

Nachweis starker C–Sn-Hyperkonjugation über Kristallstruktur und NMR-Daten eines C-Stannylmethylenborans

Evidence for Strong C–Sn-Hyperconjugation by Crystal Structure and NMR Data of a C-Stannylmethyleneborane

Jürgen Allwohn, Ralf Hunold, Monika Pilz, Rolf-Günter Müller, Werner Massa und Armin Berndt*

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Herrn Prof. Dr. Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 290–298 (1990); eingegangen am 26. Oktober 1989

Geometric Distortions, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ Coupling Constants, ^{13}C NMR Spectra, ^{11}B NMR Spectra

Strong C–Sn hyperconjugation in C-stannylmethyleneborane **3** is indicated by (1) a small B–sp²C–Sn bond angle (105.6°), (2) a long sp²C–Sn bond (216 pm), (3) a very short B=C double bond (131 pm), (4) a very small coupling constant $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 125$ Hz for the sp²C–Sn bond and (5) shielding of the boron atom of the B=C double bond by 20 ppm as compared to methyleneboranes without strong hyperconjugation. The boron atoms of the B=C double bond of **3** and related methyleneboranes act as π -donor and σ -acceptor, the substituents X at the carbon atom of the B=C double bond as π -acceptors and, through their C–X σ -bonds, as σ -donors. The partly bridged methyleneborane **3** closes the gap between unbridged and bridged methyleneboranes. Relationships to non-classical carbocations are pointed out.

Kinetische Untersuchungen zeigen [1, 2, 3], daß C–Sn-Hyperkonjugation einer der stärksten Effekte zur Stabilisierung von Carbokationen ist. Da bereits C–C- und C–H-Hyperkonjugation signifikanten Einfluß auf die Geometrie und chemische Verschiebungen von Carbokationen haben [4, 5], ist zu erwarten, daß C–Sn-Hyperkonjugation in Carbokationen zu starken geometrischen Verzerrungen [6] und zu deutlichen Abschirmungen der kationischen Zentren führt. Bis heute gibt es aber weder NMR- noch Kristallstrukturdaten für durch C–Sn-Hyperkonjugation stabilisierte Carbokationen. Verwandte, durch C–Si-Hyperkonjugation stabilisierte, Carbokationen erwiesen sich selbst bei –140 °C als zu kurzlebig für NMR-Untersuchungen [7].

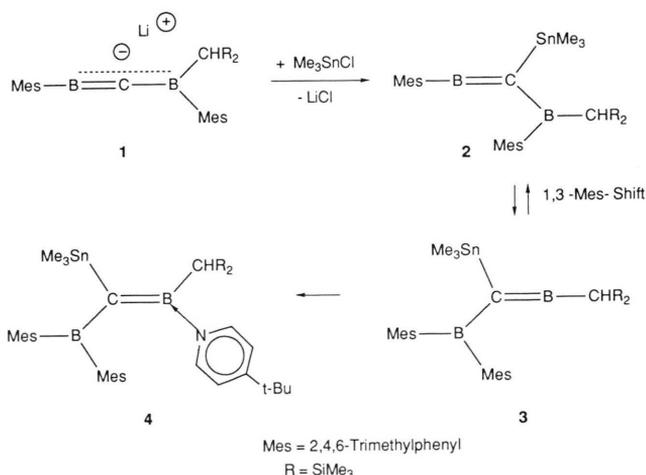
Kürzlich konnten wir zeigen, daß sehr starke σ – π -Wechselwirkungen bei Methyleneboranen vergleichbare Wirkungen auf Geometrie und chemische Verschiebungen haben wie bei Carbokationen [8]. Es lag daher nahe, C–Sn-Hyperkonjugation bei Methyleneboranen zu untersuchen, die als stabile Modellsubstanzen für instabile Carbokationen dienen können.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die kürzlich beschriebene Lithiumverbindung **1** [9] reagiert mit Trimethylchlorstannan zum C-Stannylmethyleneboran **2**, das im Gleichgewicht mit dem C-Stannylmethyleneboran **3** steht. Bei dieser Umlagerung wandert eine Mesitylgruppe vom tri- zum dikoordinierten Boratom.

Beim Abkühlen einer Lösung von **2** \rightleftharpoons **3** in Diethylether kristallisiert **3** aus, Umsetzung dieser Lösung mit 4-*tert*-Butylpyridin liefert das tiefrote Addukt **4**.

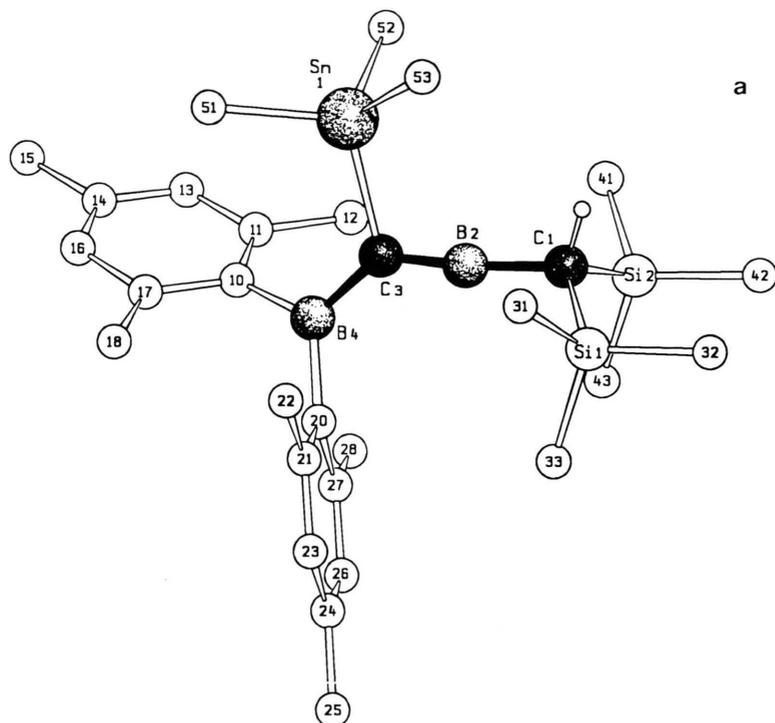


* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. A. Berndt.

