

belle 1, Reihe b bis d) und elektroneutralen Substraten (Reihe a) mit ca.  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  einheitlich kleiner als das bisher gefundene allgemeine Coulomb-Inkrement von  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Grund hierfür muß in der Erniedrigung der – in diesen Komplexen dominierenden<sup>16, 71</sup> – hydrophoben van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen, welche mit der Einführung der anionischen Gruppen einhergeht, so daß der Gewinn an Coulomb-Attraktion teilweise kompensiert wird.

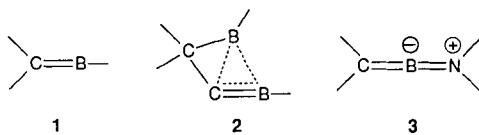
Eingegangen am 9. Januar 1989 [Z 3116]

- [1] A. Warshel, S. T. Russel, *Q. Rev. Biophys.* 17 (1984) 283; S.-C. Tam, R. J. P. Williams, *Struct. Bonding (Berlin)* 63 (1985) 103.
- [2] M. J. E. Sternberg, F. R. F. Hayes, A. J. Russell, P. G. Thomas, A. R. Fersht, *Nature (London)* 330 (1987) 86.
- [3] G. S. Manning, *Q. Rev. Biophys.* 11 (1978) 179; K. D. Stewart, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 152 (1988) 1441, zit. Lit.
- [4] Neuere Übersichten: a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; b) F. Diederich, *ibid.* 100 (1988) 372 bzw. 27 (1988) 362.
- [5] K. Odashima, K. Koga in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 2, Academic Press, New York 1983, S. 629–677.
- [6] a) H.-J. Schneider, K. Philipp, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908; b) H.-J. Schneider, T. Blatter, *ibid.* 100 (1988) 1211 bzw. 27 (1988) 1163.
- [7] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6442.
- [8] H.-J. Schneider, J. Pöhlmann, *Bioorg. Chem.* 16 (1987) 183.
- [9] H.-J. Schneider, D. Güttes, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6449.
- [10] S.-C. Tam, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 2255.
- [11] a) M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3525; b) M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, M. P. Mertes, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2454.

## Stabile Methylenborane hoher Lewis-Acidität\*\*

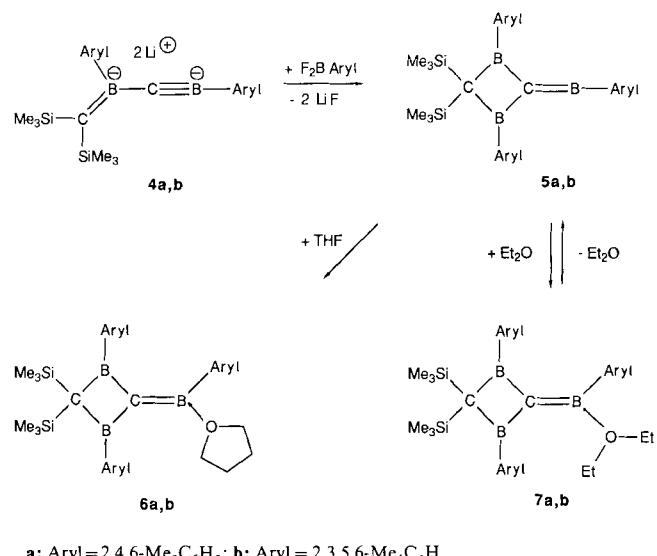
Von Ralf Hunold, Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Matthias Stadler, Werner Massa, Paul von Ragué Schleyer und Armin Berndt\*

Methylenborane **1** mit leerem p-Orbital am Bor sollten starke Lewis-Säuren sein<sup>[1]</sup>. Die beschriebenen stabilen Methylenborane des Typs **2**<sup>[2]</sup> und **3**<sup>[3]</sup> sind nur schwach<sup>[4]</sup> bzw. nicht<sup>[5]</sup> Lewis-acid, denn ihre Elektronenlücke am Bor ist intramolekular durch benachbarte Elektronenpaare aufgefüllt.



