

Klassische und nichtklassische Methylenborane

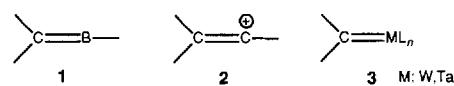
Von Armin Berndt*

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

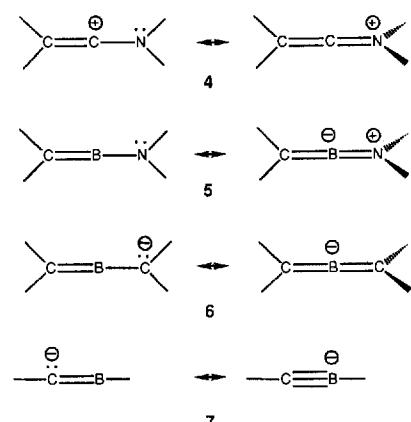
Methylenborane sind beständige Verbindungen, wenn ihre reaktive C-B-Doppelbindung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten abgeschirmt und der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom durch Delokalisierung benachbarter Elektronenpaare herabgesetzt wird. In den klassischen Amino(methylen)boranen von Nöth und Paetzold ist der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom durch π - π -Delokalisierung eines formal nichtbindenden Elektronenpaares am benachbarten Stickstoffatom, d. h. durch Bildung einer klassischen Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen(2c-2e)-Bindung behoben. In nichtklassischen Methylenboranen, die im Mittelpunkt dieses Übersichtsartikels stehen, bildet das Elektronenmangelzentrum, das dikoordinierte Boratom, mit benachbarten σ -Bindungen Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-(3c-2e)-Bindungen. Diese Methylenborane ähneln in ihren strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften Carbenium-Ionen mit starker σ - π -Delokalisierung (Hyperkonjugation, Verbrückung) und Übergangsmetallkomplexen mit starken agostischen Wechselwirkungen.

1. Einleitung

Methylenborane **1**^[1-4] sind Verbindungen, die eine C-B-Doppelbindung mit einem (in der klassischen Form) dikoordinierten Boratom enthalten; sie sind isoelektronisch mit Vinylkationen **2**^[5] und elektronisch eng verwandt mit Carbenkomplexen des Typs **3** ($M = W, Ta$ ^[6, 7]). Die dikoordinierten Atome von **1** und **2** und die Metallatome von **3** sind starke Elektronenmangelzentren, die die Eigenschaften dieser Verbindungen maßgeblich bestimmen.



In klassischen Methylenboranen wird der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom – wie in Amino-substituierten Vinylkationen (Ketiminium-Ionen) **4**^[8] – durch π - π -Delokalisierung formal nichtbindender Elektronenpaare an benachbarten Stickstoffatomen stark herabgesetzt (Schema 1).

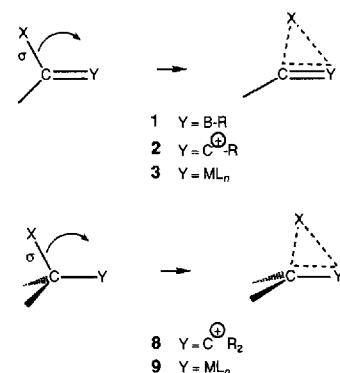


Schema 1. π - π -Delokalisierung in klassischen Methylenboranen und verwandten Verbindungen.

[*] Prof. Dr. A. Berndt
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5547

Typische Beispiele sind die Amino(methylen)borane **5** von Nöth^[2] und Paetzold^[3a-c]. Die analog durch π -Delokalisierung formal nichtbindender Elektronenpaare an den Kohlenstoffatomen neben dem dikoordinierten Boratom stabilisierten 2-Borataallene **6**^[9] und Borataalkine **7**^[10] werden hier als Spezialfälle klassischer Methylenborane angesehen.

In Verbindungen des Typs **1** und **2** und in Carbokationen **8**^[11], in denen der Elektronenmangel am di- bzw. trikoordinierten Atom nicht oder nur schwach (siehe Abschnitt 3.2.2) durch π - π -Delokalisierung herabgesetzt ist, sowie in den Übergangsmetallkomplexen **3** und anderen des Typs **9**^[7, 12], die Metallzentren mit 16 oder weniger Valenzelektronen enthalten, bilden die Elektronenmangelzentren mit Elektronen der benachbarten σ -Bindungen C-X nichtklassische 3c-2e-Bindungen (Schema 2).

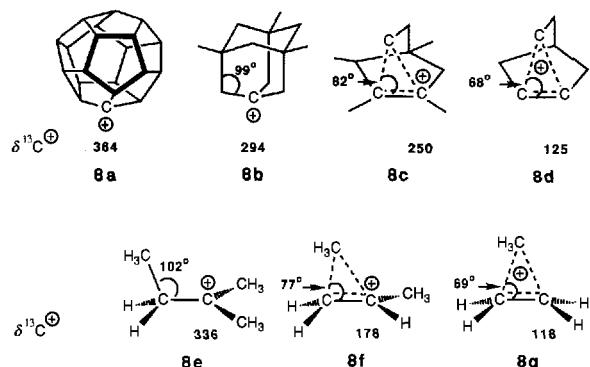


Schema 2. Nichtklassische 3c-2e-Bindungen durch Wechselwirkung von Elektronenmangelzentren mit benachbarten σ -Elektronen: der α -agostische Typ.

