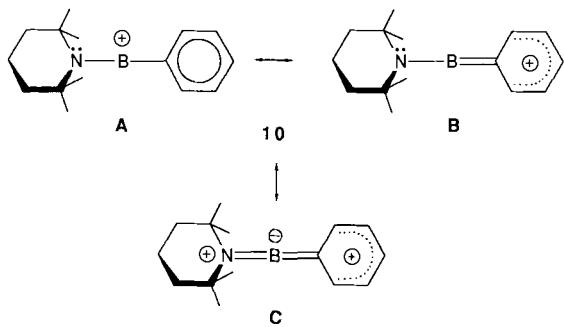
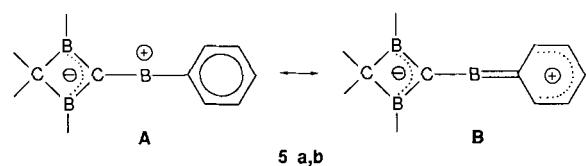
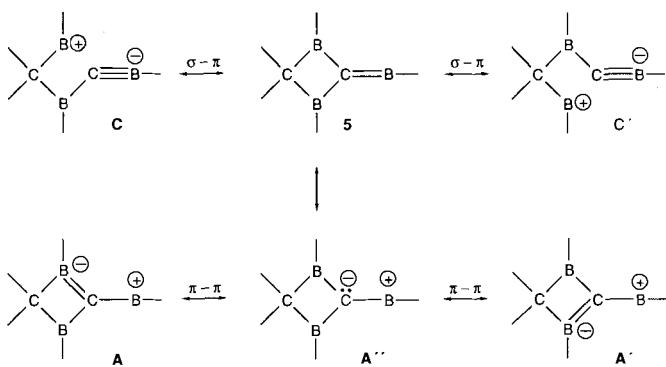


Geometrie mit *orthogonalen* π -Systemen und Substituentenebenen resultiert. **5b** hat dagegen ein *planares*^[14] Heteroallen-Gerüst (anti-van't-Hoff-Geometrie^[15]). In **5** wird die



Elektronenlücke an B5 in der Ebene des Arylrings durch Hyperkonjugation^[16] mit den C2-B- σ -Bindungen des Vierrings 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 B_2CB -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. 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°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 *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 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 $(\text{Mesityl})_2B^\oplus-CH_2$ (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 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 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)°); die 1,3-Diboretanringe sind an der B-B-Achse um 23.2(6)° (**5b**) bzw. 21.8(5)° (**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 ^{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**^[1] reagieren mit zwei Äquivalenten Trimethylzinnchlorid oder Methyljodid zu den

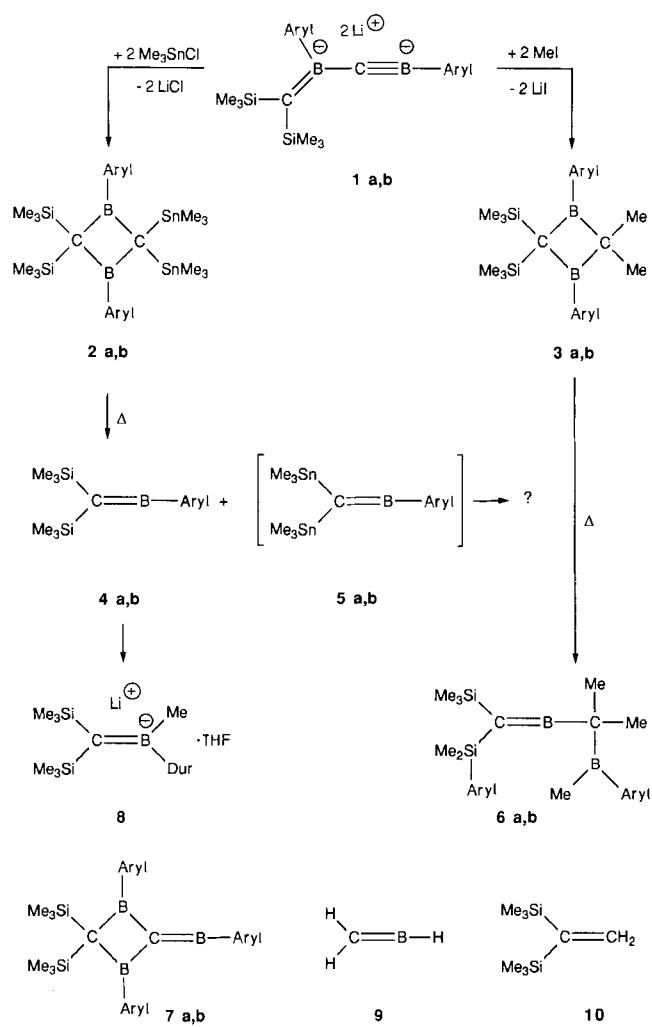
[*] Prof. Dr. A. Berndt, M. Pilz, M. Stadler, Dr. R. Hunold, J. Allwohn, Prof. Dr. W. Massa

