 0.21 (Zn), – 0.24 (Cd); N_{term} – 0.14 (Zn), – 0.15 (Cd); C_{br} – 0.18 (Zn), – 0.21 (Cd); N_{br} – 0.10 (Zn), – 0.11 (Cd); Dielektrizitätskonstante = ϵ ; quadratische Winkelkonstanten ($\text{kJ rad}^{-2} \text{mol}^{-1}$) C-M-C 125, C-M-N 125, M-C-N 209, M-N-C 209; Parameter der Potentialmulde für nichtbindende Wechselwirkungen $r^*[\text{\AA}]$, $\epsilon^*[\text{kJ mol}^{-1}]$ 2.03, 0.63 (C); 1.96, 0.71 (N); 1.90, 0.62 (Zn); 2.30, 0.96 (Cd); Berechnungen mit Discover V2.9 von Biosym Technologies Inc.

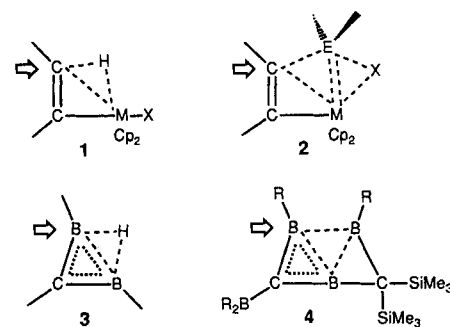
Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Boratomen: Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie ohne Metallzentren**

Matthias Menzel, Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Dieter Schweikart, Sigrid Mehle, Stefan Fau, Gernot Frenking, Werner Massa und Armin Berndt*

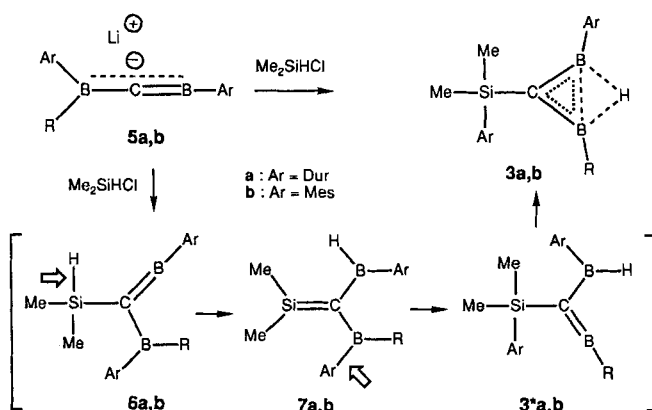
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie^[1, 2] ist in zahlreichen Verbindungen 1^[3, 4] und 2^[5] mit planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen realisiert. Alle enthalten mindestens ein Metallatom ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf} \dots$; $E = \text{H}, \text{B}$), die meisten sogar zwei ($E = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zr} \dots$; Schema 1). Die Verbindungen 3 und 4^[6] mit planar-tetrakoordinierten Boratomen sind durch Kristallstrukturanalysen gesicherte Beispiele für Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie ohne Metallzentren.

Die H-verbrückten Borylmethylenborane 3a, b erhält man durch Umsetzung der Borylborataalkyne 5a, b^[6] mit Chlordimethylsilan bei 25 °C (Schema 2). Bei diesen Reaktionen muß ein Wasserstoffatom von einem Silicium- zu einem Boratom und ein Arylrest von einem Bor- zu einem Siliciumatom wandern. Primärprodukte dürften die Silylmethylenborane 6a, b sein, die durch 1,3-Wanderung des Wasserstoffatoms vom tetrakoordinierten Silicium- zum dikoordinierten Boratom die Diborylsil-

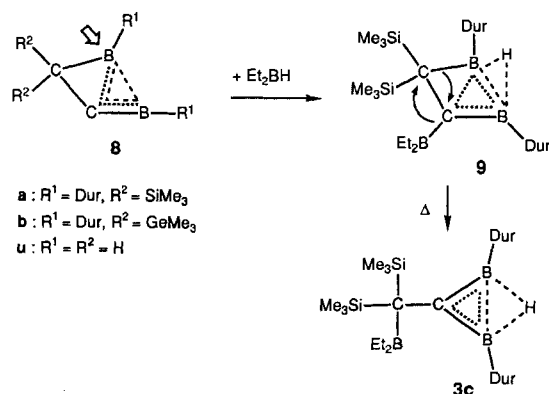


Schema 1. 1, 2: $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf} \dots$; 1: $X = \oplus, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$; 2: $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$, $\text{C}\equiv\text{CR}$; 2: $E = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zr} \dots$; 4: $R = 2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}$.