Ist das Elektronenmangelzentrum ein Metall, nennt man diese Wechselwirkungen α -agostische Effekte^[7], ist es ein positiv geladenes Kohlenstoffatom, verwendet man dagegen die Bezeichnung C-X-Hyperkonjugation, bei starker Ausprägung des Effekts nichtklassische Verbrückung, als Oberbegriff auch σ - π -Delokalisierung^[11].

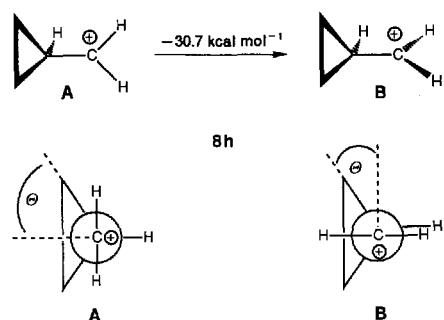
Je nachdem, wie stark die Bindungselektronen der C-X-Bindung sich in Richtung Elektronenmangelzentrum verschieben – der Kern X muß aus elektrostatischen Gründen folgen –, ergibt sich ein Kontinuum^[13] unterschiedlich stark

ausgeprägter 3c-2e-Bindungen. So sind Carbokationen ohne nennenswerte Hyperkonjugation (**8a**^[14]), mit starker C-C-Hyperkonjugation (**8b**^[15], **8e**^[16]), mit unsymmetrischer Verbrückung (**8c**^[17], **8f**^[18]) und mit symmetrischer Verbrückung (**8d**^[19], **8g**^[16]) bekannt.



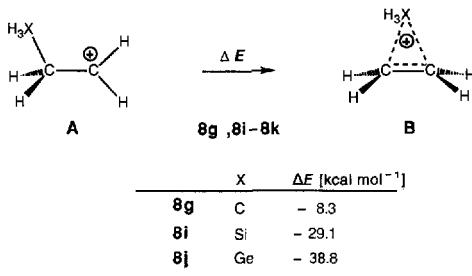
Winkelverzerrungen und NMR-Abschirmung der Elektronenmangelzentren sind die auffälligsten Konsequenzen starker nichtklassischer Wechselwirkungen^[1d, f, 16, 18].

8a–g demonstrieren den Einfluß von Geometrie, Ringspannung und Elektronenmangel auf das Ausmaß von C-C-Hyperkonjugation. Sehr starke C-C-Hyperkonjugation tritt mit gespannten σ -Bindungen von Dreiringen ein, wie das Beispiel **8h** zeigt.^[20, 21]



Diese Verbindung verdeutlicht zugleich den Einfluß des Diederwinkels θ zwischen σ - und p-Orbital auf die Stärke der σ - π -Wechselwirkung. Die bisektierte Form **8hB** mit dem kleinen Diederwinkel ist um $30.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[21a] energieärmer als die senkrechte Form **8hA** mit großem θ .

Die herausragende Bedeutung der Elektronegativität des Atoms X tritt in den Energieunterschieden der Konformations der Carbokationen **8g** und **8i–8k** mit (**B**, $\theta = 0^\circ$) und ohne (**A**, $\theta = 90^\circ$) C-X-Hyperkonjugation zutage^[22]. Die berechneten Stabilisierungsenergien wurden experimentell für Kationen mit „ β -Si-Effekt“, d. h. solche des Typs **8i**, eindrucksvoll bestätigt^[23].



Qualitativ lässt sich die Stärke nichtklassischer Wechselwirkungen mit dem HOMO/LUMO-Konzept^[24] erfassen: Starker Elektronenmangel (**8g** > **8f** > **8e**, **8d** > **8c**) begünstigt den Effekt durch ein tiefliegendes LUMO, Ringspannung (**8h**, **8c** > **8b**) durch ein hochliegendes HOMO. Die Überlappung zwischen C-X- σ -Bindung und Elektronenmangelzentrum wird durch einen kleinen Diederwinkel θ und elektropositive Atome X sowie einen kurzen Abstand zwischen σ - und p-Orbital gefördert.

Besonders starke Effekte sind daher in Verbindungen zu erwarten, in denen X ein elektropositives Atom und die C-X-Bindung Teil eines Dreirings sind, der über eine kurze Doppelbindung an das Elektronenmangelzentrum gebunden ist, womit $\theta = 0^\circ$ realisiert ist. Diese Bedingungen sind im Boriranylideneboran **10u*** optimal erfüllt, dessen nichtklassisch verbrückte Struktur **10u** auf der Basis von ab-initio-Rechnungen vorhergesagt wurde^[25, 26].

