

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

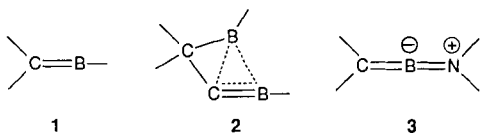
Eingegangen am 9. Januar 1989 [Z 3116]

- [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. Philippi, 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**

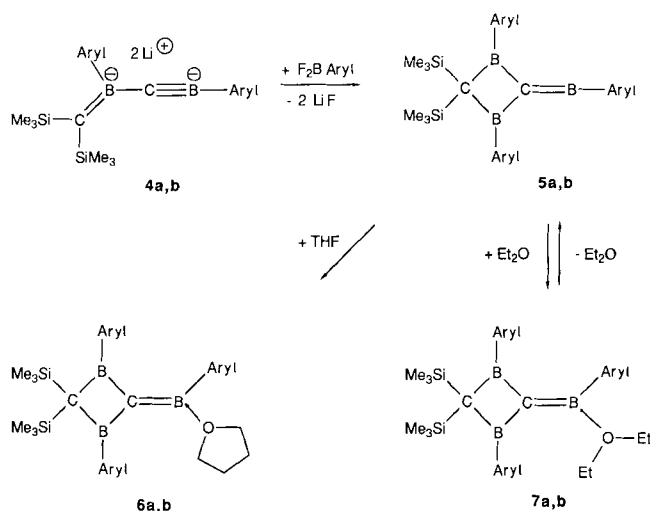
Von Ralf Hunold, Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Matthias Stadler, Werner Massa, Paul von Ragué Schleyer und Armin Berndt*

Methylenborane **1** mit leerem p-Orbital am Bor sollten starke Lewis-Säuren sein¹¹. Die beschriebenen stabilen Methylenborane des Typs **2**¹² und **3**¹³ sind nur schwach¹⁴ bzw. nicht¹⁵ Lewis-acid, denn ihre Elektronenlücke am Bor ist intramolekular durch benachbarte Elektronenpaare aufgefüllt.



Methylenborane hoher Lewis-Acidität konnten bisher nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden^{14, 61}. 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**¹⁷ bzw. **4b** mit Mesityl- bzw. Duryldifluorboran in Pentan bei Raumtemperatur.

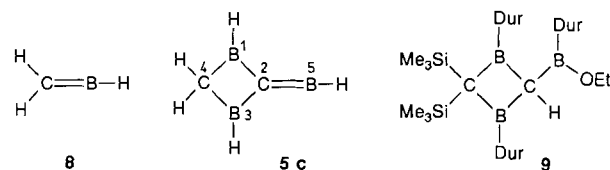


a: Aryl = 2,4,6-Me₃C₆H₃; b: Aryl = 2,3,5,6-Me₄C₆H₂

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 (CDCl₃, CD₂Cl₂) in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht mit **5a, b** und Diethylether. Bei Raumtemperatur stimmen die ¹³C-NMR-Spektren von **7a, b** praktisch mit denen von **5a, b** und Diethylether überein, bei –80 °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 Kristallstruktur¹⁸ von **5b** (Abb. 1 a) und ihr Vergleich mit der von **7b** (Abb. 1 b) sowie die ¹¹B- und ¹³C-NMR-Verschiebungen (Tabelle 1).

Die B-C-Doppelbindung in **5b** ist mit 137 pm¹⁹ kürzer als in Amino(methylen)boranen **3** (139^[3c]–142^[3b] pm) und ähnlich lang wie für das unsubstituierte Methylenboran **8** berechnet (138 pm, 6-31 G*)¹¹⁰. 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-Me₄C₆H₂

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 π -Ladung entsprechend der Grenzformel **5a, bA**. Eine Mulliken-Populationsanalyse ergibt für **5c** π -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.