Schema 2. $R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; Dur = 2,3,5,6- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$; Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$.

laethene 7a, b ergeben. Die 1,3-Wanderung des Arylrests vom Boratom mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten R zum trikoordinierten Siliciumatom führt formal zu den klassischen Borylmethylenboranen 3a, b, die die β -agostisch^[6] verbrückte Struktur 3a, b haben. 3c entsteht beim Schmelzen (150 °C) des aus 8a^[6] und Diethylboran zugänglichen 9^[7], wobei zwei an die Gerüst-Kohlenstoffatome gebundene Boratome mit Substituenten – möglicherweise über eine doppelte 1,2-Umlagerung – die Plätze tauschen (Schema 3).



Schema 3.

Abbildung 1 zeigt die Strukturen von 3a und 3c im Kristall^[8]; aus der Ähnlichkeit der NMR-Daten (Tabelle 1) der Gerüst-atome von 3a und 3b folgt die entsprechende Konstitution für 3b.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, Dr. S. Mehle, Dipl.-Chem. S. Fau, Prof. Dr. G. Frenking, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. +6421/28 89 17

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. In dieser Arbeit werden die unsubstituierten Stammverbindungen mit dem Buchstaben u gekennzeichnet, alle klassischen Strukturen mit einem Stern, alle α - oder β -agostischen mit dem Index α bzw. β .

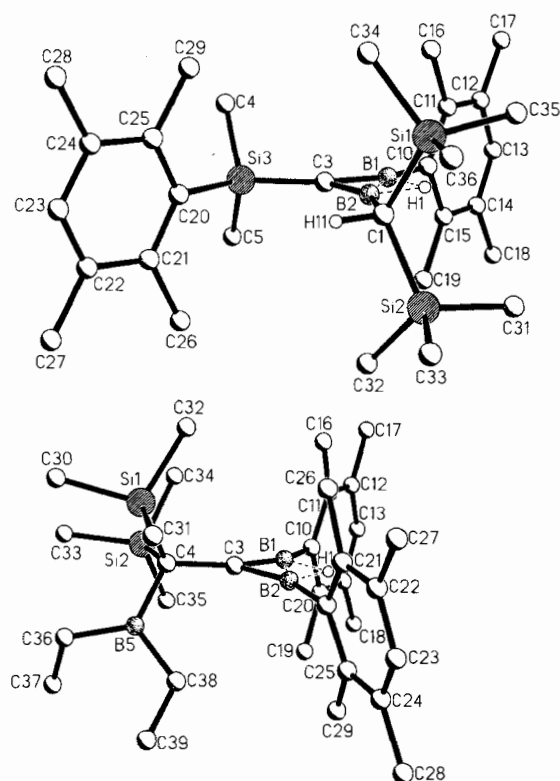


Abb. 1. Strukturen von **3a** (oben) und **3c** (unten) im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] in Ergänzung zu den Daten der Tabelle 2: **3a**: B1-C10 156.4(4), B2-C1 155.0(4), C3-Si3 183.5(2); B1-C3-B2 74.9(2), B1-B2-C3 52.3(2), C3-B1-C10 149.3(2), C3-B2-C1 150.4(2), B1-C3-Si3 142.1(2), B2-C3-Si3 142.8(2); C10-B1-B2-C1 -1.6(10), C10-B1-B2-C3 -178.1(6). **3c**: B1-C10 156.7(4), B2-C20 157.3(4), C3-C4 151.8(3); B1-C3-B2 73.1(2), B1-B2-C3 53.3(2), C3-B1-C10 154.3(2), C3-B2-C20 152.9(2), B1-C3-C4 143.2(2), B2-C3-C4 143.6(2); C10-B1-B2-C20 -2.9(8), C10-B1-C3-C4 1.4(7).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindung **3a-c** und **9**.