Methylenborane hoher Lewis-Acidität konnten bisher nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden<sup>[4, 6]</sup>. Als stabile Methylenborane stellen wir nun die 2-Borandiyl-1,3-diboretane **5a, b** vor, die mit schwachen Lewis-Basen wie THF und Diethylether Addukte bilden. Außerdem addieren sie 4-*tert*-Butylpyridin. **5a, b** entstehen bei der Umsetzung der

Dilithiumverbindungen **4a**<sup>[7]</sup> bzw. **4b** mit Mesyl- bzw. Duylidifluorboran in Pentan bei Raumtemperatur.

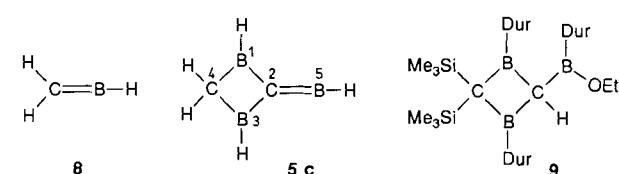


a: Aryl = 2,4,6-Me3C6H5; b: Aryl = 2,3,5,6-Me4C6H

Mit THF bilden **5a, b** die stabilen Tetrahydrofuran-Addukte **6a, b**. Die Diethylether-Addukte **7a, b**, die man beim Kristallisieren von **5a, b** aus Diethylether erhält, stehen in Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht mit **5a, b** und Diethylether. Bei Raumtemperatur stimmen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **7a, b** praktisch mit denen von **5a, b** und Diethylether überein, bei  $-80^\circ\text{C}$  ähneln sie dagegen denen der THF-Addukte **6a, b**. Die Elektronenlücke am dikoordinierten Boratom in **5** ist also intramolekular deutlich weniger aufgefüllt als in **2** und **3**. Von allen isolierbaren Methylenboranen kommen **5a** und **5b** dem Prototyp **1** mit formal leerem p-Orbital am dikoordinierten Boratom damit bisher am nächsten.

Einblick in die elektronische Struktur der B-C-Doppelbindung in **5** geben die Kristallstruktur<sup>[8]</sup> von **5b** (Abb. 1 a) und ihr Vergleich mit der von **7b** (Abb. 1 b) sowie die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (Tabelle 1).

Die B-C-Doppelbindung in **5b** ist mit 137 pm<sup>[9]</sup> kürzer als in Amino(methylen)boranen **3** (139<sup>[3c]</sup>–142<sup>[3b]</sup> pm) und ähnlich lang wie für das unsubstituierte Methylenboran **8** berechnet (138 pm, 6-31 G\*)<sup>[10]</sup>. Die für das unsubstituierte Borandiyl-1,3-diboretan **5c** berechneten (6-31 G\*) B-C-Abstände stimmen ausgezeichnet mit denen in **5b** überein (Tabelle 2).



Dur = 2,3,5,6-Me4C6H

Aus der Ähnlichkeit der Längen der B-C-Doppelbindungen in **5b, c** und **8** darf aber nicht geschlossen werden, daß die Boratome des Vierrings keinen nennenswerten Einfluß auf die Elektronenstruktur der B-C-Doppelbindung haben. Diese Boratome sind in **5a, b** gegenüber entsprechenden in **9** um  $\Delta\delta \approx 15$  abgeschirmt (vgl. Tabelle 1), d. h. sie tragen negative  $\pi$ -Ladung entsprechend der Grenzformel **5a, b A**. Eine Mulliken-Populationsanalyse ergibt für **5c**  $\pi$ -Ladungen von

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. Dr. P. von R. Schleyer  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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