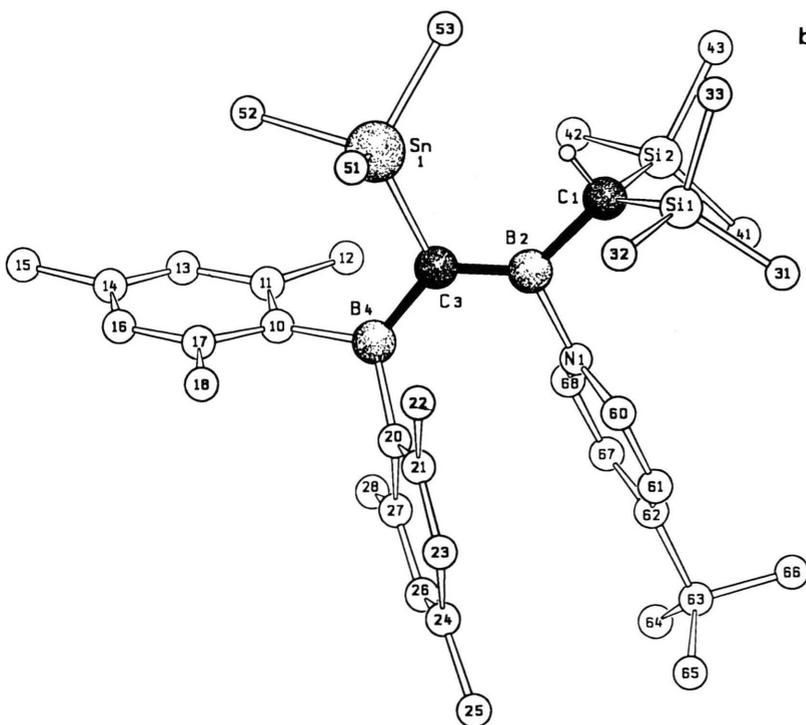
Kristallstrukturen

Abb. 1 zeigt die Strukturen von **3** und **4** im Kristall, in Tab. I sind wichtige Abstände und Winkel von **3** und **4** zusammengestellt.

In **4** ist der B2–C3–B4-Winkel infolge gegenseitiger Behinderung der *endo*-ständigen Mesityl- und Pyridingruppen auf $126(1)^\circ$ aufgeweitet [10], der B4–C3–Sn-Winkel entsprechend auf



a



b

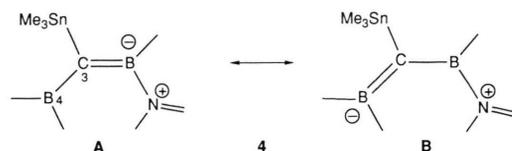
Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnungen der Molekülstrukturen von a) **3** und b) **4** im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene Sn, B2, B4.

Tab. I. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] von **3** und **4**.

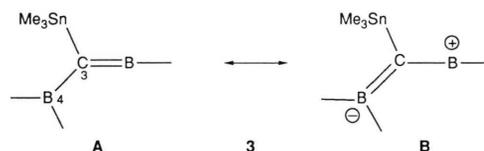
| | 3 | 4 |
|----------------|-----------|-----------|
| C3–B2 | 131(1) | 143(2) |
| C3–B4 | 154(1) | 152(2) |
| C3–Sn | 215,7(6) | 212(1) |
| C1–B2 | 155(1) | 161(2) |
| C1–Si1 | 192,1(9) | 189(1) |
| C1–Si2 | 191,1(9) | 190(2) |
| B4–C10 | 159(1) | 160(1) |
| B4–C20 | 159(1) | 159(2) |
| C1–B2–C3 | 173,5(8) | 132(1) |
| Sn–C3–B2 | 106,0(4) | 119(1) |
| Sn–C3–B4 | 120,1(4) | 114,3(9) |
| B2–C3–B4 | 133,7(6) | 126(1) |
| C3–B4–C10 | 121,5(6) | 123(1) |
| C3–B4–C20 | 119,1(7) | 123(1) |
| B2–C1–Si1 | 109,2(6) | 121(1) |
| B2–C1–Si2 | 109,2(5) | 113,2(8) |
| C3–Sn–C51 | 108,7(3) | 107,8(6) |
| C3–Sn–C52 | 115,1(4) | 121,8(5) |
| C3–Sn–C53 | 107,3(3) | 119,4(6) |
| C51–Sn–C52 | 109,5(4) | 100,3(5) |
| C51–Sn–C53 | 109,7(4) | 102,8(5) |
| C52–Sn–C53 | 106,4(5) | 101,7(5) |
| Torsionswinkel | | |
| B2–C3–B4–C10 | –148(1) | –151(1) |
| B2–C3–B4–C20 | 31(2) | 35(2) |
| Sn–C3–B4–C10 | 26(1) | 34(2) |
| Sn–C3–B4–C20 | –154,9(6) | –139,6(9) |
| C3–B4–C10–C11 | 58(1) | 61(1) |
| C3–B4–C20–C21 | 64(1) | 54(2) |

114,3(9)° gestaucht, der B2–C3–Sn-Winkel mit 119(1)° normal. Die starke sterische Hinderung in **4** gibt sich auch in Verzerrungen der Winkel der Trimethylstannylgruppe zu erkennen: die Winkel C3–Sn–C52 (121,8(5)°) und C3–Sn–C53 (119,4(6)°) sind deutlich vergrößert, nur C3–Sn–C51 ist mit 107,8(6)° normal. Entsprechend sind die Winkel C51–Sn–C52 (100,3(5)°), C51–Sn–C53 (102,8(5)°) und C52–Sn–C53 (101,7(5)°) deutlich verkleinert. Der sp²C–Sn-Abstand ist mit 212(1) pm erwartungsgemäß kürzer als sp³C–Sn-Abstände, für die 214 pm angegeben werden [11]. Der B2–C3-Abstand ist mit 131(1) pm vergleichbar lang wie bei anderen B=C-Doppelbindungen mit dreifach-koordiniertem

Boratom [12, 13]. Der relativ kurze Abstand C3–B4 (152(2) pm gegenüber 160(1) bzw. 159(2) pm für B4–C10 bzw. B4–C20) und die geringe Verdrillung (35°) an C3–B4 zeigen partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung entsprechend Grenzformel **4B** an.