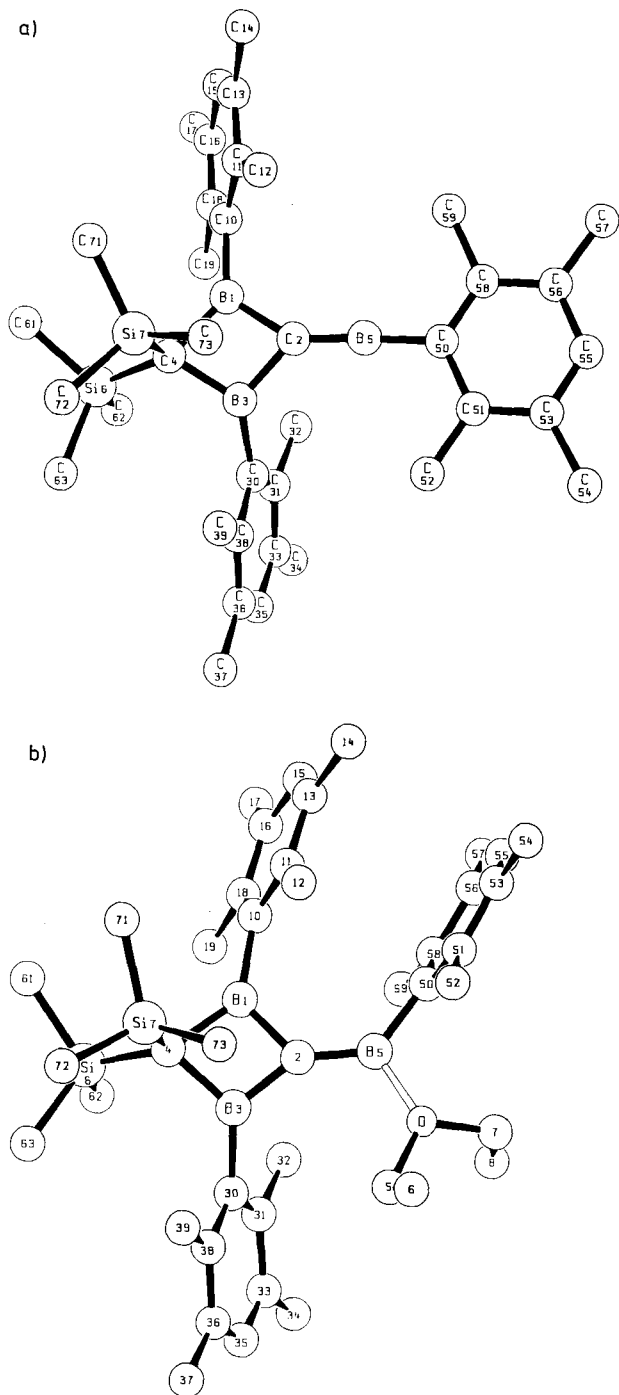


Abb. 1 Schalkezeichnungen der Molekülstrukturen von a) **5b** und b) **7b** im Kristall. Projektion auf die beste Ebene der Atome des C_2B_2 -Vierrings. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: **5b**: C2-B1 155.7(8), C2-B3 156.6(8), C2-B5 137.4(8), C4-B1 160.3(8), C4-B3 159.8(8), B5-C50 150.5(8), B1-C10 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 B5¹¹.

Die positive Ladung an B5 führt zur Delokalisierung der π -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 $\Delta\delta \approx 6-9$. Im Amido(phenyl)bor-Kation **10**^{11,3)} 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**), $[D_8]THF$ (**6a, b**), CD_2Cl_2 (**7b**).

5a: Fp = 60 °C, Ausbeute 92 %; 1H -NMR: δ = 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 °C): δ = 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: δ = 61 ($\nu_{1/2}$ = 2200 Hz), Signal von B5 vom breiten Signal von B1, B3 überdeckt; IR (Hostafon): $\tilde{\nu}$ = 1685 mit Schulter bei 1715 cm^{-1} (m, C=B)

5b: Fp = 147 °C, Ausbeute 81 %; 1H -NMR: δ = 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: δ = 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): δ = 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 cm^{-1} (m, C=B)

6a: Fp = 128 °C (Zers.), Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ; 1H -NMR: δ = 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 °C): δ = 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, *m*-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: δ = 56 ($\nu_{1/2}$ = 2200 Hz)

6b: Fp = 116 °C, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ; 1H -NMR: δ = 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 °C): δ = 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): δ = 58 ($\nu_{1/2}$ = 2380 Hz)

7a: verliert bei 40 °C Et_2O , Ausbeute 70 %; 1H -NMR: δ = 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 °C): δ = 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), 50.9 (br. s, 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 °C Et_2O , Ausbeute 70 %; 1H -NMR: δ = 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 °C): δ = 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): Fp = 149 °C, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ; 1H -NMR: δ = 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), 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: δ = 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: δ = 51 (1 B, CBO, $\nu_{1/2}$ = 1700 Hz), 77 (2 B, BC_2 , $\nu_{1/2}$ = 2213 Hz)