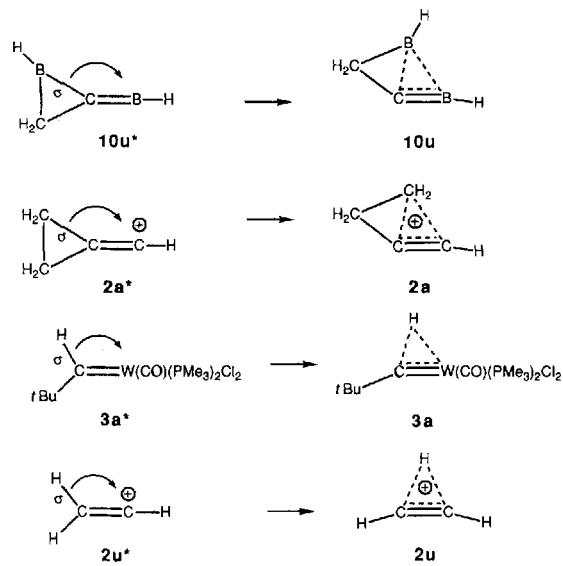
Das Boriranylideneboran **10a** (Abschnitte 2 und 3) mit sterisch anspruchsvollen Substituenten anstelle der H-Atome in **10u** war das erste experimentell zugängliche Methylenboran^[1a]. Ähnlich starke Winkelverzerrungen wie in **10u** wurden für das eng verwandte Vinylkation **2a** berechnet^[27, 28] und bei Carbenkomplexen wie **3a** beobachtet^[6, 7], das dem

[*] Der Buchstabe u wird für die Stammverbindung einer Verbindungsklasse verwendet; mit einem Stern werden die (nichtexistierenden, aber vertrauten) klassischen Formen nichtklassischer Verbindungen gekennzeichnet.



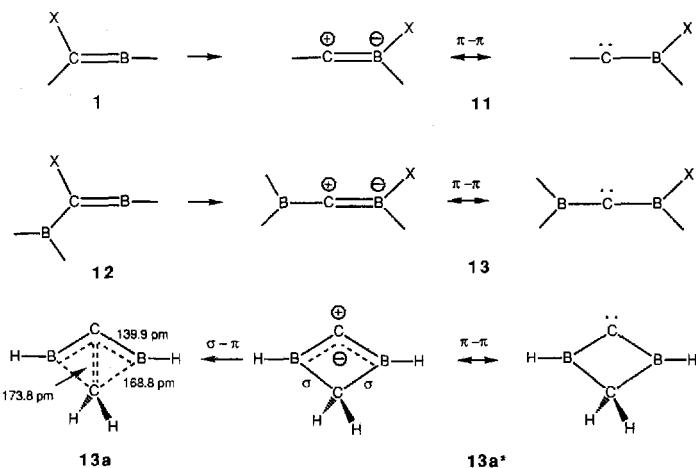
Armin Berndt, geboren 1936 in Duisburg, studierte Chemie an den Universitäten Marburg und München und wurde 1965 mit einer Arbeit über Phenoxy-Radikale bei Karl Dimroth promoviert. Er habilitierte sich 1970 mit einer Studie über sterisch gehinderte Nitroverbindungen und ist seit 1972 Professor für Organische Chemie. Im Zentrum seiner Forschung stehen Synthesen von Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten und die Untersuchung der Wechselwirkung von Elektronenmangelzentren mit benachbarten σ -Bindungen, die sich in ungewöhnlichen Strukturen und spektroskopischen Eigenschaften zu erkennen geben.

H-verbrückten Vinylkation **2u**^[29] ähnelt. Carbokationen mit elektropositiven Atomen X (Si und Sn) in β -Stellung zum Elektronenmangelzentrum sind zwar durch C-Si-Hyperkonjugation^[22, 23, 30] bzw. C-Sn-Hyperkonjugation^[22, 31] thermodynamisch stark stabilisiert (siehe oben), kinetisch aber außerordentlich labil. NMR-Spektren solcher Kationen konnten erst in jüngster Zeit aufgenommen werden^[32], Kristallstrukturen sind bis heute nicht bekannt.



Mit Methylenboranen ohne starke π -Donoren am dikoordinierten Boratom ist es möglich, C-Si-^[1c], C-Sn-^[1d, e] sowie C-B-Hyperkonjugation und deren Beeinflussung durch Substituenten^[1i] NMR-spektroskopisch und mit Röntgenbeugung zu untersuchen (Abschnitt 3) und so eine Informationslücke im Bereich starker σ - π -Delokalisierung zu schließen.

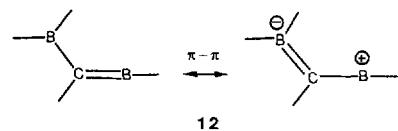
Bei extrem starker nichtklassischer Wechselwirkung des α -agostischen Typs wird das Atom X der C-X- σ -Bindung auf das Elektronenmangelzentrum übertragen. Aus Methylenboranen entstehen dabei Borylcarbene **11**^[33], die isoelektronisch mit Methylenboranen und Vinylkationen sind, und aus (Borylmethylen)boranen **12** entstehen Diborylcarbene **13**.



In diesen Carbenen wird der Elektronenmangel am dikoordinierten C-Atom durch π - π -Delokalisierung seines for-

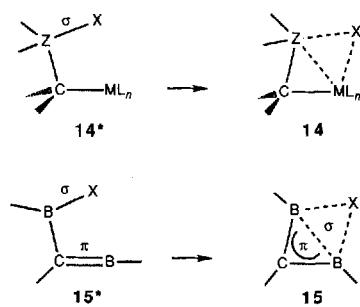
mal nichtbindenden Elektronenpaars hin zum Borylsubstituenten erhöht, so daß nichtklassische Wechselwirkungen mit σ -Bindungen wie B-X eine erhebliche Rolle spielen, wie die Geometrie von **13a**^[25b] zeigt. Diborylcarbene des Typs **13** sind Zwischenprodukte der leichten Topomerisierungen von **10a-d** (siehe Abschnitt 4.1.2) und einiger Additionsreaktionen von **10a**^[1k-1o]; zahlreiche Umlagerungen von (Borylmethylen)boranen **12** (Abschnitt 2) lassen sich – zumindest formal – über Diborylcarbene **13** als Zwischenstufen erklären.

