

kenbindungen erhält man Liganden, die das Osmyl-Kation stabilisieren. Da die elektronischen und strukturellen Merkmale dieser Systeme sich leicht verändern lassen, können für eine Vielzahl von Oxometall-Kationen passende Liganden maßgeschneidert werden. Durch Variation der Seitenarme können strukturell unterschiedliche Wasserstoffbrückendonoren systematisch untersucht werden.

Eingegangen am 7. November 1994 [Z 7453]

Stichworte: Chelatliganden · Komplexe mit Stickstoffliganden · Osmiumverbindungen · Wasserstoffbrücken

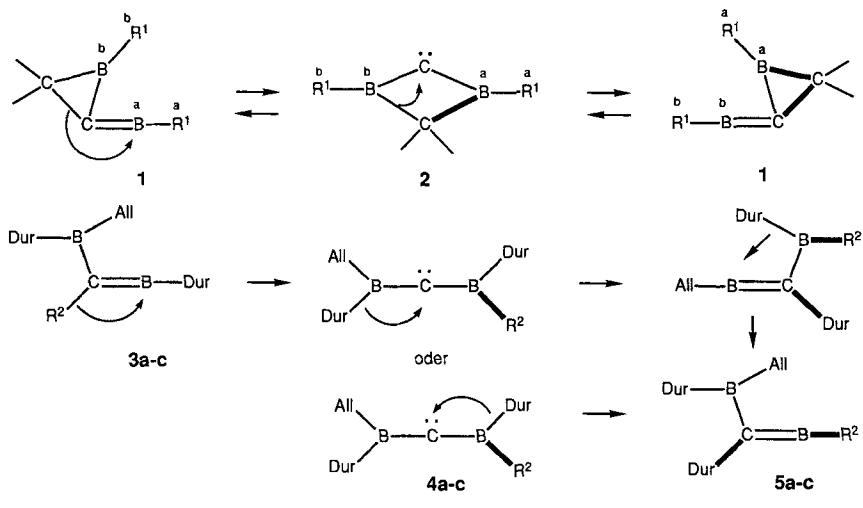
- [1] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020.
- [2] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.
- [3] A. Hamilton, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 821.
- [4] F. Diederich, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 813.
- [5] T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1249.
- [6] K.-S. Jeong, A. V. Mucheldorf, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6144.
- [7] T. S. Franczyk, K. R. Czerwinski, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8138.
- [8] A. S. Borovik, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 413.
- [9] T. M. Dewey, J. Du Bois, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1729.
- [10] G. E. Wunschell, C. Tetreau, D. Lavalette, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3346.
- [11] D. M. Rudkevich, W. Verboom, Z. Brzozka, M. J. Palys, W. P. R. V. Stauthamer, G. J. Van Hummel, S. M. Franken, S. Harkema, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341.
- [12] J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7031.
- [13] F. C. Anson, J. A. Christie, T. J. Collins, R. J. Coots, J. J. Furutani, S. L. Gipson, J. T. Keech, T. E. Kraft, B. D. Santarsiero, G. H. Spies, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4460–4472.
- [14] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637–5639.
- [15] T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708–4709.
- [16] T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8724.
- [17] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. S. Uffelman, T. L. Weinberger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4204–4210.
- [18] Kristalldaten für $(\text{Ph}_2\text{P})_2[\text{Os}(\text{O}_2\text{H}_2\text{I})] \cdot 2\text{DMF}$ (dunkelrote Kristalle aus DMF/Ether): Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$. Zellkonstanten: $a = 12.268(2)$, $b = 13.053(3)$, und $c = 13.953(3)$ Å; $\alpha = 116.41(2)$, $\beta = 110.34(2)$, $\gamma = 92.91(2)$; $V = 1819.3(8)$ Å³, $Z = 1$. Von 8326 gesamtmelten unabhängigen Reflexen ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta(\text{max}) = 55^\circ$, -102°C) wurden 8187 beobachtet ($F_{\text{obs}} > 3.0 \sigma(F)$). Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.025$ und $R_w = 0.031$ mit GOF = 1.416 verfeinert [20].
- [19] Kristalldaten für $\text{K}_2[\text{Os}(\text{O}_2\text{I}_2\text{H}_2\text{I})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dunkelrote Kristalle aus DMF/Ether): Raumgruppe $\text{P}bca$. Zellkonstanten: $a = 11.405(3)$, $b = 13.928(4)$, und $c = 49.358(8)$ Å; $V = 7840(5)$ Å³, $Z = 8$. Von 5759 gesammelten Reflexen ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta(\text{max}) = 45^\circ$, -98°C) (davon 5107 unabhängige Reflexe) wurden 3022 beobachtet ($F_{\text{obs}} > 3.0 \sigma(F)$). Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.037$ und $R_w = 0.039$ mit GOF = 1.163 verfeinert [20].
- [20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] In der Festkörperstruktur von $[\text{Os}(\text{O}_2\text{I}_2\text{H}_2\text{I})]^{2-}$ tritt eine Wechselwirkung zwischen O2, O5 und N5 mit einem Kalium-Gegenion auf.
- [22] T. N. Sorrell, *Interpreting Spectra of Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1988, S. 24.