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

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

1,3-Diboretanen **2a,b** bzw. **3a,b**. Aus **2a,b** entstehen beim Schmelzen (148 bzw. 177 °C) die leicht flüchtigen Methylenborane **4a,b**, die sich von Gemischen überwiegend schwerflüchtiger Produkte noch unbekannter Struktur durch Kondensation abtrennen lassen (Ausbeute ca. 35%). Wir nehmen an, daß die Diboretane **2a,b** unter Cycloreversion^[2] in **4a,b** und **5a,b** übergehen und letztere zu Folgeprodukten weiterreagieren. Die 1,3-Diboretane **3a,b** wandeln sich beim Schmelzen (157 bzw. 152 °C) einheitlich in die Methylenborane **6a,b** um. Hierbei öffnet sich der Vierring an einer Bindung zum silylsubstituierten C-Atom, eine Methylgruppe wandert von Silicium zu Bor und eine Arylgruppe vom anderen B- zum Si-Atom.

4a,b addieren im Gegensatz zu **7a,b**^[11] weder Diethylether noch THF, bilden aber wie **7a,b** mit 4-*tert*-Butylpyridin tiefrote Addukte^[3]. Bei der Umsetzung von **4b** mit Methylolithium entsteht das Duryl(methyl)methylenborat **8**.



Die ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren (Tabelle 1) sind in Einklang mit den Strukturen von **2–4**, **6** und **8**; die Struktur von **6b** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse^[4] bewiesen (Abb. 1).

Der Winkel C1-B1-C2 beträgt 177°, die Summe der Bindungswinkel an C1 360°; B1 ist also praktisch linear, C1 trigonal-planar koordiniert. Die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung in **6b** ist mit 136 pm geringfügig kürzer als im Borandiyl-1,3-diboretan **7b** gefunden (137 pm)^[11] und für

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2–4** sowie **6** und **8**. Spektren in CDCl₃, **8** in [D₆]THF.

2a: Blaßgelbe Kristalle, Fp = 148 °C (Zers.), Ausbeute 93%; ¹H-NMR: δ = 0.04, 0.06 (je s, je 18 H, Si(CH₃)₃ und Sn(CH₃)₃), 2.26 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.46 (s, 12 H, *o*-CH₃), 6.76 (s, 4 H, *m*-H); ¹³C-NMR: δ = -0.4 (6 C, Sn(CH₃)₃), 6.7 (6 C, Si(CH₃)₃), 21.2 (2 C, *p*-CH₃), 25.6 (4 C, *o*-CH₃), 46.6, 49.0 (je br., je 1 C, CB₂), 129.0 (4 C, *m*-C), 138.3 (2 C, *p*-C), 138.9 (4 C, *o*-C), 142.2 (br., 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR: δ = 82 ($\nu_{1/2}$ = 1400 Hz)