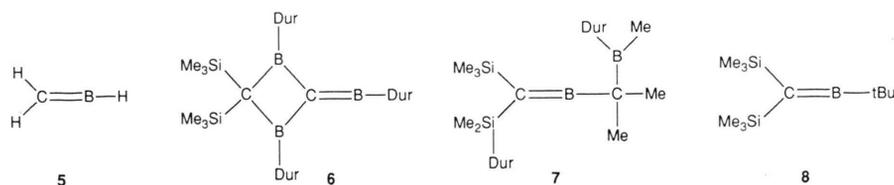


Im sterisch weniger gehinderten **3** sind die Winkel, an denen Bindungen der Trimethylstannylgruppe beteiligt sind, normal (H₃C–Sn–CH₃ im Mittel 108,5°, C3–Sn–CH₃ im Mittel 110,4°). Länge und Verdrillungswinkel der C3–B4-Bindung in **3** (154(1) pm bzw. 29(2)°) unterscheiden sich nur wenig von denen in **4**. Dies zeigt Delokalisierung der π-Elektronen der B=C-Doppelbindung entsprechend Grenzformel **3B** an. Diese Interpretation wird durch die Abschirmung von B4 und die Rotationsbarriere um die C3–B4-Bindung (s. NMR-Teil) bestätigt.



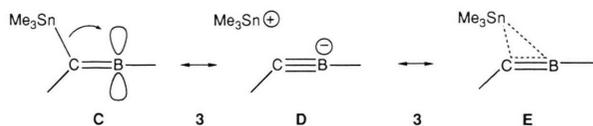
Abstände und Winkel, an denen C3 beteiligt ist, sind in **3** gegenüber **4** bemerkenswert verzerrt. Trotz geringerer sterischer Hinderung als in **4** – der Pyridinring fehlt – ist der B2–C3–B4-Winkel auf 133,7(6)° aufgeweitet. Der B2–C3–Sn-Winkel ist dagegen auf 106,0(4)° gestaucht, nur der B4–C3–Sn-Winkel liegt mit 120,1(4)° im Normalbereich.

Der Sn–C3-Abstand ist in **3** mit 215,7(6) pm deutlich länger als in **4** (212(1) pm). Der B2–C3-Abstand ist mit 131(1) pm erheblich kürzer als entsprechende in **5** (137,7 pm) [14], **6** (137,5 pm) [12], **7** (136,3 pm) [15] und **8** (136,1 pm) [16], er ist sogar



kürzer als die partielle B–C-Dreifachbindung in **1** (133,9 pm) [9].

Der kleine B2–C3–Sn-Winkel, der lange Sn–C3- und der extrem kurze B2–C3-Abstand zeigen starke C–Sn-Hyperkonjugation an, die anschaulich durch die Grenzformeln **3C**, **D**, **E** beschrieben wird.



Betrachtung der Grenzformeln **3A–E** zeigt, daß das dikoordinierte Boratom in **3** – wie in anderen Methylboranen (z. B. **6**, **7** [12, 15]) – als π -Donor und als σ -Akzeptor wirkt. Dies erklärt, daß alle stabilen Methylborane mit formal leerem p -Orbital am Bor am C-Atom der B=C-Doppelbindung Substituenten X tragen, die negative π -Ladung stabilisieren können (π -Akzeptoren) und als C–X- σ -Bindungen gute σ -Donatoren sind.

Die in der Einleitung angesprochene Vergleichbarkeit der geometrischen Konsequenzen starker Hyperkonjugation in Methylboranen und Carbokationen zeigt die Ähnlichkeit der Winkel in **3** und **9** (3–21 G*-Geometrie [17]).

Sie wird plausibel, wenn man die für die Verzerrung gegenüber **4** bzw. **10** verantwortliche C–Sn- bzw. C–Si-Hyperkonjugation als intramolekulare HOMO/LUMO-Wechselwirkung [18] beschreibt. Das HOMO der C–Sn- σ -Bindung liegt energetisch höher als das der C–Si- σ -Bindung, das LUMO des kationischen Zentrums in **9** tiefer als das des leeren p -Orbitals am dikoordinierten Bor in **3**. Der entscheidende HOMO/LUMO-Abstand dürfte bei den σ - π -Wechselwirkungen in **3** und **9** also ähnlich sein.

NMR-Daten

In Tab. II sind die für die folgende Diskussion wichtigen NMR-Daten von **2–4** zusammenge-

Tab. II. Ausgewählte NMR-Daten von **2**, **3** und **4**.

| | | 2 | 3 | 4 |
|---|----------------|------------------|--------------------|--------------------|
| $\delta^{13}\text{C}$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$) | <i>ipso</i> -C | 122,3 | 143,8 | 147,8 |
| | C=B | 146,7 | 147,6 | 148,9 |
| | | 78,6 | 77,3 | 118,8 |
| | | (–) ^a | (125) ^b | (333) ^b |
| | | 30,8 | 10,6 | 20,1 |
| $\delta^{11}\text{B}$ | B2 | – | 52 | 43 |
| | B4 | – | 65 | 63 |
| $\delta^{119}\text{Sn}$ | | –4,2 | –5,3 | –24,4 |
| | | | (337) | (266) |

^a Nicht beobachtet; ^b die Kopplungen der beiden Zinnisotope 117 und 119 konnten nicht getrennt gemessen werden.

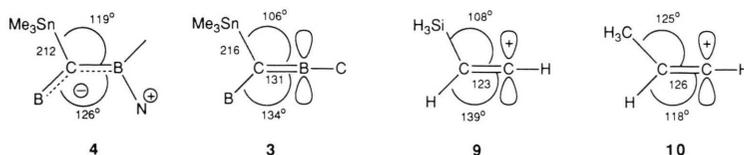
stellt, die vollständigen Datensätze finden sich im experimentellen Teil.