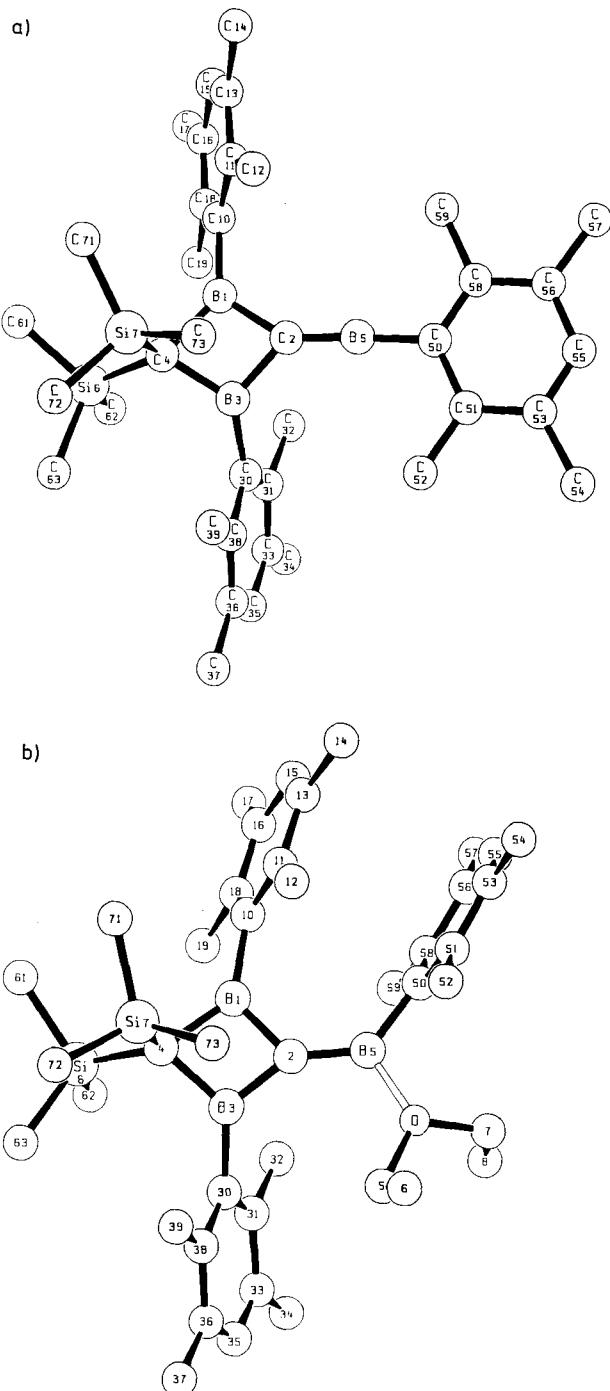


Abb. 1 Schakalzeichnungen der Moleküstrukturen von a) **5b** und b) **7b** im Kristall. Projektion auf die beste Ebene der Atome des  $C_2B_2$ -Viertrings. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: **5b**: C2-B1 155.7(8), C2-B3 156.6(8), C2-B5 137.4(8), C4-B1 160.3(8), C4-B3 159.8(8), B5-C50 150.5(8), B1-C10 158.5(8), B3-C30 157.6(8); B1-C2-B3 78.3(4), B1-C4-B3 76.1(4), B1-C2-B5 148.2(5), B3-C2-B5 133.3(5), C2-B5-C50 176.7(6). **7b**: C2-B1 152.2(7), C2-B3 150.7(8), C2-B5 143.1(8), C4-B1 164.4(7), C4-B3 162.8(7), B5-C50 158.4(8), B1-C10 163.6(8), B3-C30 162.2(7), O-B5 158.2(7), O-C5 149.2(6), B1-C2-B3 81.3(4), B1-C4-B3 74.2(4), B1-C2-B5 130.1(5), B3-C2-B5 146.1(5), C2-B5-C50 132.1(5), O-B5-C50 109.2(4), C2-B5-O 118.4(5); B1-C2-B5-C50 - 3.5(9); B1-C2-B5-O - 177.3(5), B3-C2-B5-C50 - 157.6(7), B3-C2-B5-O 29(1).

je -0.173 an den Ringboratomen B1 und B3, -0.159 an C2 und +0.504 am exocyclischen Boratom B5<sup>[11]</sup>.