2b: Farblose Kristalle, Fp = 177 °C (Zers.), Ausbeute 98%; ¹H-NMR: δ = 0.00, 0.55 (je s, je 18 H, Si(CH₃)₃ und Sn(CH₃)₃), 2.18, 2.37 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH₃), 6.92 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR: δ = -0.5 (q, 6 C, Sn(CH₃)₃), 6.3 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 20.0, 23.3 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃), 47.5, 49.9 (je br. s, je 1 C, CB₂), 131.7 (d, 2 C, *p*-C), 133.6, 134.4 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C), 145.5 (br. s, 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR: δ = 81 ($\nu_{1/2}$ = 1445 Hz)

3a: Hellgelbe Kristalle, Fp = 157 °C (Zers.), Ausbeute 89%; ¹H-NMR: δ = 0.19 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.33 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 2.28 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.37 (s, 12 H, *o*-CH₃), 6.80 (s, 4 H, *m*-H); ¹³C-NMR: δ = 6.5 (6 C, Si(CH₃)₃), 21.0 (2 C, *p*-CH₃), 24.5 (4 C, *o*-CH₃), 25.9 (2 C, C(CH₃)₂), 53.4, 64.1 (je br. s, je 1 C, CB₂), 128.0 (4 C, *m*-C), 137.9 (2 C, *p*-C), 138.7 (br. s, 2 C, *i*-C), 139.7 (4 C, *o*-C); ¹¹B-NMR: δ = 76 ($\nu_{1/2}$ = 1000 Hz)

3b: Farblose Kristalle, Fp = 152 °C (Zers.), Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ; ¹H-NMR: δ = 0.31 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.47 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 2.33, 2.38 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH₃), 7.09 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR: δ = 6.6 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.8, 21.9 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃), 25.8 (q, 2 C, C(CH₃)₂), 52.1, 64.4 (je br. s, je 1 C, CB₂), 131.7 (d, 2 C, *p*-C), 133.3, 135.0 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C), 142.7 (br. s, 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR: δ = 77 ($\nu_{1/2}$ = 1360 Hz)

4a: Hellgelbe Flüssigkeit, Kp = 60 °C/5 × 10⁻³ Torr, Ausbeute 35%; ¹H-NMR: δ = 0.40 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 2.61 (s, 3 H, *p*-CH₃), 2.83 (s, 6 H, *o*-CH₃), 7.11 (s, 2 H, *m*-H); ¹³C-NMR: δ = 4.0 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 21.8 (q, 1 C, *p*-CH₃), 23.3 (q, 2 C, *o*-CH₃), 61.5 (br. s, 1 C, Si₂CB), 123.7 (br. s, 1 C, *i*-C), 127.6 (d, 2 C, *m*-C), 144.3 (s, 1 C, *p*-C), 148.8 (s, 2 C, *o*-C); ¹¹B-NMR: δ = 63 ($\nu_{1/2}$ = 1020 Hz); IR (Film): $\bar{\nu}$ (C = ¹¹B, C = ¹⁰B) = 1639, 1681 cm⁻¹

4b: Hellgelbe Flüssigkeit, Kp = 76 °C/5 × 10⁻⁴ Torr, Ausbeute 42%; ¹H-NMR: δ = 0.33 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 2.35, 2.75 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 7.26 (s, 1 H, *p*-H); ¹³C-NMR: δ = 4.0 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.6, 20.8 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 60.9 (br. s, 1 C, Si₂CB), 127.5 (br. s, 1 C, *i*-C), 133.7, 144.2 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 137.0 (d, 1 C, *p*-C); ¹¹B-NMR: δ = 63 ($\nu_{1/2}$ = 1274 Hz); IR (Film): $\bar{\nu}$ (C = ¹¹B, C = ¹⁰B) = 1638, 1680 cm⁻¹