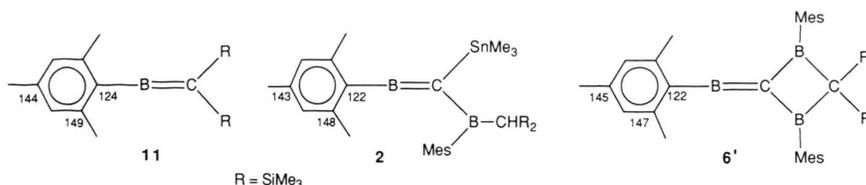
a) ^{13}C -NMR-Spektren

Eine Lösung von **3** in CDCl_3 , CD_2Cl_2 oder THF-d_8 zeigt im ^{119}Sn - und im ^{13}C -NMR-Spektrum unterhalb 0 °C zusätzlich zu den Signalen von **3** intensitätsschwächere für **2**. Bei –40 °C liegt **2** zu ca. 20% vor. Die Konstitution von **2** ergibt sich aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der sp^2C -Atome eines ihrer Mesitylringe mit denen der Mesitylringe am dikoordinierten Boratom in **11** [15] und **6'** [12].

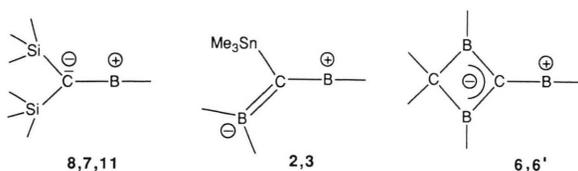
Charakteristisch für solche Arylringe ist die Entschirmung der *ortho*- und *para*-C-Atome und die Abschirmung der *ipso*-C-Atome gegenüber Arylringen, die an trikoordinierte Boratome gebunden sind [15]. In **3** ist das C-Atom am dikoordinierten Boratom, das zwei Trimethylsilylgruppen und ein Proton trägt, deutlich ($\delta^{13}\text{C} = 10,6$) gegenüber dem entsprechenden C-Atom in **2** ($\delta^{13}\text{C} = 30,8$) an einem trikoordinierten Boratom abgeschirmt.

Die chemischen Verschiebungen der C-Atome der B=C-Doppelbindungen in **2** und **3** ordnen sich





mit 79 und 77 ppm zwischen die von **8**, **7**, **11** (50, 55, 62 ppm) [15] und **6**, **6'** (116 ppm) [12] ein. In **8**, **7** und **11** ist die durch Polarisierung der π -Bindung der B=C-Doppelbindung erzeugte negative π -Ladung am C-Atom nur schwach in die σ^* -Orbitale der Si–C-Bindungen der Trimethylsilylgruppen delokalisiert (negative Hyperkonjugation) [19], in **2** und **3** dagegen erheblich an *einen* und in **6** an *zwei* Borylsubstituenten delokalisiert.



In **3** führt diese Delokalisierung, die auch aus den Kristallstrukturdaten (s. o.) folgt, zu behinderter Rotation um die C3–B4-Bindung. Letztere gibt sich in Linienbreiteneffekten und dem Auftreten von ^{13}C -NMR-Signalen für zwei verschiedene Mesitylgruppen beim Abkühlen zu erkennen. Aus der Koaleszenztemperatur (275 K) für die Signale der *ortho*-Methyl-C-Atome und deren Abstand bei langsamem Austausch (77,8 Hz bei 233 K) haben wir die Barriere der Rotation zu 13 kcal/mol bestimmt.

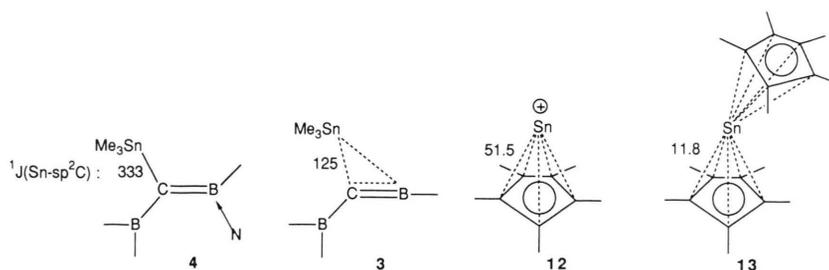
b) ^{119}Sn – ^{13}C -Kopplungskonstanten

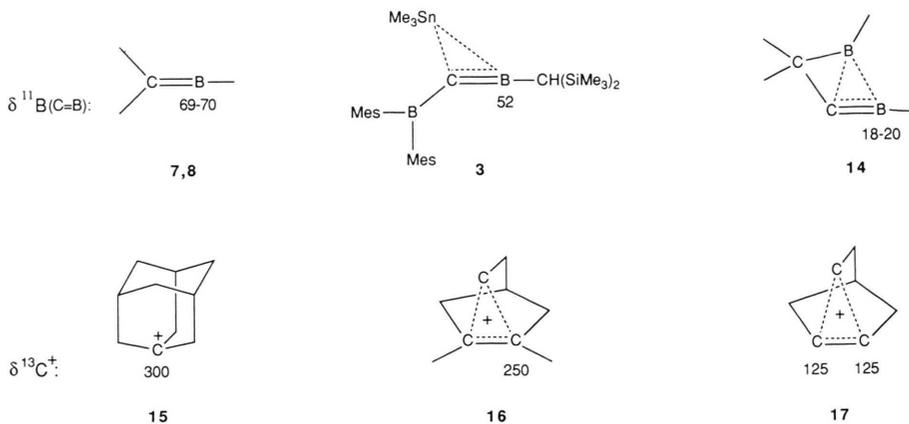
Die ungewöhnlich lange sp^2C –Sn-Bindung in **3** (216 pm) gegenüber **4** (212 pm) legte nahe, für die-