Diborylcarbene als reaktive Zwischenstufen doppelter 1,2-Umlagerungen mit niedrigen Aktivierungsenthalpien**

Matthias Menzel, Heinz-Jürgen Winkler, Tesfay Ablelom, Dirk Steiner, Stefan Fau, Gernot Frenking, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Karl Dimroth zum 85. Geburtstag gewidmet

Die leichte Topomerisierung von Boriranylidboranen **1**^[1] verläuft nach Rechnungen von Schleyer et al.^[2] über cyclische Diborylcarbene **2** als reaktive Zwischenstufen. Der Bruch je einer C-C- und C-B-Gerüstbindung (Schema 1, Pfeile, doppelte 1,2-Umlagerung) erfolgt unter sehr milden Bedingungen ($\Delta G^\ddagger = 11–13 \text{ kcal mol}^{-1}$).



Schema 1. Der besseren Übersicht wegen sind π - und σ -Delokalisierungen in **1–5** nicht, durch 1,2-Umlagerung neugebildete Bindungen fett gezeichnet.

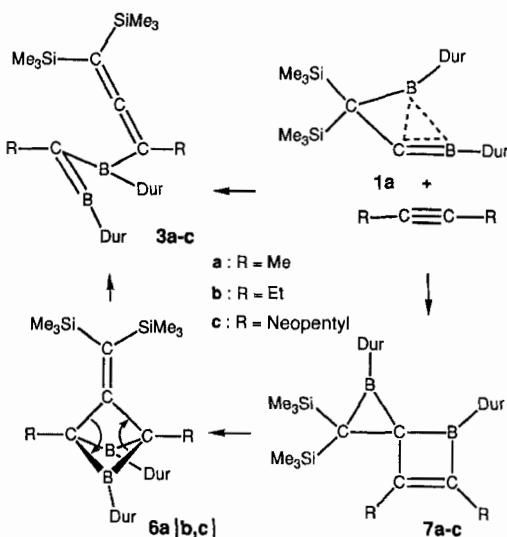
Wir stellen hier leichte Isomerisierungen von Borylmethylenboranen **3a–c** zu **5a–c** vor, die sich über offenkettige Diborylcarbene **4a–c** als Zwischenstufen und analoge doppelte 1,2-Wanderungen von Substituenten (Schema 1, gebogene Pfeile) erklären lassen. Zur Stützung dieser Deutung haben wir MP2/6-31G*-Rechnungen für Tetramethylborylmethylenboran **3d** und Tetramethyldiborylcarbene **4d** durchgeführt.

Die Bildung der Allenylborylmethylenborane^[1b, 3] **3a–c** bei der Umsetzung von **1a** mit Alkinen lässt sich zwangsläufig über Cycloreversion (Schema 2, Pfeile) eines Vierrings in den Zwischenprodukten **6a–c** erklären. Deren leichte Bildung aus **7a–c**, den Primärprodukten^[4] der Reaktion von **1a** mit Alkinen, konnte kürzlich für die Umwandlung von **7a** in **6a** gezeigt werden^[5].

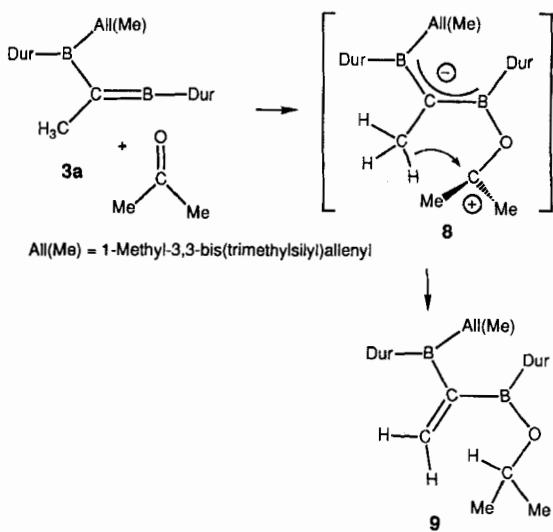
Auch aus **6a** entsteht bei 25 °C zunächst **3a**, wie Abfangreaktionen^[6] belegen: Mit Aceton erhält man – wohl über das pri-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. M. Menzel, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, T. Ablelom, Dipl.-Chem. D. Steiner, Dipl.-Chem. S. Fau, Prof. Dr. G. Frenking, Prof. Dr. W. Massa, Fachbereich Chemie der Universität D-35032 Marburg, Telefax: Int. + 6421/28-8917

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



Schema 2.