Ähnlich wie die formal nichtbindenden Elektronenpaare der Carbone **11** und **13** werden die π -Elektronen der C-B-Doppelbindung in (Borylmethylen)boranen **12** zum Borylsubstituenten hin delokalisiert. Dadurch wird der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom von (Borylmethylen)boranen erhöht und seine nichtklassische Wechselwirkung mit benachbarten σ -Elektronen verstärkt (Schema 3) (siehe Abschnitt 3.3.1.5).



Schema 3. π - π -Delokalisierung in (Borylmethylen)boranen.

Beim α -agostischen Effekt und bei C-X-Hyperkonjugation nehmen die C-X- σ -Elektronen relativ zum Elektronenmangelzentrum ähnliche Positionen ein wie die formal nichtbindenden Elektronenpaare bei π - π -Delokalisierung (vgl. Schema 1). Elektronenmangelzentren können aber auch mit anderen räumlich benachbarten σ -Bindungen nichtklassische 3c-2e-Bindungen bilden (Schema 4).



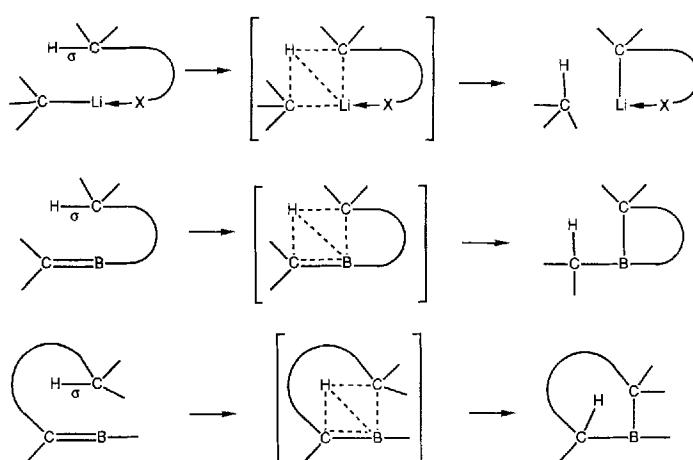
Schema 4. Nichtklassische 3c-2e-Bindungen durch Wechselwirkung von Elektronenmangelzentren mit benachbarten σ -Elektronen: der β -agostische Typ.

Die nichtklassischen Wechselwirkungen in Übergangsmetall-Komplexen des Typs **14** bezeichnet man als β -agostische Effekte^[7, 34]. Entsprechende nichtklassische Bindungen findet man in den (Borylmethylen)boranen **15**^[1g, h, 35] (siehe Abschnitt 3.3.3). Niedrige Aktivierungsenergien von Umlagerungen unter Wanderung von X vom tri- zum dikoordinierten Boratom, die charakteristisch für die (Borylmethylen)borane **12** sind (siehe Abschnitte 2, 3 und 4), können über stabile Übergangszustände der Struktur **15** erklärt werden.

Im Extremfall führt die Schwächung von C-H-Bindungen durch agostische Effekte zu einer neuen Metall-Kohlenstoff-Bindung und einer Übertragung des Wasserstoffatoms auf

das Metall (Übergangsmetall)^[7] oder auf ein an das Metall (Lithium) koordiniertes Carbanion (Schema 5)^[36, 37].

An solche Metallierungsreaktionen erinnern intramolekulare Additionen von C-H-Bindungen an die C-B-Doppelbindung von Methylenboranen (Abschnitt 4.2), die wir daher als γ -, δ - und ε -agostische Effekte beschreiben.



Schema 5. Extremfälle agostischer Wechselwirkungen mit C-H-Bindungen.

In ihrer Reaktivität ähneln Methylenborane außer Vinylkationen ([2 + 2]-Cycloadditionen^[1e, 1k, 2h, 38]) auch Methylen silanen (Silaethenen $> \text{C}=\text{Si} <$ ^[39]), worauf bereits Paetzold hingewiesen hat^[3e]. Das trikoordinierte Siliciumatom ist aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem mit dem dikoordinierten Boratom verwandt.

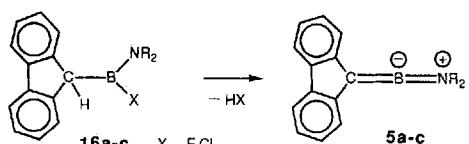
2. Synthesen

Borataalkine **7** und 2-Borataallene **6**, die – wie Amino(methylen)borane **5** – durch π - π -Delokalisierung stabilisierte Methylenborane sind, im Gegensatz zu diesen allerdings eine negative Ladung tragen, werden hier beschrieben, auch weil sie als Edukte zur Darstellung weiterer Methylenborane eingesetzt werden.

Übersichtliche Synthesen ohne Umlagerungen werden vor Synthesen mit Umlagerungen behandelt; Ausnahmen bilden die Synthesen der Boriranylidienborane, die als Edukte für die anschließend behandelten Methylenborane dienen, und Synthesen anionischer Vorstufen von Methylenboranen, deren Herstellung vorweg beschrieben wird.