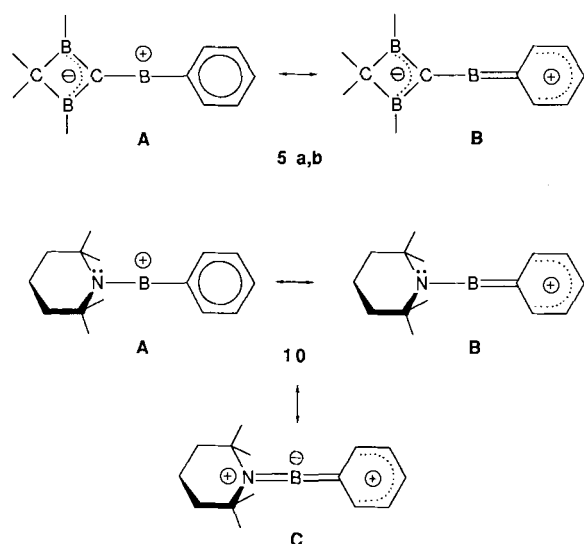
schirmungen der *ortho*- und *para*-C-Atome um $\Delta\delta$ = 9–14.

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

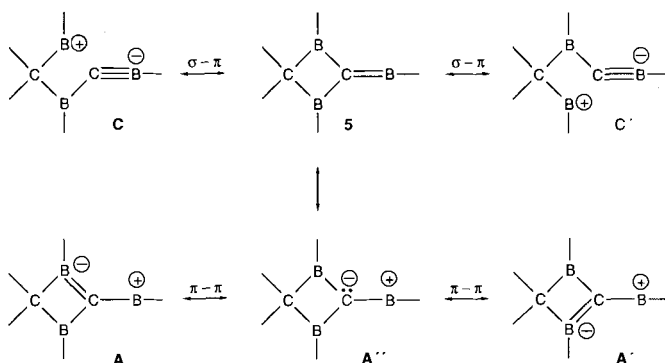
Tabelle 2. Experimentelle (**5b**, vgl. Abb. 1a) und berechnete (6-31 G*) (**5c**) C-B-Abstände [pm] in Borandiyl-1,3-diboretanen.

	5b (exp.)	5c (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* π -Systemen und Substituentenebenen resultiert. **5b** hat dagegen ein *planares*^[14] Heteroallen-Gerüst (anti-van't-Hoff-Geometrie^[15]). In **5** wird die



Elektronenlücke an B5 in der Ebene des Arylrings durch Hyperkonjugation^[16] mit den C2-B- σ -Bindungen des Vierlings entsprechend den Grenzformeln **5C**, **C'** stabilisiert.



Die Populationsanalyse von **5c** ergibt eine π -Ladung von -0.194 im „leeren“ p-Orbital an B5 in der B₂CB-Ebene. Ein Vergleich der Grenzformeln **5C**, **C'** (σ - π -Delokalisierung) und **5A**, **A'** (π - π -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 π - π -Delokalisierung in **5** und **7**^[17] 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. Budzelaar, 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. Pies, 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**: C₃₈H₅₇B₃Si₂, 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 Cu α -Strahlung bei -90°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**: C₄₂H₆₇B₃Si₂O, Raumgruppe *P2₁/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 Zuverlässigkeitsfaktoren 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-53 790, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Die B-C-Doppelbindung in **7b** ist mit 143 pm vergleichbar lang wie in (Mesityl)₂B⁺=CH₂ (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 π -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 π -Bindungsteils der B-C-Doppelbindung. 3-21G-Rechnungen zeigen, daß **5c** eine stärkere Lewis-Säure ist als **8**: Die Energie der Bindung von H₂O an **5c** ist um 3 kcal mol⁻¹ größer als die von H₂O an **8**, und der B-O-Abstand im H₂O-Addukt von **5c** ist mit 158.7 pm deutlich kürzer als im H₂O-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...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 π -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 π - π -Delokalisierung in **5** und **7** folgt aus der Ähnlichkeit der ¹³B-Verschiebungen von B1 und B3 in **5b** (61) und **6b** (58) und den nahezu übereinstimmenden ¹³C-NMR-Daten von **6b** und **7b**, die rechtfertigen, für **7b** eine ähnliche Elektronenstruktur wie für **6b** anzunehmen. Für **7b** ist $\delta(^{13}\text{B})$ 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**^[1] 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.