Schema 3.

märe Addukt **8** und Hydridwanderung – das anhand seiner NMR-Daten (Tabelle 1) eindeutig charakterisierte **9** (Schema 3).

In Abwesenheit eines Abfangreagens bildet sich aus **6a** nicht **3a**, sondern ein Isomer **5a**, dessen ¹³C-NMR-Spektren eine borgebundene Methylgruppe (breites Signal bei $\delta = 2.2$) und eine kohlenstoffgebundene Durylgruppe (scharfes Signal eines *ipso*-C-Atoms bei $\delta = 142.9$), also die Wanderung dieser Gruppen von Kohlenstoff- zu Bor- bzw. von Bor- zu Kohlenstoffatomen anzeigen. Bei der Isomerisierung **6a** \rightarrow **3a** \rightarrow **5a**, die bei

25 °C stattfindet, ist **3a** NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, der zweite Teilschritt offenbar schneller als der erste (aber langsamer als Abfangreaktionen, siehe oben). Die **3a** entsprechende Verbindung **3b**, die bei –10 °C aus **7b** entsteht, kann NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Signale von **6b** sind dagegen nicht zu erkennen. **3b** wandelt sich bei 30 °C innerhalb einer Stunde in **5b** um, dessen Konstitution mit Ethylgruppe an einem Boratom und Durylgruppe am C-Atom zwischen den beiden Boratomen durch eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 2 unten) gesichert ist. **3c** isomerisiert so langsam zu **5c**,

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen **3b, c, 5a–c, 7b** und **9**.

3b: Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 30 °C): $\delta = 0.14$ (s, 18 H; SiMe₃), 1.04 br., 6 H, CH₂-CH₃), 2.08, 2.28 (je s, je 12 H; *o*- und *m*-CH₃), 6.92 (s, 2 H; *p*-H). Für die CH₂-Gruppen konnte kein Signal beobachtet werden. Die Äquivalenz der Durylsubstituenten zeigt rasche Wanderung der Allenylgruppe vom *tri*- zum dikoordinierten Boratom an. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = 0.3$ (q, 6 C; SiMe₃), 13.4, 16.0, 19.7, 20.6, 21.3, 22.3, 23.7 (z. T. br., 12 C; *o*- und *m*-CH₃ und CH₂-CH₃), 79.9 (s, 1 C; CSi₂), 89.9 (br.s, 1 C; CB von Allen), 103.0 (br.s, 1 C; CB₂), 127.6, 137.7 (je br.s, je 1 C; *i*-C), 129.5, 136.3 (je d, je 1 C; *p*-C), 131.7, 132.9, 135.6, 143.5 (je s, je 2 C; *o*- und *m*-C), ca. 214.0 (1 C; zentr. Allen-C). Zusätzlich erscheinen bei –40 °C folgende Signale, die wir einem Rotationsisomer von **3b** zuordnen: 0.5 (SiMe₃), 79.4 (CSi₂), 96.1 (br., CB)

3c: farblose Kristalle, Schmp. 58 °C, Ausbeute: 55 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, –30 °C): $\delta = 0.17$ (s, 18 H; SiMe₃), 0.83, 0.93 (je s, je 9 H; C(CH₃)₃), 1.72, 2.56 (je s, je 2 H; CH₂), 1.85, 2.02, 2.19 (je s, 24 H; *o*- und *m*-CH₃), 6.43, 6.89 (je s, je 1 H; *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, –30 °C): $\delta = 0.7$ (q, 6 C; SiMe₃), 19.7, 20.7, 21.1 (je q, 8 C; *o*- und *m*-CH₃), 29.8, 30.1 (je q, je 3 C; C(CH₃)₃), 32.5, 32.8 (je s, je 1 C; C(CH₃)₃), 43.5, 44.1 (je t, je 1 C; CH₂), 77.6 (s, 1 C; CSi₂), 86.5 (br.s, 1 C; CB von Allen), 98.4 (br.s, 1 C; CB₂), 128.3, 144.3 (je br.s, je 1 C; *i*-C), 129.8, 135.6 (je d, je 1 C; *p*-C), 131.9, 132.8, 136.7, 142.8 (je s, je 2 C; *o*- und *m*-C), 213.7 (s, 1 C; zentr. Allen-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 60$