2.1. Eliminierungen

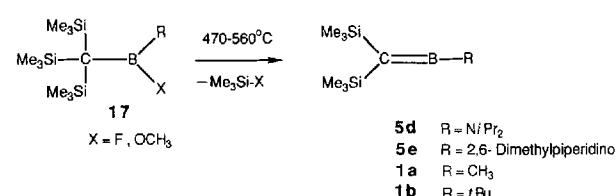
Das erste beständige Amino(methylen)boran **5a** stellten Nöth et al.^[2b] durch Dehydrohalogenierung der 9-Fluor-enyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borhalogenide **16a** her.



NR₂: a = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino, b = *NiBu*₂, c = *NiBuSiMe*₃

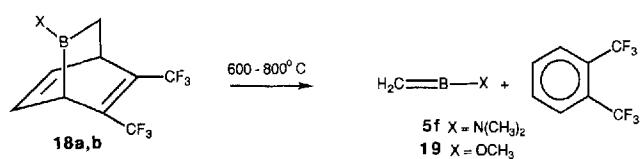
Diese Synthese gelingt auch, wenn statt des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Substituenten ein Di-*tert*-butylamino- oder ein *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino-Substituent verwendet wird; mit dem Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten wird nur noch das Dimer^[2c] erhalten. Fluorenylidienborane mit sperrigen Arylgruppen anstelle der Aminosubstituenten am Bor lassen sich anhand der Produkte der Addition der Lewis-Base Tetrahydrofuran^[40] oder von 3-Hexin ([2 + 2]-Cycloaddition)^[38] nachweisen.

Durch Eliminierung von Fluortrimethylsilan (Trimethyl(methoxy)silan) aus **17** bei Temperaturen zwischen 470 und 560 °C konnten Paetzold et al. nicht nur die Amino(methylen)borane **5d**^[3a] und **5e**^[3c], sondern auch die Methylenborane **1a** und **1b** mit Methyl- und *tert*-Butylgruppen am dikoordinierten Boratom synthetisieren^[3d], von denen ersteres rasch zum 1,3-Diboretan dimerisiert.

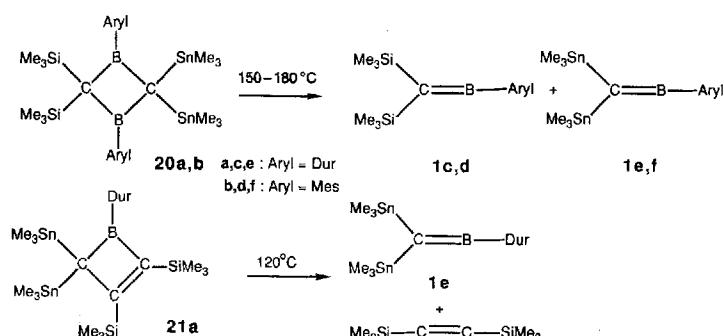


2.2. Cycloreversionen

Die einfach substituierten Methylenborane **5f** und **19** konnten Maier et al.^[44] nach Pyrolyse der Bicyclen **18a** bzw. **18b** bei 600–800 °C in einer Argonmatrix bei 10 K isolieren und IR-spektroskopisch charakterisieren. Beim Auftauen der Matrix verschwinden die charakteristischen IR-Banden bereits bei 40 K (**19**) und 80 K (**5f**).

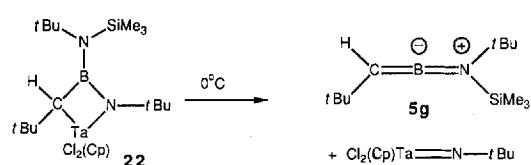


Die Methylenborane **1c, d** und **1e, f** entstehen beim Schmelzen (148 bzw. 177 °C) der 1,3-Diboretane **20a, b**^[1c, 1e]. Das 1,2-Dihydroboret **21a**^[1e] liefert beim Erhitzen auf 120 °C das Methylenboran **1e** und Bis(trimethylsilyl)acetylen (Umkehr der Bildung von **21a**).



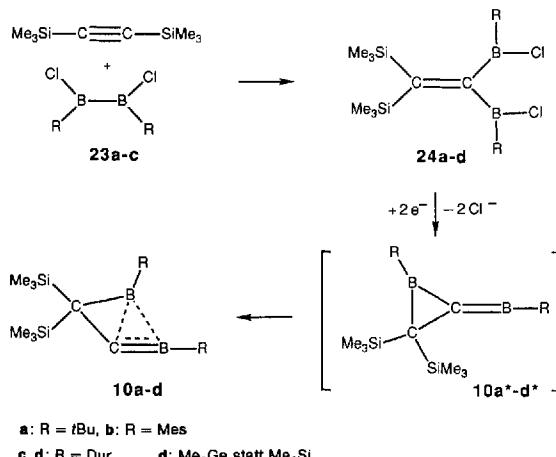
Dur = Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl; Mes = Mesyl = 2,4,6-Trimethylphenyl

Schon bei 0 °C zerfällt das [2 + 2]-Cycloaddukt **22**^[3b] aus dem Amino(imino)boran $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}-\text{B}=\text{N}t\text{Bu}$ und dem Alkylidenkomplex $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{Ta}=\text{CH}t\text{Bu}]$ in das Amino-(methylene)boran **5g** und $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{Ta}=\text{N}t\text{Bu}]$.