6a: Blaßgelbes Öl, Ausbeute: NMR-spektroskopisch ca. 95%, ¹H-NMR: δ = 0.23 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.69 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.17 (s, 3 H, B-CH₃), 1.22 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 2.39, 2.41 (je s, je 3 H, *p*-CH₃), 2.27, 2.72 (je s, je 6 H, *o*-CH₃), 6.92, 6.93 (je s, je 2 H, *m*-H); ¹³C-NMR: δ = 4.1 (q, 3 C, Si(CH₃)₃), 8.6 (q, 2 C, Si(CH₃)₂), 14.4 (br. q, 1 C, B-CH₃), 20.9 (q, 1 C, *p*-CH₃), 21.0 (q, 3 C, 2 CH₃ und *p*-CH₃), 22.5, 25.1 (je q, je 2 C, CH₃), 29.1 (br. s, 1 C, C(CH₃)₂), 55.4 (br. s, 1 C, Si₂CB), 127.3, 129.3 (je d, je 2 C, *m*-C), 134.3 (s, 2 C, *o*-C), 135.4 (s, 1 C, *i*-C von Si-Mes), 136.5, 138.2 (je s, je 1 C, *p*-C), 143.8 (br. s, 1 C, *i*-C von B-Mes), 144.1 (s, 2 C, *o*-C); ¹¹B-NMR (Toluol, 90 °C): δ = 87, 69 ($\nu_{1/2}$ = 500 und 550 Hz)

6b: Farblose Kristalle, Fp = 69 °C, Ausbeute: NMR-spektroskopisch quantitativ; ¹H-NMR: δ = 0.15 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.58 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.99 (s, 3 H, B-CH₃), 1.05 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 2.02, 2.21, 2.23, 2.49 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 6.89, 6.98 (je s, je 1 H, *p*-H); ¹³C-NMR: δ = 4.2 (q, 3 C, Si(CH₃)₃), 9.1 (q, 2 C, Si(CH₃)₂), 14.2 (br. q, 1 C, B-CH₃), 19.1, 20.1, 20.6, 21.5 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 21.1 (q, 2 C, C(CH₃)₂), 28.9 (br. s, 1 C, C(CH₃)₂), 55.4 (br. s, 1 C, Si₂CB), 130.3, 132.6 (je d, je 1 C, *p*-C), 129.9, 133.4, 136.7, 140.1 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 140.2 (s, 1 C, *i*-C von Si-Dur), 147.2 (br. s, 1 C, *i*-C von B-Dur); ¹¹B-NMR (Toluol, 90 °C): δ = 86, 69 ($\nu_{1/2}$ = 600 und 700 Hz)

8: ¹H-NMR: δ = -0.52, 0.00 (je s, je 9 H, Si(CH₃)₃), 0.31 (s, 3 H, B-CH₃), 1.74 (t, 4 H, CH₂ von THF), 2.00, 2.14 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 3.59 (t, 4 H, OCH₂ von THF), 6.32 (s, 1 H, *p*-H); ¹³C-NMR (-40 °C): δ = 6.5, 7.6 (je q, je 3 C, Si(CH₃)₃), 13.7 (br. q, 1 C, B-CH₃), 20.1, 20.8 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 26.3 (t, 2 C, CH₂ von THF), 65.3 (br. s, 1 C, Si₂CB), 68.3 (t, 2 C, OCH₂ von THF), 126.3 (d, 1 C, *p*-C), 130.3, 132.8 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 163.3 (br. s, 1 C, *i*-C); ¹¹B-NMR: δ = 49 ($\nu_{1/2}$ = 510 Hz)

das unsubstituierte Methylenboran **9** berechnet (138 pm, 6-31G*)^[15].

Die Ähnlichkeit von **4a,b** und **6a,b**^[6] gibt sich in den chemischen Verschiebungen der Atome der B-C-Doppelbindungen (siehe auch Tabelle 1) zu erkennen:

	4a	4b	6a	6b
δ (¹³ C)	61.5	60.9	55.4	55.4
δ (¹¹ B)	63	63	69	69

Die C-Atome der B-C-Doppelbindungen sind für trikoordinierte C-Atome sehr stark – gegenüber dem an zwei Trime-

thiylsilylgruppen gebundenen C-Atom in **10** ($\delta(^{13}\text{C}) = 153.5$)^[7] um $\Delta\delta = 93-98$ – abgeschirmt. Aus ihren chemischen Verschiebungen lassen sich mit der modifizierten Spieke-Schneider-Beziehung^[8] für diese C-Atome π -Ladungen

dung in **4** und **6** lässt sich zwanglos durch die Silylsubstituenten erklären. Sie können negative Ladung in α -Stellung^[11] und Elektronenlücken in β -Stellung (β -Si-Effekt)^[12] – üblicherweise von Carbenium-Ionen, hier an einem positivierten B-Atom – durch C-Si-Hyperkonjugation^[13] stabilisieren (Grenzformeln **C**, **C'**).