3a: farblose Kristalle, Schmp. 174 °C, Ausbeute: 74%. - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.09 (s, 18H, SiMe₃), 0.52 (s, 6H, SiMe₂), 0.95 (d, ³J(H, H) = 5.2 Hz, 1H, CH(B)), 2.12, 2.18, 2.23, 2.29 (je s, 24H, *o*- und *m*-CH₃), 6.94, 6.97 (je s, je 1H, *p*-H), 7.36 (br. s, 1H, BHB); - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, -40 °C): δ = 1.3 (q, 6C, SiMe₃), 4.8 (q, 2C, SiMe₂), 9.0 (br. d, ¹J(C, H) = 107.9 Hz, 1C, CH(B)), 20.0, 20.1, 20.7, 21.2 (je q, 8C, *o*- und *m*-CH₃), 130.4 (br. s, 1C, CB₂), 131.4, 132.1 (je d, je 1C, *p*-C), 134.4 (br. s, 1C, *i*-C(B)), 133.1, 133.3, 136.2, 140.0 (je s, 8C, *o*- und *m*-C), 137.8 (s, 1C, *i*-C(Si)); - ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 29

3b: gelbes Öl, Ausbeute: 70%. - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.33 (s, 18H, SiMe₃), 0.77 (s, 6H, SiMe₂), 1.21 (d, ³J(H, H) = 4.9 Hz, 1H, CH(B)), 2.47, 2.52, 2.58, 2.65 (je s, 18H, *o*- und *p*-CH₃), 7.00, 7.07 (je s, je 2H, *m*-H), 7.53 (br. s, 1H, BHB); - ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.5 (q, 6C, SiMe₃), 5.0 (q, 2C, SiMe₂), 9.6 (br. d, ¹J(C, H) = 105.7 Hz, 1C, CH(B)), 20.9, 21.2, 23.1, 24.9 (je q, 6C, *o*- und *p*-CH₃), 127.4, 128.8 (je d, je 2C, *m*-C), 130.6 (br. s, 1C, *i*-C(B)), 133.3 (s, 1C, *i*-C(Si)) 138.0, 138.3 (je s, je 1C, *p*-C) 141.1, 143.9 (je s, je 2C, *o*-C); - ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 29

3c: farblose Kristalle, Schmp. 157 °C (Zers.), Ausbeute: 98%. - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, -30 °C): δ = 0.03 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.95 (t, 6H, CH₂CH₃), 1.25 (q, 4H, CH₂CH₃), 2.20, 2.24 (je s, je 12H, *o*- und *m*-CH₃), 6.95 (s, 2H, *p*-H), 7.83 (br. s, 1H, BHB); - ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, -30 °C): δ = 2.4 (q, 6C, Si(CH₃)₃), 9.1 (q, 2C, CH₂CH₃), 19.4 (br. t, 2C, CH₂CH₃), 20.0, 21.0 (je q, je 4C, *o*- und *m*-CH₃), 43.2 (s, 1C, CSi₂), 131.3 (d, 2C, *p*-C), 133.3, 136.1 (je s, je 4C, *o*- und *m*-C), 135.1 (br. s, 2C, *i*-C), 144.2 (br. s, 1C, CB₂); - ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24, 82

9: farblos Festsstoff, Schmp. 148 °C (Zers.), Ausbeute: 81%. - ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.08, 0.26 (je s, je 9H, Si(CH₃)₃), 1.14 (t, 6H, CH₂CH₃), 1.48 (q, 4H, CH₂CH₃), 1.96 (br.), 2.24, 2.29 (br.), 2.33, 2.45 (br.), 2.59 (je s, zus. 24H, *o*- und *m*-CH₃), 4.43 (br. t, 2C, CH₂CH₃), 7.02, 7.12 (je s, je 1H, *p*-H); - ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.2, 1.6 (je q, je 3C, Si(CH₃)₃), 9.5 (q, 2C, CH₂CH₃), 19.3 (br. t, 2C, CH₂CH₃), 20.2, 20.3, 21.1 (je q, zus. 8C, *o*- und *m*-CH₃), 28.8 (s, 1C, CSi₂), 86.2 (br. s, 1C, CB₂), 131.7, 134.7 (je d, je 1C, *p*-C), 132.6, 133.1, 137.0, 139.3, 140.0 (je s, zus. 8C, *o*- und *m*-C), 133.4, 133.6 (je br. s, je 1C, *i*-C); - ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 5, 50, 80