2.3. Boriranylidborane (Borandylborirane) durch reduktive Eliminierung und Umlagerung

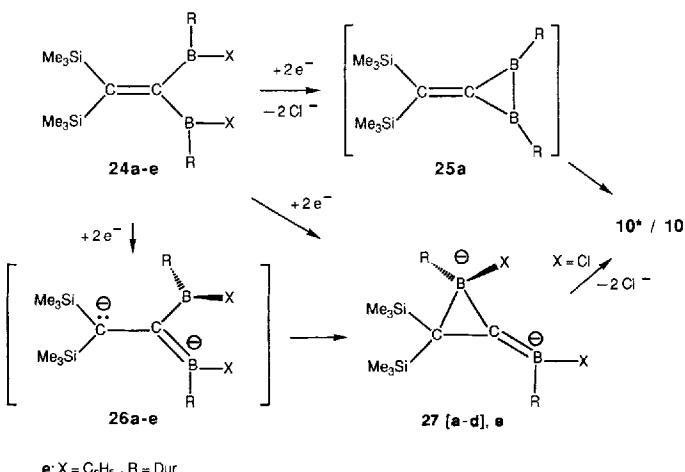
Das Methylenboran **10a** erhielten wir beim Versuch, ein Zwischenprodukt der reduktiven Dimerisierung von **23a**^[41] durch Addition an Bis(trimethylsilyl)acetylen abzufangen. Wir fanden, daß **23a** selbst mit dem Alkin reagiert und das Addukt **24a** von Natrium/Kalium-Legierung zu einem Produkt mit ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften reduziert wird. Unsere erste Interpretation der experimentellen Befunde^[42] landete glücklicherweise bei sachkundigen und konstruktiven Gutachtern, Budzelaar und van der Kerk (Universität Utrecht), die die Konstitution **10a***^[1a] vorschlugen: „Finally we would venture to remark that all experimental data can also be reconciled with a structure... (**10a***)... We do not suggest that... (**10a***)... is a very likely structure, however, neither is... (siehe Lit.^[42])“. Die nichtklassische Struktur **10a** wurde durch ab-initio-Rechnungen von Budzelaar und Schleyer^[25] sowie Frenking und Schaefer III^[26] plausibel gemacht.



Durch Einsatz von Magnesium unter Einwirkung von Ultraschall in Tetrahydrofuran konnte die Synthese von **10a** aus **24a**^[43] optimiert^[44] werden. Um die berechnete, nichtklassische Struktur von Boriranylidboranen experimentell durch eine Röntgenstrukturanalyse zu beweisen, haben wir die *tert*-Butylgruppen in **23a** und **24a** durch Mesyl- und Durylgruppen ersetzt. Die im Gegensatz zum thermisch instabilen **23a** bis ca. 90 °C beständigen Diborane(4) **23b** und **23c**^[45] addieren Bis(trimethylsilyl)acetylen in siedendem Pentan langsam (drei Tage bis vier Wochen) zu den 1,1-Diborylalkenen **24b** bzw. **24c**^[45]. Nur **24b** reagiert mit Na/K-

Legierung, und zwar zu **10b**^[10a], das in mäßiger, schlecht reproduzierbarer Ausbeute anfiel und nicht kristallisierte. Erst mit hochreaktivem Bogdanović-Magnesium^[46] konnten **10b** und **10c** in guten Ausbeuten synthetisiert werden^[1f]. Da Kristalle von **10c** für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren, haben wir schließlich aus **23c** und Bis(trimethylgermyl)acetylen das Diborylalken **24d** und daraus mit Bogdanović-Magnesium **10d** hergestellt^[1f].

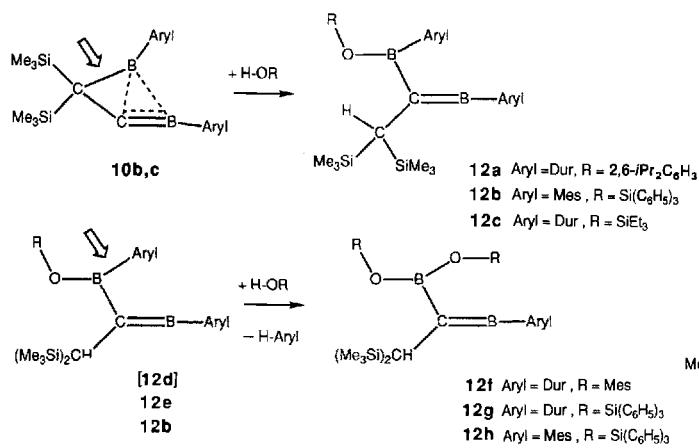
Als Zwischenprodukt der Umwandlung von **24a** in **10a** haben wir 1987 das Methylendiboriran **25a** vorgeschlagen^[47], also einen Mechanismus mit reduktiver Eliminierung im ersten und Umlagerung unter Bildung des Dreirings mit einem Boratom im zweiten Schritt. Inzwischen haben wir gefunden, daß das Diborylalken **24e** durch Lithium in Toluol – wohl über **26e** – zum Dianion **27e** reduziert wird^[48], ein Dreiring mit Bor also auch direkt durch Reduktion eines Diborylkens gebildet werden kann. Damit bietet sich als Alternative für die Umwandlung von **24** in **10** der Weg über **26** und **27** an, also Eliminierung *nach* Bildung des Dreirings mit einem Boratom.