se Bindungen die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}$ – $^{13}\text{C})$ zu ermitteln, da diese u. a. vom s-Charakter, also von der Stärke der Sn–C-Bindung abhängen [20]. Der für die Kopplung des Zinns ermittelte Wert ist für **4** (266 Hz) deutlich kleiner als für **3** (338 Hz). Dies entspricht den kleineren H_3C –Sn– CH_3 -Winkeln in **4** (im Mittel $101,6^\circ$) gegenüber **3** (im Mittel $108,5^\circ$) und damit dem geringeren s-Charakter dieser Bindungen in **4**. Die Kopplung des Zinns zum sp^2C -Atom C3 ist in **4** mit 333 Hz erwartungsgemäß [20] größer als die zu den sp^3 -C-Atomen der Methylgruppen (266 Hz), in **3** ist sie dagegen mit 125 Hz 3,6-mal kleiner. Dies ist der kleinste Wert, der bisher für eine Kopplung zwischen dem Zinn einer SnMe_3 -Gruppe und einem trikoordinierten C-Atom gemessen wurde, er zeigt eine schwache C–Sn-Bindung an. Noch kleinere $^1J(^{119}\text{Sn}$ – $^{13}\text{C})$ -Werte sind von Verbindungen bekannt, in denen Zinn fünf (**12**) [21] bzw. zehn (**13**) [21] C-Atome verbrückt. $^1J(^{119}\text{Sn}$ – $^{13}\text{C}) = 125$ Hz für ein Zinnatom, das zwei Atome in **3** verbrückt, reiht sich damit sinnvoll zwischen **4** (keine Verbrückung) und **12** bzw. **13** ein.

c) ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Spektren

Im ^{11}B -NMR-Spektrum gibt sich die Delokalisierung entsprechend **3B** in der Abschirmung des Boratoms B4 ($\delta^{11}\text{B} = 65$) gegenüber vergleichbaren Boratomen in Dimesitylalkylboranen ($\delta^{11}\text{B} = 82$ – 87 [22]) zu erkennen. Gegen die alternative Zuordnung von $\delta^{11}\text{B} = 52$ zu B4 spricht u. a., daß





B4 in **4**, das **3** hinsichtlich Abstand und Verdrillung der C3–B4-Bindung sehr ähnlich ist (s. Kristallstruktur), mit $\delta^{11}\text{B} = 63$ eine sehr ähnliche ^{11}B -Verschiebung wie **3** ($\delta^{11}\text{B} = 65$) hat.

Das Boratom der B=C-Doppelbindung ist in **3** ($\delta^{11}\text{B} = 52$) gegenüber denen in **7** bzw. **8** ($\delta^{11}\text{B} = 69$ bzw. 70) ohne starke σ - π -Delokalisierung bemerkenswert stark abgeschirmt. Noch stärker abgeschirmte Boratome von B=C-Doppelbindungen wurden in nichtklassisch-verbrückten Methylenboranen des Typs **14** ($\delta^{11}\text{B} = 18$ –20) [8] beobachtet. Mit $\delta^{11}\text{B} = 52$ ordnet sich **3** ähnlich zwischen **7**, **8** und **14** ein, wie das unsymmetrisch verbrückte Carbokation **16** [23] zwischen das geometrisch schwach deformierte **15** [4] und das symmetrisch verbrückte **17** [24].

Die geringe Entschirmung des Zinnatoms in **3** ($-5,3$) gegenüber **4** ($-24,4$) trotz positiver Partialladung am Zinn entsprechend Grenzformel **3D** läßt sich zwanglos durch gleichzeitige Abschirmung infolge Erhöhung der Koordinationszahl – für Stannocene wurden $\delta^{119}\text{Sn} = -2171$ und -2199 gemessen [20, 25] – erklären. Aus dem gleichen Grunde treten auch in nichtklassischen Carbokationen keine starken Entschirmungen von C-Atomen auf [26].

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Argon-Schutzgas ausgeführt. Die wasserfreien Lösungsmittel kamen Argon-gesättigt zur Verwendung. Für spektroskopische Untersuchungen standen zur Verfügung: JEOL

FX 100, BRUKER AM 400, BRUKER AC 300 für ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Messungen.

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-[bis(trimethylsilyl)methyl]boryl-2-(trimethylstannyl)methylenboran (2)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -80°C): $\delta = -5,7$ (q, 3 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 337$ Hz), 2,2 (q, 6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21,6 (q, 1 C, *p*- CH_3), 23,7 (q, 4 C, *o*- CH_3), 30,8 (d, 1 C, CHSi_2), 78,6 (br. s, 1 C, CB_2), 122,3 (br. s, 1 C, *i*-C v. spB-Mes), 127,4, 127,5 (je d, je 2 C, *m*-C), 135,5 (s, 1 C, *p*-C v. $\text{sp}^2\text{B-Mes}$), 136,6 (s, 2 C, *o*-C v. $\text{sp}^2\text{B-Mes}$), 143,5 (s, 1 C, *p*-C v. spB-Mes), 146,7 (br. s, 1 C, *i*-C v. $\text{sp}^2\text{B-Mes}$), 147,9 (s, 2 C, *o*-C v. spB-Mes), das Signal des zweiten *p*- CH_3 -C-Atoms dürfte unter den entsprechenden Signalen von **3** liegen; ^{119}Sn -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta = -4,2$ (gegen $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$).

1-Bis(trimethylsilyl)methyl-2-bis-2,4,6-(trimethylphenyl)boryl-2-trimethylstannylmethylenboran (3)

Zu einer Lösung von 4,8 g (9,4 mmol) Lithiumverbindung **1** [9] in 30 ml Diethylether tropft man bei R.T. eine Lösung von 1,9 g (9,5 mmol) Trimethylchlorstannan in 20 ml Et_2O . Nach 4 h Rühren trennt man das ausgefallene LiCl über eine Umkehrfritte (G4) ab und engt die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum auf ca. 10 ml ein. **3** kristallisiert aus Pentan/Diisopropylether (1:1) bei 5°C in Form farbloser Quader. 3,63 g (65%), Schmp. 98°C . ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -0,04$ (s, 9 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 0,08 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2,22 (s, 6 H, *p*- CH_3), 2,36 (s, 12 H, *o*- CH_3), 6,78 (s, 4 H, *m*-H), das Signal des Protons der CHSi_2 -Gruppe konnte nicht lokalisiert werden; ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -80°C): $\delta = -6,3$ (q, 3 C, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$