Die C-Si-Hyperkonjugation sehen wir als Hauptursache dafür an, daß die B-C-Doppelbindung in **6b** trotz schwacher π -Bindung (Grenzformel **A**) sehr kurz^[15] ist. Die elektronische Stabilisierung der B-C-Doppelbindung durch die Silylgruppen dürfte auch zur leichten Bildung von **4** und **6** beitragen. Für die kinetische Stabilität dieser Methylenborane spielt zusätzlich der Raumbedarf der Silylsubstituenten eine entscheidende Rolle.

Eingegangen am 27. Januar,
veränderte Fassung am 16. März 1989 [Z 3144]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 114958-96-2; **1b**, 120637-66-3; **2a**, 120638-15-5; **2b**, 120638-19-9; **3a**, 120638-16-6; **3b**, 120638-20-2; **4a**, 120638-17-7; **4b**, 120638-21-3; **6a**, 120638-18-8; **6b**, 120638-22-4; **8**, 120638-23-5; Me_3SnCl , 1066-45-1.

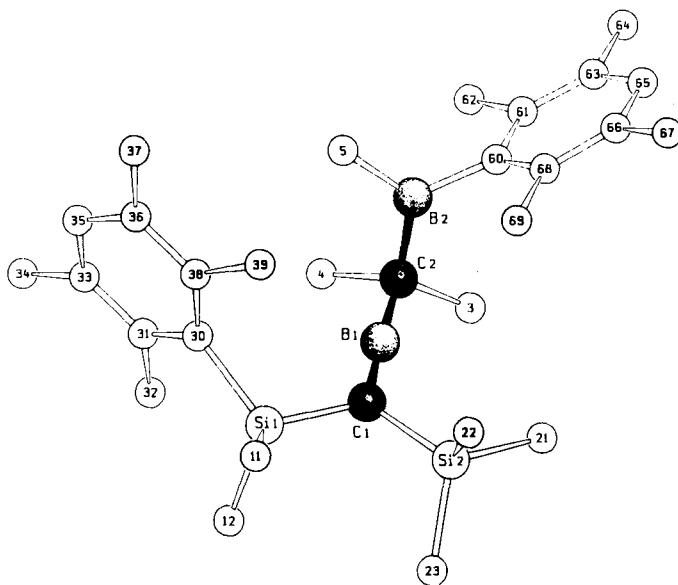
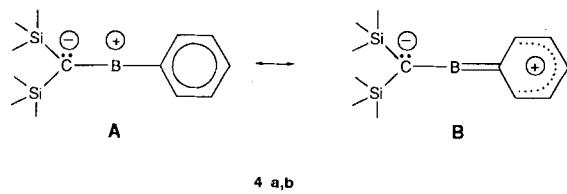


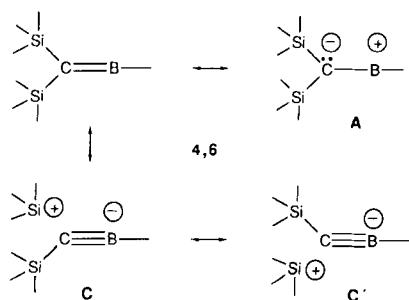
Abb. 1. Schakalzeichnung der Molekülstruktur von **6b** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: C1-B1 136.3(9), C2-B1 156(1), C2-B2 158.7(8), Si1-C1 182.8(6), Si2-C1 187.6(6), Si1-C30 189.6(6), B2-C60 157.7(9), B2-C5 155(1); C1-B1-C2 176.6(7), B1-C2-B2 106.8(5), Si1-C1-Si2 122.0(3), Si1-C1-B1 120.1(5), Si2-C1-B1 117.9(5), C2-B2-C60 121.6(6), B1-C2-B2-C60 110.2(7), C31-C30-Si1-C1 106.3(5), C61-C60-B2-C2 84.6(7), B1-C1-Si1-C30 – 22.5(5).