5a: weißer Feststoff, Schmp. 93 °C, Ausbeute: 55 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = 0.25$, 0.28 (je s, je 9 H; SiMe₃), 0.72, 1.67 (je s, je 3 H; CH₃), 1.98, 2.00, 2.11, 2.16, 2.25 (je s, 24 H; *o*- und *m*-CH₃), 6.68, 6.83 (je s, je 1 H; *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = 1.0$, 1.3 (je q, je 3 C; SiMe₃), 2.2 (br.q, 1 C; CH₃(B)), 16.1 (q, 1 C; CH₃(C)), 17.2, 20.2, 20.3, 20.6, 21.2, 21.3 (je q, 8 C; *o*- und *m*-CH₃), 63.6 (s, 1 C; CSi₂), 71.9 (s, 1 C; CB von Allen), 126.4, 129.9 (je d, je 1 C; *p*-C), 128.7, 132.4, 132.9, 134.2, 136.7 (je s, 8 C; *o*- und *m*-C), 139.0 (br.s, 1 C; *i*-C(B)), 142.9 (s, 1 C; *i*-C(C)), 166.4 (br.s, 1 C; CB₂), 214.1 (s, 1 C; zentr. Allen-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 27$

5b: weißer Feststoff, Schmp. 95 °C, Ausbeute: 50 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = 0.21$, 0.29 (je s, je 9 H; SiMe₃), 0.99, 1.06 (je t, je 3 H; CH₃(Et)), 1.11–1.16, 1.21–1.24 (je m, je 1 H; CH₂(Et)), 1.81–1.85, ca. 2.10 (je m, je 1 H; CH₂(Et)), 1.96, 2.03, 2.07, 2.14, 2.17, 2.21 (je s, 24 H; *o*- und *m*-CH₃), 6.65, 6.08 (je s, je 1 H; je *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = 0.9$, 1.0 (je q, je 3 C;

SiMe₃), 10.8 (q, 1 C; CH₃(Et)), 11.9 (br.t, 1 C; CH₂(B)), 13.2 (q, 1 C; CH₃(Et)), 17.2, 20.1, 20.5, 21.1, 21.2 (je q, 8 C; *o*- und *m*-CH₃), 21.6 (t, 1 C; CH₂(C)), 66.2 (s, 1 C; CSi₂), 77.6 (s, 1 C; CB von Allen), 125.9, 129.7 (je d, je 1 C; *p*-C), 128.4, 131.9, 132.7, 133.9, 136.6 (je s, 8 C; *o*- und *m*-C), 139.7 (br.s, 1 C; *i*-C(B)), 142.8 (s, 1 C; *i*-C(C)), 164.3 (br.s, 1 C; CB₂), 212.8 (s, 1 C; zentr. Allen-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 28$

5c: Öl, das nach Kristallisation Zersetzungsprodukte enthält, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = -0.07$ (s, 18 H; SiMe₃), 0.62, 0.69 (je s, je 9 H; C(CH₃)₃), 0.28, 1.61 (je s, je 2 H; CH₃), 1.99, 2.20, 2.22, 2.43 (je s, je 6 H; *o*- und *m*-CH₃), 6.70, 6.05 (je s, je 1 H; *p*-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, –40 °C): $\delta = 0.7$ (q, 6 C; SiMe₃), 18.4, 20.1, 20.6, 21.2 (je q, 8 C; *o*- und *m*-CH₃), 29.4, 30.7 (je q, je 3 C; C(CH₃)₃), 31.2, 32.4 (je s, je 1 C; C(CH₃)₃), 40.8 (br.t, 1 C; CH₂(B)), 41.8 (t, 1 C; CH₂), 79.9 (s, 1 C; CSi₂), 85.8 (br.s, 1 C; CB von Allen), 123.9 (br.s, 1 C; *i*-C(B)), 126.0, 137.5 (je d, je 1 C; *p*-C), 128.6, 131.9, 133.6 (je s, 6 C; *o*- und *m*-C), 141.2 (s, 1 C; *i*-C(C)), 151.1 (s, 2 C; *o*-C), 211.9 (s, 1 C; zentr. Allen-C), das Signal des an zwei Boratomen gebundenen C-Atoms konnte nicht beobachtet werden; ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 43$