= 338 Hz), 1,2 (q, 6C, Si(CH₃)₃), 10,6 (d, 1C, CHSi₂), 20,7, 20,8 (je q, je 1C, *p*-CH₃), 22,2 (br. q, 2C, *o*-CH₃), 23,3, 24,4 (je br. q, je 1C, *o*-CH₃), 77,3 (br. s, 1C, CB₂, ¹J(Sn–¹³C) = 125 Hz), 126,8, 127,8 (je br. d, je 1C, *m*-C), 127,3 (br. d, 2C, *m*-C), 135,6, 135,9 (je q, je 1C, *p*-C), 137,0, 138,2, 139,3, 139,7 (je br. s, je 1C, *o*-C), 143,8, 147,6 (je s, je 1C, *i*-C); ¹¹B-NMR (Toluol-d₈, 90 °C): δ = 52 u. 65 (je $\nu_{1/2}$ = 770 Hz); ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃, –40 °C): δ = –5,3; IR(Nujol): 1605 u. 1645 cm^{–1} (ca. 4:1, C=¹¹B u. C=¹⁰B).

4-*tert*-Butylpyridin-Addukt (4) des Methylenborans (3)

Zu einer Lösung von 1,5 g (2,5 mmol) des Methylenborans **3** in 20 ml Pentan gibt man bei R.T. eine Lösung von 0,34 g (2,5 mmol) 4-*tert*-Butylpyridin in 5 ml Pentan, wobei eine intensive Rotfärbung auftritt. Nach 30 min kondensiert man das LM im Ölpumpenvakuum ab und kristallisiert das Rohprodukt bei R.T. aus einem Gemisch von Pentan und Diethylether (9:1). Rote Quader, 1,4 g (77%), Schmp. 135 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0,18 (s, 9H, Sn(CH₃)₃), 0,02 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0,96 (s, 1H, CHSi₂), 1,25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2,05, 2,19 (je s, je 3H, *p*-CH₃), 2,12, 2,28 (je br. s, je 6H, *o*-CH₃), 6,28, 6,63 (je s, je 2H, *m*-H v. Mes), 7,10 (d, 2H, *m*-H v. Pyr.), 8,19 (d, 2H, *o*-H v. Pyr.); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4,3 (q, 3C, Sn(CH₃)₃), ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) = 266 Hz), 3,3 (q, 6C, Si(CH₃)₃), 20,1 (br. d, 1C, CHSi₂), 21,0, 21,1 (je q, je 1C, *p*-CH₃), 23,6, 24,1 (je q, je 2C, *o*-CH₃), 30,1 (q, 3C, C(CH₃)₃), 35,4 (s, 1C, C(CH₃)₃), 118,8 (br. s, 1C, CB₂, ¹J(Sn–¹³C) = 333 Hz), 120,9 (d, 2C, *m*-C v. Pyr.), 127,3, 127,8 (je d, je 2C, *m*-C v. Mes), 133,8, 135,0 (je s, je 1C, *p*-C v. Mes), 139,0 (br. s, 2C, *o*-C v. Mes), 139,6 (s, 2C, *o*-C v. Mes), 142,0 (d, 2C, *o*-C v. Pyr.), 147,8, 148,9 (je br. s, je 1C, *i*-C v. Mes), 165,3 (s, 1C, *p*-C v. Pyr.); ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 43 ($\nu_{1/2}$ = 1326 Hz) u. 63 ($\nu_{1/2}$ = 2652 Hz); ¹¹⁹Sn-NMR (CD₂Cl₂/Et₂O, R.T.): δ = –24,4.

Röntgenstrukturanalysen

C₂₉H₅₀B₂Si₂Sn (3)

Ein farbloser Quader, ca. 0,5×0,5×0,6 mm, wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) bei –70 °C vermessen (MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator): Raumgruppe Pca2₁, Z = 4, Gitterkonstanten *a* = 1991,1(3), *b* = 1049,0(1), *c* = 1600,1(3), *d*_c = 1,083 g cm^{–3}. Mit ω-Scans über (1,0+0,14 tgθ)^o – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung – wurden im Bereich von θ = 1–27° (*h*: 0–13,

k: 0–20, *l*: 0–25) 4202 Reflexe vermessen (Meßzeit max. 35 s/Reflex). Nach Mittelung blieben 3283 unabhängige, von denen 2886 beobachtete (> 3σ(Fo)) verwandt wurden.

Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff verfeinert (Rechnung mit Programmen: SHELX-76 [27], SHELXS-86 [28], PLATON [29] und SCHAKAL [30], Atomformfaktoren für Neutralatome [31], mit Berücksichtigung der anormalen Dispersion [33]). Die Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie mit isotropen Temperaturfaktoren auf den C-Atomen „reitend“ (d(C–H) = 96 pm) in die F_c-Berechnung einbezogen. Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ schloß die Verfeinerung mit voller Matrix (363 Parameter) bei *R* = 0,0479 bzw. *wR* = 0,0279. Die größte Parameterverschiebung lag beim 0,04-fachen der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließenden Differenzfouriersynthese betragen 1,15 bzw. –0,82 e/Å³. Die Verfeinerung des „richtigen“ Enantiomeren macht sich in einem um 0,1% besseren *R*-Wert bemerkbar. Die Atomparameter sind in Tab. III aufgeführt.

C₃₈H₆₃B₂NSi₂Sn (4)

Ein roter Quader, ca. 0,4×0,5×0,4 mm, wurde entsprechend **3** vermessen. Die Meßtemperatur betrug –75 °C, Raumgruppe P2₁2₁2₁, Z = 4, Gitterkonstanten *a* = 1175,5(18), *b* = 1456,3(2), *c* = 2442,2(3) pm, *d*_c = 1,160 g cm^{–3}. Mit ω-Scans über (0,9+0,14 tgθ)^o – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung – wurden im Bereich von θ = 1–27° (*h*: 0–14, *k*: 0–18, *l*: 0–31) 5082 Reflexe vermessen (Meßzeit max. 30 s/Reflex). Nach Mittelung blieben 3737 unabhängige, von denen 2799 beobachtete (> 3σ(Fo)) verwandt wurden.