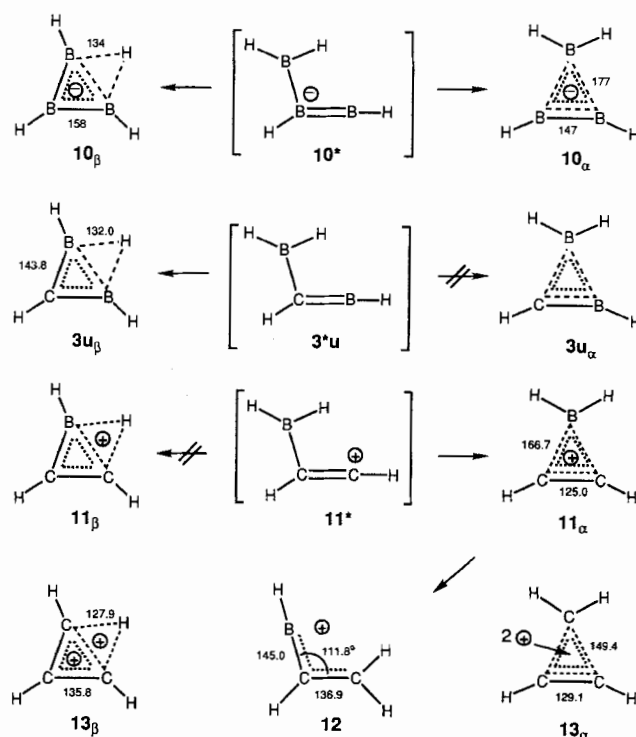
In Tabelle 2 sind die Abstände im CB₂H-Gerüst von **3a** und **3c** den für das unsubstituierte **3u_β** berechneten^[2, 9, 10] gegenübergestellt. Die Streuung der B-H-Abstände liegt im Rahmen der prinzipiell geringen Genauigkeit röntgenographisch bestimmter H-Atomlagen. In **3a** und **3c** liegen beide Boratome in der besten Ebene ihrer vier Nachbaratome mit Abweichung von 0.6(3) und 2.8(3) pm für **3a** sowie 1.5(3) und 1.6(3) pm für **3c**; in **4**^[6] beträgt diese Abweichung für B2 0.4(3) pm. Die Boratome in **3a** und **3c** sowie das B2-Atom in **4** sind also planar-tetrakoordiniert.

Tabelle 2. Experimentell bestimmte (**3a**, **3c**) und berechnete [9] [a] (**3u_β**) Abstände in den CB₂H-Gerüsten.

	3a	3c	3u_β
B1-B2	175.1(4)	173.5(4)	170.9
B1-C3	143.5(4)	145.4(4)	143.8
B2-C3	144.4(4)	146.2(4)	143.8
B1-H	128(2)	125(2)	132.0
B2-H	131(2)	124(2)	132.0

[a] MP2/6-31G*-Niveau.

Die 3c2e-Bindungen B-H-B in **3a-c** und B-B-B in **4** entsprechen den 3c2e-Bindungen M-H-C in **1** bzw. M-E-C in **2** (Schema 1). Planar-tetrakoordinierte Boratome liegen auch in den kürzlich berechneten Strukturen^[12] **10_β** und **10_α** vor, von denen **10_β** isoelektronisch mit **3u_β** ist und **10_α** als Boryldiborand(3) **10*** mit starker α-agostischer^[13, 14] Wechselwirkung angesehen werden kann. Um die Bedeutung der Elektronegativität für planar-tetrakoordinierte Boratome zu ermitteln, haben wir MP2/6-31G*-Rechnungen für das mit **3*_u** und **10*** isoelektronische β-Borylvinyl-Kation **11*** durchgeführt^[15]. Statt des **10_β** und **3u_β** entsprechenden β-agostisch verbrückten **11_β** findet man als Energieminimum das **10_α** entsprechende **11_α** mit planar-tetrakoordiniertem Boratom infolge starker α-agostischer Wechselwirkung. Die Struktur **11_α** ist allerdings 13.8 kcal mol⁻¹ energiereicher.



cher als das klassische 1-Boraallyl-Kation **12**: der sehr starke Elektronenmangel am C⁺-Zentrum in **11*** führt zur Übertragung eines Hydrid-Ions, also zu einer Umlagerung, dem Extremfall^[6] einer agostischen Wechselwirkung^[16].