7b: gelber Feststoff, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, –30 °C): $\delta = 2.7$, 3.6 (je q, je 3 C; SiMe₃), 12.3, 14.2 (je q, je 1 C; CH₃(Et)), 19.3, 20.0, 21.1, 22.5 (je q, 8 C; *o*- und *m*-CH₃), 20.4, 20.7 (je t, je 1 C; CH₂(Et)), 24.8 (s, 1 C; CSi₂), 47.9 (br.s, 1 C; CB₂), 130.2, 133.4 (je d, je 1 C; *p*-C), 132.5, 132.6, 132.7, 135.4, 136.5, 139.5 (je s, 6 C; *o*- und *m*-C), 144.5 (br.s, 2 C; *o*-C am Dreiring), 149.5 (br.s, 1 C; *i*-C), 162.7 (s, 1 C; =C), 166.2 (br.s, 1 C; =CB)

9: blaßrosa Feststoff, Schmp. 106 °C, Ausbeute: 59 %. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 0.23$ (s, 18 H; SiMe₃), 1.17 (d, 6 H; CH₃-iPr), 1.91 (s, 3 H; CH₃), 2.16, 2.30 (je s, insg. 24 H; *o*- und *m*-CH₃), 4.14 (m, 1 H; C-H-iPr), 5.99, 6.29 (je d, ²J(H,H) = 5.8 Hz, je 1 H; =CH₂), 6.91, 6.97 (je s, je 1 H; *p*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 0.5$ (q, 6 C; SiMe₃), 16.4 (q, 1 C; CH₃), 19.4 (q, 2 C; CH₃-iPr), 20.0, 24.1 (je q, 8 C; *o*- und *m*-CH₃), 70.1 (d, ¹J(C,H) = 143 Hz, 1 C; C-H-iPr), 77.7 (s, 1 C; CSi₂), 87.9 (br.s, 1 C; CB von Allen), 129.5, 130.6 (je d, je 1 C; *p*-C), 132.1, 132.2, 132.7, 134.1 (je s, 8 C; *o*- und *m*-C), 140.3, 147.6 (je br.s, je 1 C; *i*-C), 143.7 (t, ¹J(C,H) = 154 Hz; =CH₂), 159.6 (br.s, 1 C; =CB), 215.2 (s, 1 C; zentr. Allen-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 49$, 70

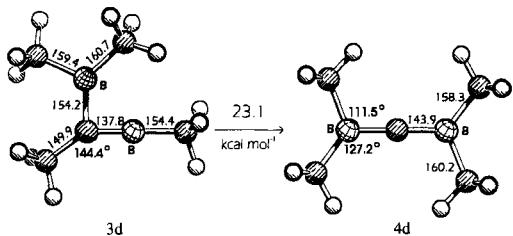


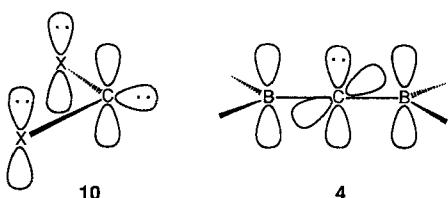
Abb. 1. Berechnete Geometrien (Abstände in pm) und Energiedifferenz für **3d** und **4d**.

daß es bei raschem Arbeiten unter Kühlung in Substanz isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 2 oben) eindeutig charakterisiert werden kann. Die freien Aktivierungsenthalpien der Isomerisierungen **3** → **5** lassen sich für **3c** → **5c** und **3b** → **5b** zu 23.0 bzw. 22.0 kcal mol⁻¹ bestimmen, für **3a** → **5a** muß ΔG^\ddagger also kleiner als 22.0 kcal mol⁻¹ sein.

MP2/6-31G*-Rechnungen^[7, 8] ergeben, daß das Diborylcarbene **4d** um 23.1 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als das Borylmethylenboran **3d**^[9] (Abb. 1).

Unter der Annahme, daß die Barrieren der Umlagerungen der Diborylcarbene **4a–c** – zurück zu den Edukten **3a–c** oder zu den Produkten **5a–c** – niedrig sind, folgern wir, daß die Umlagerungen **3a–c** → **5a–c** über Diborylcarbene verlaufen. Für den Prototyp der Diborylcarbene und für **4d** wurde diese Annahme durch Rechnungen bestätigt: die Umlagerungsbarrieren für $\text{H}_2\text{B}-\ddot{\text{C}}-\text{BH}_2$ und **4d** betragen nur 0.4^[10] bzw. <0.1 kcal mol⁻¹.