Die Struktur wurde entsprechend **3** gelöst. Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ schloß die Verfeinerung mit voller Matrix (376 Parameter) bei *R* = 0,0796 bzw. *wR* = 0,0337. Die größte Parameterverschiebung lag beim 0,09-fachen der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließenden Differenzfouriersynthese betragen 1,37 bzw. –1,48 e/Å³. Die Verfeinerung des „richtigen“ Enantiomeren macht sich in einem um 0,1% besseren *R*-Wert bemerkbar. Die Atomparameter sind in Tab. IV aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-tech-

Tab. III. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für **3** (ohne H-Atome).

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$ |
|------|------------|------------|------------|--------------------------------|
| Sn 1 | 0,26023(2) | 1,07207(4) | 0,00000(0) | 0,0474(2) |
| Si 1 | 0,0431(1) | 0,8520(2) | 0,1217(2) | 0,0373(8) |
| Si 2 | 0,0544(1) | 0,8245(2) | -0,0844(2) | 0,041(1) |
| C 1 | 0,0943(3) | 0,8677(7) | 0,0205(5) | 0,032(3) |
| C 3 | 0,1542(3) | 1,1136(5) | 0,0045(7) | 0,029(2) |
| C 10 | 0,1713(3) | 1,3490(7) | -0,0652(5) | 0,031(3) |
| C 11 | 0,1896(4) | 1,3247(7) | -0,1490(5) | 0,041(3) |
| C 12 | 0,1627(5) | 1,2086(8) | -0,1973(5) | 0,062(4) |
| C 13 | 0,2315(4) | 1,4083(7) | -0,1935(5) | 0,047(3) |
| C 14 | 0,2558(4) | 1,5191(7) | -0,1587(5) | 0,047(3) |
| C 15 | 0,2998(4) | 1,6090(8) | -0,2066(6) | 0,070(4) |
| C 16 | 0,2384(4) | 1,5459(7) | -0,0764(5) | 0,039(3) |
| C 17 | 0,1947(4) | 1,4646(7) | -0,0292(5) | 0,031(3) |
| C 18 | 0,1804(5) | 1,5036(9) | 0,0596(5) | 0,042(3) |
| C 20 | 0,0590(3) | 1,2929(6) | 0,0277(5) | 0,032(3) |
| C 21 | 0,0489(4) | 1,2996(7) | 0,1177(6) | 0,034(3) |
| C 22 | 0,1027(4) | 1,2658(8) | 0,1774(5) | 0,043(3) |
| C 23 | -0,0130(4) | 1,3380(8) | 0,1472(6) | 0,036(3) |
| C 24 | -0,0666(4) | 1,3714(7) | 0,0985(6) | 0,040(3) |
| C 25 | -0,1328(4) | 1,4133(9) | 0,1344(6) | 0,062(4) |
| C 26 | -0,0572(3) | 1,3634(6) | 0,0129(8) | 0,044(3) |
| C 27 | 0,0033(3) | 1,3279(7) | -0,0209(5) | 0,035(3) |
| C 28 | 0,0099(5) | 1,324(1) | -0,1167(6) | 0,044(4) |
| C 31 | 0,1043(5) | 0,8809(9) | 0,2085(6) | 0,049(3) |
| C 32 | 0,0070(6) | 0,6882(9) | 0,1367(7) | 0,062(4) |
| C 33 | -0,0262(6) | 0,968(1) | 0,1223(9) | 0,061(4) |
| C 41 | 0,1210(5) | 0,832(1) | -0,1658(6) | 0,071(5) |
| C 42 | 0,0179(7) | 0,6575(9) | -0,0829(8) | 0,095(6) |
| C 43 | -0,0136(7) | 0,942(1) | -0,1100(8) | 0,081(6) |
| C 51 | 0,3144(3) | 1,2363(7) | 0,0416(5) | 0,063(4) |
| C 52 | 0,2975(5) | 1,014(1) | -0,1204(7) | 0,141(8) |
| C 53 | 0,2785(5) | 0,914(1) | 0,0843(8) | 0,101(6) |
| B 2 | 0,1240(3) | 1,0038(8) | 0,0151(6) | 0,028(3) |
| B 4 | 0,1291(4) | 1,2500(8) | -0,0110(6) | 0,030(3) |

nische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 320076 (**3**) bzw. 320077 (**4**), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

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

Tab. IV. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für **4** (ohne H-Atome).