Die mit **3u_β**, **10_β** und **11_β** bzw. **10_α** und **11_α** isoelektronischen Dikationen **13_α** bzw. **13_β** mit planar-tetrakoordinierten C-Atomen sind 14.4 bzw. 14.6 kcal mol⁻¹ energiereicher als das planare Allen-Dikation^[17]. Die Realisierung von Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie erfordert also elektropositive Elemente: außer Metallen ist auch Bor geeignet.

Eingegangen am 19. August 1994 [Z 7249]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie · Borverbindungen · Methylenborane

- [1] R. Hofmann, W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992–4993; R. Hofmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181–194.
- [2] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419–5427; K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *ibid.* **1979**, *101*, 4843–4851.
- [3] a) G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 372–374; G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C15–C18; G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728–2729; I. Hyla, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwteller, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517–523; R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *ibid.* **1993**, *12*, 3828–3836.
- [4] Verbindungen des Typs **1** werden in der Literatur nicht explizit denen mit planar-tetrakoordinierten C-Atomen zugeordnet. Ihre C-H-β-agostische Wechselwirkung entspricht aber den C-E-β-agostischen Wechselwirkungen in **2**: Die β-C-M-Abstände – als Kriterium für die vierte Koordination des β-C-Atoms – sind in **1** nur wenig länger als die in **2**.
- [5] G. Erker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1099–1104; M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441–448, zit. Lit.; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4979–4986; R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 753–755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 754; G. Erker, D. Röttger, *ibid.* **1993**, *32*, 1691–1693 bzw. **1993**, *32*, 1623; P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, J. Kuhnigh, R. Goddard, G. Erker, *ibid.* **1994**, *106*, 213–215 bzw. **1994**, *33*, 197.
- [6] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009.
- [7] Die Konstitution von **9** folgt aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen seiner Gerüstatom mit denen bekannter nichtklassischer 1,2-Diboretane: D. Steiner, C. Balzerit, H.-J. Winkler, N. Stamatis, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2391–2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2303–2306.
- [8] Kristallstrukturbestimmungen: Farblose Kristalle von **3a** und **3c** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei –60 bzw. 25 °C mit CuK_α-Strahlung (λ = 154.178 pm) untersucht. **3a**: (C₁₀H₁₂B₂Si₃) Kristallabmessungen 0.4 × 0.3 × 0.3 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a = 927.2(2), b = 2792.9(6), c = 1329.5(3) pm, β = 105.16(3)°, V₀ = 3323.0 × 10⁻³⁰ m³, ρ_{ber} = 1.037 g cm⁻³; im Bereich bis 2θ = 110° wurden insgesamt 4370 Reflexe mit ω-Scans vermessen; alle 4162 unabhängigen Reflexe wurden nach LP-Korrektur (LP = Lorentz-Polarisation) für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 14.1 cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen die F₀-Daten mit voller Matrix verfeinert. Die meisten H-Atome, insbesondere das an die Boratome gebundene, konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, der Rest wurde berechnet. Das an B1 und B2 gebundene H1-Atom konnte mit isotropem Temperaturfaktor frei verfeinert werden. Die Standardabweichungen der Lageparameter von 2.2–2.4 pm und der niedrige Temperaturfaktor (U = 0.046(6) × 10⁻²⁰ m² [= Å²]), zeigen die zweifelsfreie, gute Lokalisierung an. Alle anderen H-Atome wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen. Für alle schwereren Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten wR₂ = 0.1112, entsprechend R = 0.0406 für 3482 Reflexe > 4σ(F₀), die Restelektronendichte betrug max. 0.29 e Å⁻³. **3c**: (C₁₂H₁₄B₂Si₃) Kristallabmessungen 0.6 × 0.3 × 0.3 mm³, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, Z = 2, a = 885.3(2), b = 1189.1(2), c = 1605.4(3) pm, α = 93.41(3), β = 96.07(3), γ = 92.89(3)°, V₀ = 1674.8 × 10⁻³⁰ m³, ρ_{ber} = 1.048 g cm⁻³; im Bereich bis 2θ = 110° wurden insgesamt 4476 Reflexe mit ω-Scans vermessen; alle 4142 unabhängigen Reflexe wurden nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 10.7 cm⁻¹). Die Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **3a** führte zu wR₂ = 0.1479 bzw. R = 0.049 für 3686 Reflexe > 4σ(F₀), die Restelektronen-

dichte betrug max. 0.38 e Å⁻³. Auch hier konnte das H1-Atom analog **3a** klar lokalisiert werden (Standardabweichungen der Lageparameter 1.8–2.4 pm; U = 0.040(6) × 10⁻²⁰ m² [= Å²]). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58730 angefordert werden.