Die Energiedifferenz zwischen **3d** und **4d** zeigt, daß Diborylcarbene **4** energetisch nicht so hoch liegen, wie man in Anbetracht ihrer drei benachbarten Elektronenmangelzentren vermuten könnte. Im Gegensatz zu den vertrauten Carbenen **10**^[11] (Schema 4) mit σ -Acceptor/ π -Donor-Substituenten (Goddard^[12]) enthalten Diborylcarbene **4** σ -Donor/ π -Acceptor-Substituenten. Entsprechend der Bent-Regel^[13] bilden die σ -Acceptor-Substituenten in **10** einen kleinen Winkel mit dem Carben-C-Atom, womit das freie Elektronenpaar energiegünstig in einem σ -Orbital mit hohem s-Charakter Platz findet.



Schema 4.

Die σ -Donor-Substituenten in **4** führen dagegen zu hohem s-Charakter in den Bindungen zu den Boratomen, das freie Elektronenpaar des Carben-C-Atoms im p-Orbital parallel zu den p-Orbitalen an den Boratomen wird durch π -Delokalisierung – zu erkennen an den kurzen (143.9 pm) B-C(B)-Bindungen in **4d** – stabilisiert. Das leere p-Orbital am Carben-C-Atom in der Molekülebene tritt in **4d** in starke Wechselwirkung mit je einer der B-CH₃- σ -Bindungen beider Dimethylboryl-Substituenten. Dies zeigen die kleinen und großen C-B-CH₃-Winkel (111.5° bzw. 127.2°) und die verlängerten B-CH₃-Abstände (160.2 pm)^[14] der Bindungen, die zum gestauchten Winkel gehören. Bevorzugung einer von zwei äquivalenten σ -Bindungen ist charakteristisch^[1b] für starke Wechselwirkungen von Elektronenmangelzentren mit benachbarten σ -Bindungen.

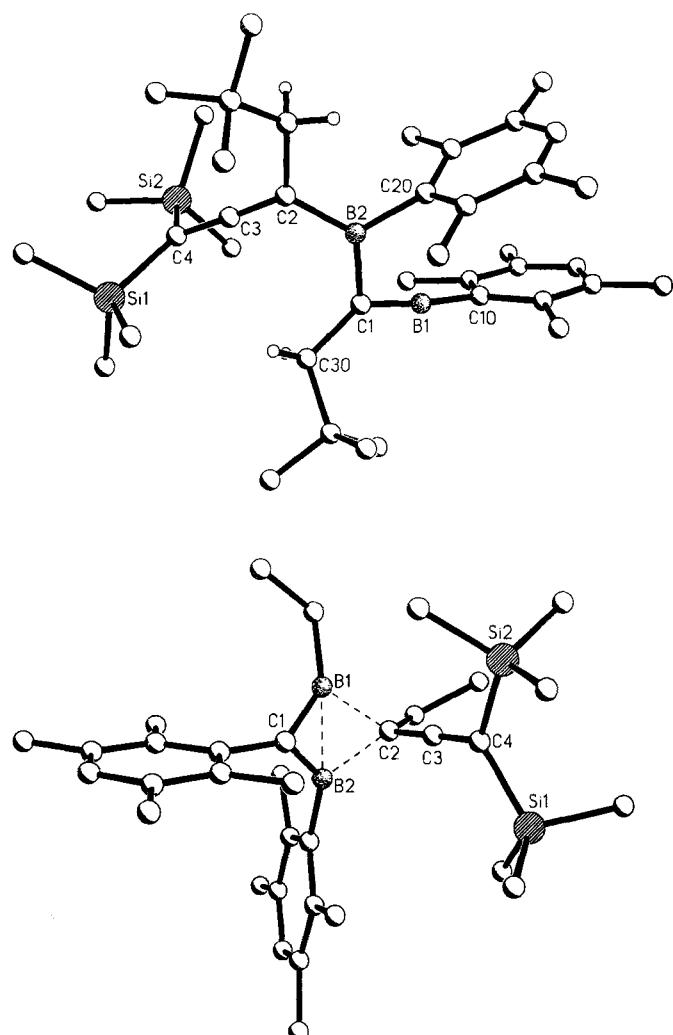
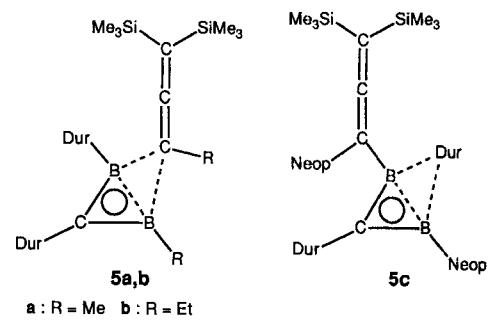