Die positive Ladung an B5 führt zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen der Arylringe an B5 entsprechend der Grenzformel **5a, bB**; dies äußert sich in Entschirmungen der *ortho*- und *para*-C-Atome gegenüber entsprechenden in Arylringen an B1 und B3 um  $\Delta\delta = 6-9$ . Im Amido(phenyl)bor-Kation **10**<sup>[13]</sup> führt die entsprechende Delokalisierung (**B**) zu Ent-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **5-7** und **9**. Alle bilden farblose Kristalle. Spektren in  $CDCl_3$  (**5a, b, 7a, 9**),  $[D_6]THF$  (**6a, b**),  $CD_2Cl_2$  (**7b**).

**5a**:  $F_p = 60^\circ C$ , Ausbeute 92%;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.18$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 2.19 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 9 H,  $CH_3$ ), 2.46 (s, 12 H,  $CH_3$ ), 6.75 (s, 6 H, *m*-H);  $^{13}C$ -NMR ( $-40^\circ C$ ):  $\delta = 4.5$  (6 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 21.1 (2 C,  $CH_3$ ), 21.9 (1 C, *p*- $CH_3$ ), 22.5 (2 C,  $CH_3$ ), 24.8 (4 C, *o*- $CH_3$ ), 56.6 (br., 1 C,  $Si_2C$ ), 116.1 (br., 1 C,  $CB_3$ ), 122.0 (br., 1 C, *i*-C), 127.4 (2 C, *m*-C), 127.7 (4 C, *m*-C), 136.6 (2 C, *p*-C), 138.3 (4 C, *o*-C), 141.7 (br., 2 C, *i*-C), 144.6 (1 C, *p*-C), 146.8 (2 C, *o*-C);  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 61$  ( $\nu_{1/2} = 2200$  Hz), Signal von B5 vom breiten Signal von B1, B3 überdeckt; IR (Hostaflon):  $\tilde{\nu} = 1685$  mit Schulter bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  (m, C=B)

**5b**:  $F_p = 147^\circ C$ , Ausbeute 81%;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.20$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 2.14, 2.21, 2.41 (je s, je 12 H,  $CH_3$ ), 6.92 (s, 2 H, *p*-H), 7.06 (s, 1 H, *p*-H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 4.7$  (q, 6 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 18.9, 20.0 (je q, je 2 C,  $CH_3$ ), 19.9, 21.9 (je q, je 4 C,  $CH_3$ ), 56.8 (br., s, 1 C,  $Si_2C$ ), 115.5 (br., s, 1 C,  $CB_3$ ), 126.6 (br., s, 1 C, *i*-C), 130.6 (d, 2 C, *p*-C), 133.0 (s, 4 C, *o*-C), 133.9 (s, 2 C, *m*-C), 134.1 (s, 4 C, *m*-C), 136.9 (d, 1 C, *p*-C), 142.3 (s, 2 C, *o*-C), 146.0 (br., s, 2 C, *i*-C);  $^{11}B$ -NMR (Toluol, 95°C):  $\delta = 62$  (2 B, B1, B3,  $\nu_{1/2} = 426$  Hz), 71 (1 B, B5,  $\nu_{1/2} = 1021$  Hz); IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1686\text{ cm}^{-1}$  (m, C=B)

**6a**:  $F_p = 128^\circ C$  (Zers.), Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.00$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.74 (m, 4 H,  $CH_2$  von THF), 2.02 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.12 (s, 9 H,  $CH_3$ ), 2.23 (s, 12 H,  $CH_3$ ), 3.58 (m, 4 H,  $OCH_2$  von THF), 6.48 (s, 2 H, *m*-H), 6.50 (s, 4 H, *m*-H);  $^{13}C$ -NMR ( $-60^\circ C$ ):  $\delta = 5.8$  (6 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 21.2, 22.6 (je 2 C,  $CH_3$ ), 21.3 (1 C, *p*- $CH_3$ ), 25.3 (4 C, *o*- $CH_3$ ), 26.3 (2 C,  $CH_2$  von THF), 50.7 (1 C,  $Si_2C$ ), 79.4 (br., 2 C,  $OCH_2$  von THF), 127.4 (2 C, *m*-C), 127.7 (4 C, *o*-C), 134.7 (2 C, *p*-C), 136.4 (1 C, *i*-C), 137.6 (1 C, *p*-C), 138.8 (4 C, *o*-C), 139.9 (2 C, *o*-C), 140.4 (br., 1 C,  $CB_3$ ), 144.8 (2 C, *i*-C);  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 56$  ( $\nu_{1/2} = 2200$  Hz)