- [9] E. D. Jemmis, G. Subramanian, G. N. Srinivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7939–7941.
- [10] Eigene Rechnungen für CB₂H₄ zeigen [11], daß **3u_β** nicht nur ein Energieminimum (i = 0) ist, sondern auch das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche. Das energetisch nächst höherliegende Isomer, das B-Borylmethylenboran H₂C=B–BH₂ (C_{2v}), ist 30.6 kcal mol⁻¹ (MP4/6-311G(2 df, 2 pd)/MP2/6-31G(d)) weniger stabil. Das tiefe Potentialminimum von **3u_β** ergibt sich auch aus der berechneten Schwingungsfrequenz für die Out-of-plane-Mode des überbrückenden H-Atoms, die mit 504.7 cm⁻¹ (MP2/6-31G(d)) recht hoch liegt. Das Stammgerüst **3u_β** ist also nach den Rechnungen energetisch sehr stabil.
- [11] S. Fau, G. Frenking, *THEOCHEM* **1995**, im Druck.
- [12] M. Kremp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629–3630.
- [13] Auf ein planar-tetrakoordiniertes Boratom im α-agostisch verzerrten Borylmethylenboran **8u** (Schema 3) haben Bühl et al. kürzlich hingewiesen^[14]. In **8u**^[16] liegt das tetrakoordinierte Boratom 6.8 pm außerhalb der besten Ebene seiner vier Nachbaratome, seine Bindung zum Durylsubstituenten ist gegenüber der Ebene der Gerüstatom – wohl aus sterischen Gründen – um 6.4° abgewinkelt.
- [14] M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12385–12390.
- [15] Die Geometrien wurden auf MP2/6-31G*-Niveau mit dem Programm GAUSSIAN 92 optimiert: Gaussian 92, Revision A, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [16] Die Struktur **11_β** mit Abständen des Brücken-H-Atoms von 121.4 und 170.3 pm vom Bor- bzw. C-Atom (C–C 127.6, C–B 153.9 pm) ist der Übergangszustand für die 1,2-H-Umlagerung **11_α** → **12**. Die Aktivierungsbarriere beträgt auf MP2/6-31G* + ZPE-Niveau 3.7 kcal mol⁻¹.
- [17] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7935–7940, zit. Lit.

Charakterisierung eines Oxo(porphyrinato)-mangan(IV)-Komplexes mit Röntgenabsorptionsspektroskopie**

Khadija Ayougou, Eckard Bill, John M. Charnock, C. David Garner*, Dominique Mandon, Alfred X. Trautwein*, Raymond Weiss* und Heiner Winkler

Zwei Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Komplexe, die durch Oxidation aus (Porphyrinato)mangan(III)-Komplexen und NaOCl oder NaOBr synthetisiert und isoliert wurden, können ein Sauerstoffatom auf Styrol oder Triphenylphosphan übertragen^[1]. Nach EXAFS-Untersuchungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sind diese Verbindungen monomere

[*] Prof. Dr. C. D. Garner, Dr. J. M. Charnock
Department of Chemistry, The University of Manchester
GB-Manchester, M13 9PL (Großbritannien)
Telefax: Int. + 61/275-4616

Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dr. E. Bill, Dr. H. Winkler
Institut für Physik der Universität
Ratzeburger Allee 160, D-23538 Lübeck
Telefax: Int. + 451/500-4214

Prof. Dr. R. Weiss, K. Ayougou, Dr. D. Mandon
Institut Le Bel (URA-CNRS 424), Université Louis Pasteur
4, Rue B. Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 88415363

[**] Diese Arbeit wurde vom European HCM Network MASIMO, von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (A.X.T., R.W.) und der Max-Planck-Gesellschaft (A.X.T., R.W.) gefördert. Der Direktor des Daresbury Laboratory stellte dankenswerterweise die meßtechnische Ausrüstung zur Verfügung.