Siebert et al. fanden, daß die Reduktion des 1,1-Diborylalkens **24** mit Diisopropylaminogruppen anstelle der *tert*-Butyl- oder Arylsubstituenten in **24a–c** unter Wanderung einer Silylgruppe zum 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)1,3-dihydro-1,3-diboret führt^[49]. **10a** wandelt sich erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 170 °C in das entsprechende 1,3-Dihydro-1,3-diboret um^[50].

2.4. Spaltung von B-C-Einfachbindungen in (Borylmethylen)boranen unter Erhaltung der C-B-Doppelbindung

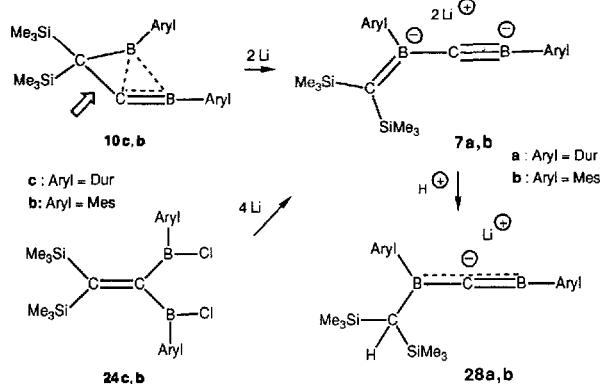
Die Boriranylidborane **10b** und **10c** addieren sterisch gehinderte Phenole^[11] bzw. Silanole^[51] unter Spaltung der $\text{Si}_2\text{C}-\text{B}$ -Bindung des Boriranrings und Erhaltung der C-B-Doppelbindung zu den (Borylmethylen)boranen **12a–c** mit einem Sauerstoffatom am Boratom der Borylgruppe. Diese reagieren mit einem weiteren Äquivalent HOR unter Spaltung der B-Aryl-Bindung der Borylgruppe zu den (Borylmethylen)boranen **12f–h** mit zwei Sauerstoffatomen am Boratom der Borylgruppe. Mit 2,4,6-Trimethylphenol ist die



zweite Reaktion so schnell, daß selbst bei Verwendung von nur einem Äquivalent HOR lediglich **12f** erhalten wird^[11].

2.5. Borataalkine durch reduktive Spaltung der C-C-Bindung des Dreirings von Boriranylideneboranen

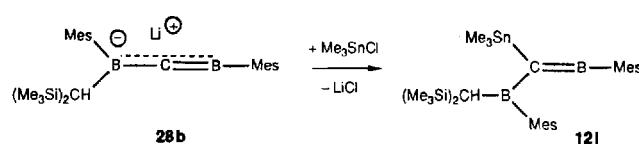
Die an den Boratomen arylsubstituierten Boriranylideneborane **10b, c** werden durch Lithium in Diethylether an der C-C-Bindung des Dreirings reduktiv zu den Borataalkinen **7a, b**^[10a] gespalten. Bequemer erhält man **7a, b** durch Umsetzung der Vorstufen **24b, c** von **10b, c** mit Lithium im Überschuß in Diethylether^[1b, 45].



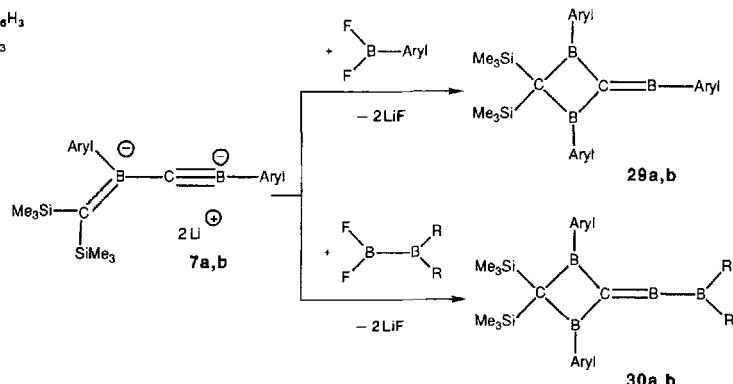
Protonierung von **7a, b** mit einem Äquivalent Cyclopentadien führt zu den Borylborataalkinen **28a, b**, von denen nur **28b** in reiner Form erhalten werden konnte^[10a].

2.6. Reaktionen von Borataalkinen mit Elektrophilen

Das C-Borylborataalkin **28b**^[45] liefert mit Chlortrimethylstannan das [Boryl(stannylyl)methylen]boran **12i**^[1d]. Die Borataalkine **7a, b**^[10a] reagieren mit Aryldifluorboranen zu

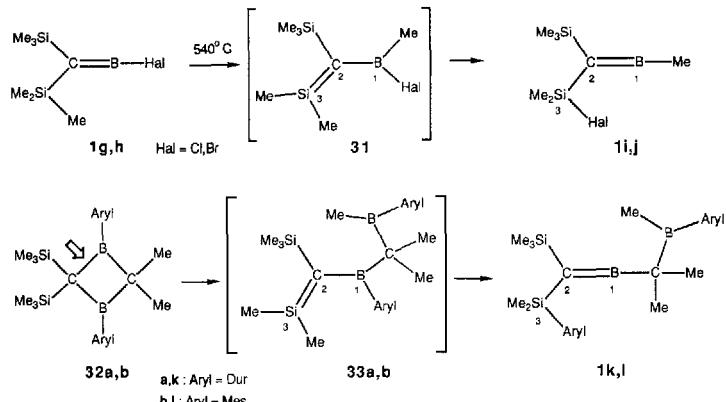


den (Diborylmethylen)boranen (1,3-Diboretan-2-ylidenboranen) **29a, b**^[1b], mit 1,1-Diaryl-2,2-difluordiboranen(4) zu den *B*-Boryl(1,3-diboretan-2-yliden)boranen **30a, b**, ^[1b].