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$ |
|------|-----------|------------|------------|--------------------------------|
| Sn 1 | 0,3280(1) | 0,12540(6) | 0,32703(3) | 0,0483(3) |
| Si 1 | 0,1928(4) | -0,1287(3) | 0,2179(1) | 0,065(2) |
| Si 2 | 0,0276(4) | -0,0973(3) | 0,3197(2) | 0,068(2) |
| N 1 | 0,288(1) | -0,1843(7) | 0,3560(4) | 0,040(5) |
| C 1 | 0,174(1) | -0,0780(7) | 0,2886(4) | 0,047(5) |
| C 3 | 0,344(2) | -0,0109(8) | 0,3566(5) | 0,040(6) |
| C 10 | 0,4701(6) | 0,0537(3) | 0,4425(2) | 0,040(6) |
| C 11 | 0,3841(6) | 0,0840(3) | 0,4814(2) | 0,049(6) |
| C 12 | 0,2666(6) | 0,0408(3) | 0,4828(2) | 0,058(6) |
| C 13 | 0,4128(6) | 0,1538(3) | 0,5182(2) | 0,072(7) |
| C 14 | 0,5132(6) | 0,1987(3) | 0,5190(2) | 0,075(8) |
| C 15 | 0,5329(6) | 0,2727(3) | 0,5607(2) | 0,13(1) |
| C 16 | 0,5952(6) | 0,1698(3) | 0,4821(2) | 0,064(7) |
| C 17 | 0,5737(6) | 0,1031(3) | 0,4438(2) | 0,052(6) |
| C 18 | 0,6690(6) | 0,0790(3) | 0,4031(2) | 0,085(7) |
| C 20 | 0,5182(5) | -0,1114(3) | 0,3996(2) | 0,039(5) |
| C 21 | 0,5819(5) | -0,1390(3) | 0,3525(2) | 0,050(6) |
| C 22 | 0,5835(5) | -0,0823(3) | 0,2999(2) | 0,060(6) |
| C 23 | 0,6481(5) | -0,2161(3) | 0,3531(2) | 0,048(6) |
| C 24 | 0,6568(5) | -0,2751(3) | 0,3979(2) | 0,058(6) |
| C 25 | 0,7242(5) | -0,3634(3) | 0,3954(2) | 0,081(7) |
| C 26 | 0,5938(5) | -0,2505(3) | 0,4431(2) | 0,056(6) |
| C 27 | 0,5307(5) | -0,1704(3) | 0,4453(2) | 0,043(5) |
| C 28 | 0,4672(5) | -0,1494(3) | 0,4982(2) | 0,078(7) |
| C 31 | 0,161(1) | -0,2531(9) | 0,2106(5) | 0,095(8) |
| C 32 | 0,343(1) | -0,1094(9) | 0,1937(4) | 0,084(7) |
| C 33 | 0,102(1) | -0,063(1) | 0,1676(5) | 0,107(8) |
| C 41 | -0,005(1) | -0,2203(9) | 0,3360(7) | 0,094(9) |
| C 42 | 0,013(1) | -0,027(1) | 0,3846(6) | 0,094(9) |
| C 43 | -0,090(1) | -0,052(1) | 0,2743(6) | 0,14(1) |
| C 51 | 0,455(1) | 0,145(1) | 0,2638(5) | 0,079(7) |
| C 52 | 0,362(1) | 0,2417(7) | 0,3779(5) | 0,077(8) |
| C 53 | 0,172(1) | 0,1670(7) | 0,2865(5) | 0,089(7) |
| C 60 | 0,339(1) | -0,2491(7) | 0,3260(6) | 0,054(5) |
| C 61 | 0,349(1) | -0,3335(9) | 0,3475(5) | 0,064(7) |
| C 62 | 0,311(1) | -0,3587(8) | 0,3994(5) | 0,051(6) |
| C 63 | 0,326(2) | -0,461(1) | 0,4223(6) | 0,073(8) |
| C 64 | 0,311(2) | -0,4581(9) | 0,4848(6) | 0,13(1) |
| C 65 | 0,436(2) | -0,505(1) | 0,4039(8) | 0,11(1) |
| C 66 | 0,219(2) | -0,5123(9) | 0,4008(7) | 0,11(1) |
| C 67 | 0,259(1) | -0,2899(7) | 0,4286(5) | 0,041(6) |
| C 68 | 0,251(1) | -0,2033(8) | 0,4071(5) | 0,044(6) |
| B 2 | 0,275(1) | -0,0815(9) | 0,3330(6) | 0,034(6) |
| B 4 | 0,437(1) | -0,024(1) | 0,3987(6) | 0,030(6) |
| H 11 | 0,180(1) | -0,0148(7) | 0,2779(4) | 0,07(4) |

- [1] C. Eaborn und K. C. Pande, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1566; C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1255, zit. Lit.
- [2] T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica und M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* **30**, 599 (1972), zit. Lit.
- [3] J. B. Lambert, G. Wang und D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* **53**, 5422 (1988), zit. Lit.
- [4] T. Laube, *Angew. Chem.* **98**, 368 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 349 (1986).
- [5] P. v. R. Schleyer, W. Koch, B. Liu und U. Fleischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1098, zit. Lit.
- [6] Dies zeigen auch die Ergebnisse von *ab initio*-Rechnungen ($3-21\text{G}^*///3-21\text{G}^*$) für $\text{H}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\oplus$: J. B. Lambert und M. Gordon, Northwestern University, Evanston, Illinois, persönl. Mitteilung.
- [7] G. A. Olah, A. L. Berrier, L. D. Field und G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1349 (1982).
- [8] C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.* **102** (1990), im Druck.
- [9] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.* **100**, 961 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 961 (1988).
- [10] Ähnliche Winkelaufweitungen wurden bei Tetraaryllallylanionen beobachtet: D. Bladauski und D. Rewicki, *Chem. Ber.* **110**, 3920 (1977), zit. Lit.
- [11] M. Nagashima, H. Fujii und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 3708 (1973).
- [12] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. v. R. Schleyer und A. Berndt, *Angew. Chem.* **101**, 759 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 781 (1989).
- [13] M. M. Olmstead, P. P. Power und K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2541 (1987).
- [14] P. v. R. Schleyer und D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2105 (1988), zit. Lit.
- [14] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.* **101**, 761 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 784 (1989).
- [16] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper und R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **122**, 1057 (1989).
- [17] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar und W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1496 (1985).
- [18] I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 96–97, Verlag Chemie, Weinheim (1979).
- [19] P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Röhde, D. Arad, K. N. Houk und N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6467 (1984). Für $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{BH}$ ergeben 6–31 G^* -Rechnungen (P. v. R. Schleyer, persönl. Mitteilung) π -Populationen von 0,65 am B- und 1,19 am C-Atom der B=C-Doppelbindung. Die restlichen 0,16 e sind in die H–Si– σ^* -Orbitale delokalisiert.
- [20] B. Wrackmeyer, *Ann. Reports on NMR Spectroscopy* **16**, 73 (1985).
- [21] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980).
- [22] N. M. D. Brown, F. Davidson und J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **209**, 1 (1981); ebenda **185**, 277 (1980).
- [23] T. Laube, *Angew. Chem.* **99**, 580 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 560 (1987), zit. Lit.
- [24] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi und F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7105 (1982); neueste Übersicht: D. Lenoir, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **36**, 1210 (1988).
- [25] A. Bonny, A. D. McMaster und S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **17**, 935 (1978), zit. Lit.
- [26] P. v. R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash und G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 683 (1980).
- [27] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [29] A. L. Spek, PLATON-88, Program for Geometrical Interpretation of Crystal Structures, Utrecht (1988).
- [30] E. Keller, SCHAKAL-86, A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [31] D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [32] D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).