Abb. 2. Strukturen von **3c** (oben) und **5b** (unten) im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] **3c**: B1-C1 139.1(3), C1-B2 152.9(3), B2-C2 157.3(3), C2-C3 131.7(3), C3-C4 130.9(3); B1-C1-B2 104.3(2), B1-C1-C30 128.0(2), C30-C1-B2 127.3(2); B1-C1-B2-C2 156.3(2); **5b**: B1-C1 145.0(3), C1-B2 146.1(3), B2-C2 167.5(3), C2-B1 173.1(3), B1-B2 185.1(3), C2-C3 134.5(3), C3-C4 127.3(3); B1-C1-B2 79.0(2), B1-C2-B2 65.8(1); C1-B1-B2-C2 – 148.5(2).



Schema 5.

Abbildung 2 zeigt die Strukturen von **3c** und **5b** im Kristall^[15]; die **5b** entsprechende Struktur für **5a** folgt aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der Gerüstatome von **5a** und **5b** ($\delta^{11}\text{B} = 27$ bzw. 28, $\delta^{13}\text{C} = 166.4$ bzw. 164.3). Im Gegensatz zum α -agostisch^[1b] verzerrten Borylmethylenboran **3c** (mit einem B-C-B-Winkel von 104.3°, vgl. 91.0° für **3d**) sind **5a** und **5b** β -agostisch^[1b] durch Allenylgruppen verbrückt (Schema 5).

Die NMR-Daten des Isomerisierungsprodukts von **3c** zeigen, daß die Duryl-verbrückte Struktur **5c** vorliegt: das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 43$ entspricht dem bei $\delta = 42$ des mesitylverbrückten **11**^[16].

Eingegangen am 6. Februar 1995 [Z 7696]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Borane · Carbene · Elektronenmangelverbindungen · Umlagerungen

- [1] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878; b) A. Berndt, *ibid.* **1993**, *105*, 1034–1058 bzw. **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [2] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 825; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773–2779.
- [3] D. Steiner, H.-J. Winkler, S. Wocadlo, S. Fau, W. Massa, G. Frenking, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2172–2175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2064–2067.
- [4] C. Balzereit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1579–1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1487–1489.
- [5] M. Menzel, C. Wieczorek, S. Mehle, J. Allwohn, H.-J. Winkler, M. Unverzagt, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 728–731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 657–660.
- [6] Das Produkt der Afsangreaktion von **3a** mit 2-Butin und seine Folgereaktion wird zusammen mit verwandten Reaktionen separat beschrieben.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 92 [8] durchgeführt. Die Geometrien sind auf MP2-FC/6-31G*-Niveau optimiert. Die Gleichgewichtsstrukturen wurden als Minima ($i = 0$) oder Übergangszustände ($i = 1$) durch Berechnung der harmonischen Frequenzen ermittelt. Die Nullpunktsschwingungskorrekturen (ZPE) sind mit dem Faktor 0.90 skaliert. Die relativen Energien wurden unter Berücksichtigung der ZPE-Korrekturen berechnet.
- [8] 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. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [9] Der Triplet-Zustand von **4d** ist ein Minimum auf der Potentialhyperfläche, das $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als der Singulett-Zustand (MP2/6-31G* + 0.9 × ZPE).
- [10] S. Fau, G. Frenking, *THEOCHEM* **1995**, im Druck.
- [11] A. J. Ardunillo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534, zit. Lit.
- [12] K. K. Irikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
- [13] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–313.
- [14] In **2** führt die entsprechende Wechselwirkung des formal leeren Orbitals am Carbenzentrum mit den gespannten B-CH₂- σ -Bindungen zu deren Aufweitung auf 168.8 pm [2]; diese stärkere Wechselwirkung der gespannten B-C- σ -Bindungen in **2** mit dem formal leeren Orbital am Carbenzentrum erklärt – zumindest teilweise – den kleineren Energieunterschied zwischen **2** und **1** (ca. 10–12 kcal mol⁻¹) gegenüber dem zwischen **4** und **3** (ca. 21–23 kcal mol⁻¹).
- [15] Kristallstrukturbestimmungen: Gelbe Kristalle von **3c** und farblose von **5b** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei -60°C (**3c**) bzw. -80°C (**5b**) mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154.178 \text{ pm}$) untersucht. – **3c**: C₄₀H₆₆B₂Si₂, Kristallabmessungen 0.6 × 0.5 × 0.5 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $Z = 4$, $a = 1712.0(3)$, $b = 1520.2(3)$, $c = 1776.3(4)$ pm, $\beta = 115.22(3)$ °, $V_{\text{EZ}} = 4182 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.992 \text{ g cm}^{-3}$; im Bereich bis $2\theta = 110^\circ$ wurden insgesamt 5463 Reflexe mit ω -Scans vermessen; von den 5251 unabhängigen wurden 5244 Reflexe nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.2 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen die F_{o} -Daten mit voller Matrix verfeinert. Ein Teil der H-Atome konnte aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, die übrigen wurden berechnet; sie wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten $wR_2 = 0.160$, entsprechend $R = 0.058$ für 4679 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; die Restelektronendichte be-