**6b**:  $F_p = 116^\circ C$ , Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.01$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.85 (m, 4 H,  $CH_2$  von THF), 1.87, 1.96 (je s, je 6 H,  $CH_3$ ), 2.04, 2.12 (je s, je 12 H,  $CH_3$ ), 4.13 (m, 4 H,  $OCH_2$  von THF), 6.68 (s, 2 H, *p*-H), 6.72 (s, 1 H, *p*-H);  $^{13}C$ -NMR ( $-40^\circ C$ ):  $\delta = 5.3$  (6 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 19.5, 19.8 (je 2 C,  $CH_3$ ), 20.1, 21.9 (je 4 C,  $CH_3$ ), 24.9 (br., 2 C,  $CH_2$  von THF), 51.4 (1 C,  $Si_2C$ ), 78.3 (br., 2 C,  $OCH_2$  von THF), 128.4 (2 C, *p*-C), 130.6 (1 C, *p*-C), 131.7 (4 C, *o*-C), 132.5 (2 C, *o*-C), 134.1 (4 C, *m*-C), 134.7 (2 C, *m*-C), 137.7 (br., 1 C,  $CB_3$ ), 138.5 (br., 1 C, *i*-C), 147.0 (br., 2 C, *i*-C);  $^{11}B$ -NMR (Toluol):  $\delta = 58$  ( $\nu_{1/2} = 2380$  Hz)

**7a**: verliert bei  $40^\circ C$   $Et_2O$ , Ausbeute 70%;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.24$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.23 (t, 6 H,  $CH_3$  von  $Et_2O$ ), 2.23 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.28 (s, 3 H, *p*- $CH_3$ ), 2.29 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 2.51 (s, 12 H, *o*- $CH_3$ ), 3.56 (q, 4 H,  $CH_2$  von  $Et_2O$ ), 6.78 (s, 2 H, *m*-H), 6.79 (s, 4 H, *m*-H);  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $-80^\circ C$ ):  $\delta = 4.6$  (6 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 13.3 (br., 2 C,  $CH_3$  von  $Et_2O$ ), 20.6, 22.3 (je 2 C,  $CH_3$ ), 20.8 (1 C, *p*- $CH_3$ ), 24.4 (4 C, *o*- $CH_3$ ), 50.0 (1 C,  $Si_2C$ ), 74.0 (br., 2 C,  $CH_2$  von  $Et_2O$ ), 126.6 (6 C, *m*-C), 133.5 (1 C, *i*-C), 134.1 (2 C, *p*-C), 136.6 (br., 1 C,  $CB_3$ ), 137.0 (1 C, *p*-C), 138.1 (4 C, *o*-C), 139.5 (2 C, *o*-C), 143.4 (2 C, *i*-C)