von ca. –0.5 abschätzen. Für das B-Atom folgt daraus eine entsprechende positive π -Ladung (Grenzformel **A**), die in **4a, b** zu signifikanter Delokalisierung der π -Elektronen der Arylringe (Grenzformel **B**) führt. Dies zeigt die ähnliche Entschirmung ihrer *ortho*- und *para*-C-Atome wie in **7a, b**^[1].



4 a,b

Die Polarität der B–C- π -Bindung, die auf unterschiedlicher Elektronegativität von Bor (2.0) und Kohlenstoff (2.5) beruht, ist erheblich geringer: Für **9** wurden π -Ladungen von ca. –0.2 am C-Atom und ca. +0.2 am B-Atom berechnet^[9, 10]. Die wesentlich stärkere Polarität der B–C- π -Bin-



- [1] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **101** (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989), Nr. 6.
- [2] Bisher gibt es Hinweise auf den umgekehrten Reaktionsweg, d. h. die [2 + 2]-Cycloaddition von Methylenboranen zu 1,3-Diboretanen: B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659.
- [3] Farbnachweis für Methylenborane vgl. H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 960. Der Farbtest versagt, offensichtlich aus sterischen Gründen, bei **6a, b**.
- [4] **3b**: Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_3\text{H}_5\text{B}_2\text{Si}_2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 981.3(9)$, $b = 1313.8(9)$, $c = 1357.4(10)$ pm; $\alpha = 64.17(8)$, $\beta = 85.53(5)$, $\gamma = 81.16(6)$ $^{\circ}$; 2994 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ auf Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung bei -80°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 10.5 \text{ cm}^{-1}$). H-Atome wurden mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Methylengruppen an Si wurden dabei als starre Gruppen angenommen. Für alle anderen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. 446 Parameter, $R = 0.067$, $wR = 0.058$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 833, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [5] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2105, zit. Lit.
- [6] In den Methylenboranen **4, 6** und **7** sind die C-Atome, die an das dikoordinierte B-Atom gebunden sind, gegenüber vergleichbaren C-Atomen an trikordinierten B-Atomen um $\Delta\delta \approx 20$ abgeschirmt. Ähnliche Abschirmungen werden für C-Atome an dikoordinierten C-Atomen von Alkinen beobachtet. Auf die entsprechende Abschirmung in einem Amido(methyl)bor-Kation und in Benzoyl- und Thiobenzoyl-Kationen hat Nöth aufmerksam gemacht: H. Nöth, R. Staudigl, H. W. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706.
- [7] G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448** (1979) 55.
- [8] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 345, zit. Lit.
- [9] 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.
- [10] G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521.
- [11] Zum Ausmaß der Stabilisierung von Carbanionen durch α -Silyl-Substituenten: D. M. Wetzel, J. I. Braumen, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8333; zur Ursache: P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondon, *ibid.* **106** (1984) 6467.
- [12] Zur Stabilisierung von mit Methylenboranen isoelektronischen Vinyl-Kationen durch β -Silyl-Substituenten: S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1496.
- [13] Die geometrischen Voraussetzungen für C-Si-Hyperkonjugation^[14] sind in Bis(silyl)methylenboranen wie **4** und **6** optimal, da ein leeres p-Orbital am Bor in der Ebene der C–Si- σ -Bindungen liegt und zusätzlich wegen der partiellen π -Bindung zwischen Bor und Kohlenstoff einen kurzen Abstand zu ihnen hat (optimale Überlappung). Energetisch wird die σ - π -Wechselwirkung durch die Positivierung des Boratoms, d. h. die Erhöhung seiner Elektronegativität (Absenkung des LUMOs) begünstigt.
- [14] Vgl. z. B.: I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 96–97.
- [15] Zu Bindungsverkürzung durch Hyperkonjugation siehe auch A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **101** (1989) 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 186, zit. Lit.