trug max. 0.32 e \AA^{-3} . – **5b**: C₃₄H₅₄B₂Si₂, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 931.1(2)$, $b = 1285.5(3)$, $c = 1636.4(3)$ pm, $\alpha = 70.37(3)$, $\beta = 89.26(3)$, $\gamma = 71.71(3)$ °, $V_{\text{EZ}} = 1742.2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.030 \text{ g cm}^{-3}$; im Bereich bis $2\theta = 149^\circ$ wurden insgesamt 7454 Reflexe mit $\omega/2\theta$ -Scans vermessen; von den 7123 unabhängigen wurden 7112 Reflexe nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 10.4 \text{ cm}^{-1}$). Die weitere Behandlung analog **3c** ergab $wR_2 = 0.2375$, entsprechend $R = 0.071$ für 5686 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; die Restelektronendichte betrug max. 0.58 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58927 angefordert werden.

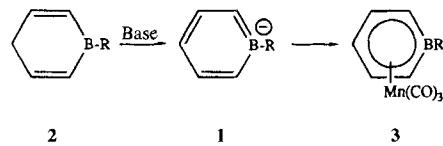
- [16] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 436–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 399–401.

Aromatische Galliumheterocyclen: die Synthese des ersten Gallatabenzols**

Arthur J. Ashe III*, Saleem Al-Ahmad und Jeff W. Kampf

Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Boratabenzolderivate **1** wurden in den letzten 25 Jahren intensiv untersucht^[1–4]. Die hohe Acidität der zu ihrer Herstellung verwendeten Boracyclohexadiene **2**^[5] und die große Ähnlichkeit zwischen Boratabenzolmetallkomplexen wie **3** und den entsprechenden Cyclopentadienylkomplexen^[3, 4, 6] zeigen, daß **1** ein anionischer aromatischer Cyclus mit sechs π -Elektronen ist.



Jüngste Untersuchungen deuteten darauf hin, daß Galliumatome ebenfalls π -Bindungen zu Kohlenstoffzentren bilden können^[7, 8], weshalb wir uns der Chemie von Gallatabenzol zuwenden. Wir berichten hier über die erste Synthese eines Arylgallatabenzols, **6**, sowie über die Struktur seines $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplexes **7**.

Um die Lewis-Acidität des Galliumatoms zu verringern, wählten wir das sterisch stark gehinderte Arylgallatabenzol **6** ($\text{Ar} = t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) als Zielverbindung. Die Ausgangsverbindung Gallacyclohexadien **5** wurde unter Abwandlung einer Methode hergestellt, nach der Jutzi et al. Silacyclohexadiene synthetisierten^[9]. Die Reaktion von (1Z,4Z)-1,5-Dilithio-1,4-pentadien **4** mit 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylgalliumdichlorid^[10] ergab **5** als luft- und feuchtigkeitsempfindliche weiße Kristalle in 80% Ausbeute. Die spektroskopischen Eigenschaften bestätigen die postulierte Struktur. **5** kann in THF mit Basen (*t*BuLi, Ph₃ClLi, Lithiumdiisopropylamid oder Fluorenyllithium) deprotoniert werden und ergibt gelbe Lösungen von **6**. Wird **5** in THF mit einem Äquivalent Indenyllithium umgesetzt, entstehen anfangs **6** und Inden. Beim Stehenlassen bildet sich jedoch Indenyllithium zurück sowie konjugiertes Gallacyclohexadien **8**. Gibt

[*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. S. Al-Ahmad, Dr. J. W. Kampf
Department of Chemistry, The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Telefax: Int. + 313/747-4865

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.