**7b**: verliert bei  $40^\circ C$   $Et_2O$ , Ausbeute 70%;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.17$  (s, 18 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.25 (t, 6 H,  $CH_3$  von  $Et_2O$ ), 1.96, 1.98 (je s, je 6 H,  $CH_3$ ), 2.19, 2.37 (je s, je 12 H,  $CH_3$ ), 3.60 (q, 4 H,  $CH_2$  von  $Et_2O$ ), 6.90 (s, 2 H, *p*-H), 7.03 (s, 1 H, *p*-H);  $^{13}C$ -NMR ( $-55^\circ C$ ):  $\delta = 4.8$  (br., q, 6 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 13.2 (q, 2 C,  $CH_3$  von  $Et_2O$ ), 19.3, 19.93 (je q, je 2 C,  $CH_3$ ), 19.85, 21.9 (je q, je 4 C,  $CH_3$ ), 50.9 (br., s, 1 C,  $Si_2C$ ), 74.6 (br., t, 2 C,  $CH_2$  von  $Et_2O$ ), 128.6 (d, 2 C, *p*-C), 130.5 (d, 1 C, *p*-C), 132.0 (s, 4 C, *o*-C), 132.6 (s, 2 C, *o*-C), 134.3 (s, 4 C, *m*-C), 135.2 (s, 2 C, *m*-C), 136.9 (br., s, 1 C,  $CB_3$ ), 137.3 (br., s, 1 C, *i*-C), 147.3 (br., s, 2 C, *i*-C)

**9** (aus **5b** und EtOH):  $F_p = 149^\circ C$ , Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ;  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.04$ , 0.36 (je s, je 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 0.96 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H,  $OCH_2CH_3$ ), 1.53, 2.04 (je s, je 6 H,  $CH_3$ ), 2.13, 2.18 (je s, je 12 H,  $CH_3$ ), 2.71 (s, 1 H,  $B_3CH$ ), 3.51 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H,  $OCH_2CH_3$ ), 6.79 (s, 1 H, *p*-H), 6.91 (s, 2 H, *p*-H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 4.5$ , 5.9 (je q, je 3 C,  $Si(CH_3)_3$ ), 16.3 (q, 1 C,  $BOCH_2CH_3$ ), 17.9, 19.3 (je q, je 2 C,  $CH_3$ ), 19.7, 22.0 (q, je 4 C,  $CH_3$ ), 62.1 (t, 1 C,  $BOCH_2CH_3$ ), 69.4 (s, 1 C,  $Si_2C$ ), 71.3 (d,  $^1J_{C-H} = 100.4$  Hz, 1 C,  $B_3C$ ), 130.2 (d, 1 C, *p*-C), 130.5 (d, 2 C, *p*-C), 132.8, 133.2 (je s, je 4 C, *o*- und *p*-C), 132.6, 133.4 (je s, je 2 C, *o*- und *p*-C), 143.6 (br., s, 1 C, *i*-C), 144.2 (br., s, 2 C, *i*-C);  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 51$  (1 B,  $CBO$ ,  $\nu_{1/2} = 1700$  Hz), 77 (2 B,  $BC_2$ ,  $\nu_{1/2} = 2213$  Hz)

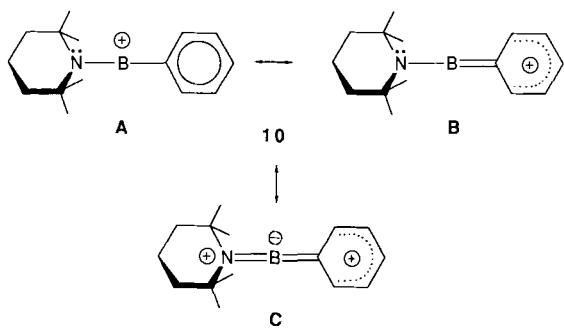
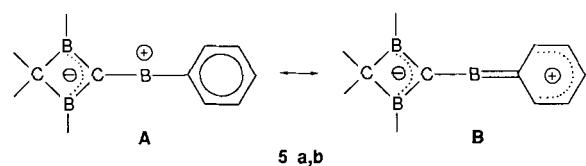
schirmungen der *ortho*- und *para*-C-Atome um  $\Delta\delta = 9-14$ .

Die Elektronenlücke am Bor in der Ebene des Arylringes wird bei **10** durch Delokalisierung des Elektronenpaares am Stickstoff aufgefüllt (Grenzformel C), wobei normale Allen-

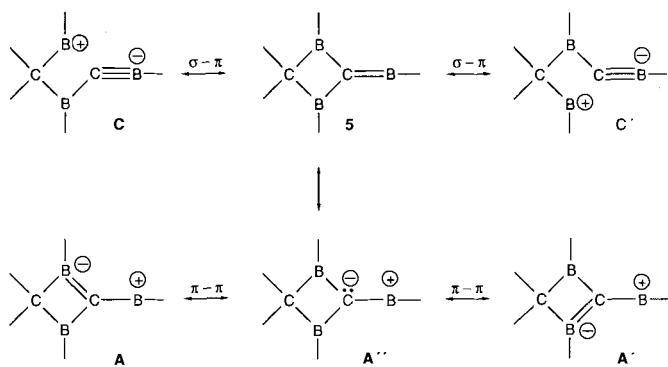
Tabelle 2. Experimentelle (**5b**, vgl. Abb. 1a) und berechnete (6-31 G\*) (**5c**) C-B-Abstände [pm] in Borandiyl-1,3-diboretanen.

	<b>5b</b> (exp.)	<b>5c</b> (ber.)
C2-B5	137.4(8)	137.3
C2-B1	155.7(8)	155.9
C2-B3	156.6(8)	155.9
C4-B1	160.3(8)	159.9
C4-B3	159.8(8)	159.9

Geometrie mit *orthogonalen*  $\pi$ -Systemen und Substituentenebenen resultiert. **5b** hat dagegen ein *planares*<sup>[14]</sup> Heteroallen-Gerüst (anti-van't-Hoff-Geometrie<sup>[15]</sup>). In **5** wird die



Elektronenlücke an B5 in der Ebene des Arylrings durch Hyperkonjugation<sup>[16]</sup> mit den C2-B- $\sigma$ -Bindungen des Vierrings entsprechend den Grenzformeln **5C, C'** stabilisiert.



Die Populationsanalyse von **5c** ergibt eine  $\pi$ -Ladung von  $-0.194$  im „leeren“ p-Orbital an B5 in der  $B_2CB$ -Ebene. Ein Vergleich der Grenzformeln **5C, C'** ( $\sigma$ - $\pi$ -Delokalisierung) und **5A, A'** ( $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung) zeigt, daß beide Effekte sich hinsichtlich Bindungsverstärkung bzw. -schwächung kompensieren, wenn sie vergleichbar stark sind. Auch die formalen Ladungen, die durch die gegenläufigen Delokalisierungen entstehen, heben sich dann auf.

Die trotz ähnlicher  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung in **5** und **7**<sup>[17]</sup> signifikant längeren C2-B1- und C2-B3-Bindungen in **5b** (155.7, 156.6 pm) gegenüber denen in **7b** (152.2, 150.7 pm) zeigen eindeutig C-B-Hyperkonjugation entsprechend **5C, C'** an.

Eingegangen am 16. Januar,  
veränderte Fassung am 9. März 1989 [Z 3122/3123]

- [1] P. Jutzi, *Angew. Chem.* **87** (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 232.
- [2] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877; b) P. H. M. Budzelar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *ibid.* **96** (1984) 809 bzw. **23** (1984) 825; c) G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521.
- [3] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 416; b) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659; c) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* **120** (1987) 1069.

- [4] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 960.
- [5] Ein von uns synthetisiertes Methylenboran des Typs **3** bildet mit 4-*tert*-Butylpyridin kein Addukt: G. Schmidt-Lukasch, A. Berndt, unveröffentlicht.
- [6] C. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **B43** (1988) 275.
- [7] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 961.
- [8] Röntgenstrukturanalyse: **5b**:  $C_{38}H_{57}B_3Si_2$ , Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 930.3(2)$ ,  $b = 3925.0(3)$ ,  $c = 2038.4(4)$ , 3278 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma$  auf Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf Nonius) mit  $CuK\alpha$ -Strahlung bei  $-90^\circ\text{C}$  vermessen; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 9.5\text{ cm}^{-1}$ ). Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, wobei für H-Atome gruppenweise isotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Für alle anderen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. 460 Parameter,  $R = 0.0704$ ,  $wR = 0.0558$  (Gewichte  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). **7b**:  $C_{42}H_{67}B_3Si_2O$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 2226.8(11)$ ,  $b = 913.7(2)$ ,  $c = 2040.4(8)$  pm,  $\beta = 92.59(3)^\circ$ . 4131 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma$  entsprechend **5b** vermessen, keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 9.1\text{ cm}^{-1}$ ). Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, wobei für H-Atome gruppenweise isotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Block-Diagonalmatrix-Verfahren mit dreifacher Blockung. 519 Parameter,  $R = 0.0699$ ,  $wR = 0.0644$  (Gewichte  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). Die mäßigen Zuverlässigkeitsskalen von **5b** und **7b** dürften auf die zahlreichen, stark schwingenden Methylgruppen zurückzuführen sein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53790, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Die B-C-Doppelbindung in **7b** ist mit 143 pm vergleichbar lang wie in  $(\text{Mesityl})_2B^\ominus-CH_2$  (144 pm); M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2541 mit ebenfalls trikoordiniertem Bor.
- [10] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2105, zit. Lit.
- [11] Für **8** wurden  $\pi$ -Ladungen von  $-0.18$  bzw.  $-0.22$  am C-Atom und  $+0.18$  bzw.  $+0.22$  am Boratom berechnet [12, 2c]; die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Bor (2.0) und Kohlenstoff (2.5) allein führen also zu erheblich geringerer Polarität des  $\pi$ -Bindungsteils der B-C-Doppelbindung. 3-21G-Rechnungen zeigen, daß **5c** eine stärkere Lewis-Säure ist als **8**: Die Energie der Bindung von  $H_2O$  an **5c** ist um 3 kcal mol $^{-1}$  größer als die von  $H_2O$  an **8**, und der B-O-Abstand im  $H_2O$ -Addukt von **5c** ist mit 158.7 pm deutlich kürzer als im  $H_2O$ -Addukt von **8** (162.6 pm).
- [12] B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 270.
- [13] H. Nöth, R. Staudigl, H. U. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706.
- [14] Im Kristall von **5b** liegt die Durylgruppe am dikoordinierten Boratom B5 nahezu in der Ebene B1, C2, B3 (Interplanarwinkel 12.7(4) $^\circ$ ); die 1,3-Diboretanringe sind an der B  $\cdots$  B-Achse um 23.2(6) $^\circ$  (**5b**) bzw. 21.8(5) $^\circ$  (**7b**) gefaltet.
- [15] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4843.
- [16] Auf die große Bedeutung von C-C- und C-H-Hyperkonjugation beim Diphenylbor-Kation und bei Amido(organo)bor-Kationen haben bereits Nöth et al. [13] aufmerksam gemacht. C-B-Hyperkonjugation ist wegen der geringeren Elektronegativität von Bor, speziell von Bor mit negativer  $\pi$ -Ladung, erheblich wirkungsvoller; vgl. A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **101** (1989), 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 186, zit. Lit.
- [17] Ähnliche  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung in **5** und **7** folgt aus der Ähnlichkeit der  $^{11}B$ -Verschiebungen von B1 und B3 in **5b** (61) und **6b** (58) und den nahezu übereinstimmenden  $^{13}C$ -NMR-Daten von **6b** und **7b**, die rechtfertigen, für **7b** eine ähnliche Elektronenstruktur wie für **6b** anzunehmen. Für **7b** ist  $\delta(^{11}B)$  experimentell nicht zugänglich. Versuche, die Kristallstruktur von **6b** zu ermitteln, waren bisher erfolglos.

## Thermische Spaltung und Isomerisierung von 1,3-Diboretanen zu stabilen Methylenboranen \*\*

Von Monika Pilz, Matthias Stadler, Ralf Hunold, Jürgen Allwohn, Werner Massa und Armin Berndt \*

Die Dilithiumverbindungen **1a, b**<sup>[1]</sup> reagieren mit zwei Äquivalenten Trimethylzinnchlorid oder Methyljodid zu den

- [\*] Prof. Dr. A. Berndt, M. Pilz, M. Stadler, Dr. R. Hunold, J. Allwohn, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.