2.7. Umlagerungen mit 1,3-Wanderungen

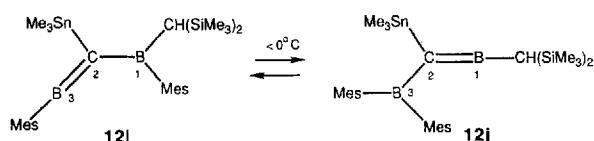
Beim Versuch, durch Eliminierung von Trimethyl(methoxy)silan (siehe Abschnitt 2.1) aus Halogen(methoxy)-[tris(trimethylsilyl)methyl]boranen die Halogen(methylen)-borane **1g, h** herzustellen, erhielten Paetzold et al. die Umlagerungsprodukte **1i, j**^[3e]. Die Autoren vermuten, daß die erwarteten Halogen(methylen)borane **1g, h** noch im heißen Rohr über eine doppelte 1,3-Verschiebung der Gruppen Me und Hal umlagern, wobei **31** durchlaufen wird. Über die Analyse von Abfangprodukten konnten sie zeigen, daß eine doppelte Verschiebung auch möglich ist, wenn anstelle von Halogen eine Methylgruppe, im Experiment eine CD₃-Gruppe, an das Boratom eines Methylenborans gebunden ist (Isotopomerisierung)^[3e].



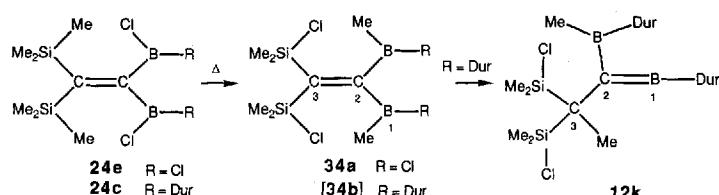
Analog läßt sich die Bildung der Methylenborane **1k, l**^[1c] durch thermische Isomerisierung der 1,3-Diborene **32a, b** erklären, wenn man annimmt, daß als Zwischenprodukte die Silaethene **33a, b** gebildet werden.

Das [Boryl(stannylyl)methylen]boran **12i**^[1d] wandelt sich in Lösung unterhalb 0 °C in das [Boryl(stannylyl)methylen]boran **12j**^[1d] um. Die Methylenborane **12j** und **12i** liegen in Lösung nebeneinander in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht vor. Bei der gegenseitigen Umwandlung finden 1,3-Wanderungen einer Mesitylgruppe vom tri- zum di-koordinierten Boratom statt, eine für (Borylmethylen)-

borane typische Reaktion (vgl. Abschnitte 3.3.3 und 4.1.1). Beim Abkühlen einer Lösung der beiden Isomere in Ether kristallisiert das Methylenboran **12j** mit der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe am dikoordinierten Boratom aus.

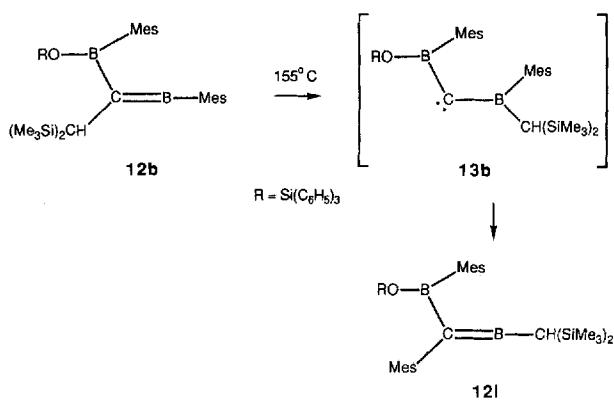


Das (Borylmethylen)boran **12k**^[1j] entsteht durch Thermolyse von **24c** (Schmelze bei 175 °C oder Erhitzen unter Rückfluß in Bis(trimethylsilyl)acetylen bei 135 °C; diese Reaktion fand zum ersten Mal statt, als bei der Synthese von **24c**, die in siedendem Pentan durchgeführt wird, das Kühlwasser ausfiel). Bei dieser Reaktion wandern beide Chloratome vom Bor zum Silicium, eine Methylgruppe wandert vom Silicium zum Bor, die andere vom Silicium zum Kohlenstoff. Analog zu der von Siebert et al. beschriebenen thermischen Umwandlung von **24e** in **34a**^[52] könnte **34b** als Zwischenprodukt gebildet werden, das durch eine 1,3-Methyl-Wanderung (1,3-Methyl-Shift) vom Bor zum Kohlenstoff **12k** ergäbe. Bemerkenswert bei der Isomerisierung **24c** → **12k** ist die thermische Bildung einer C-B-Doppelbindung auf Kosten einer C-C-Doppelbindung; die Verbindung mit der C-B-Doppelbindung ist also thermodynamisch stabiler als das Isomer mit der C-C-Doppelbindung (zur Deutung dieses Phänomens vgl. Abschnitt 3.3.1.5).

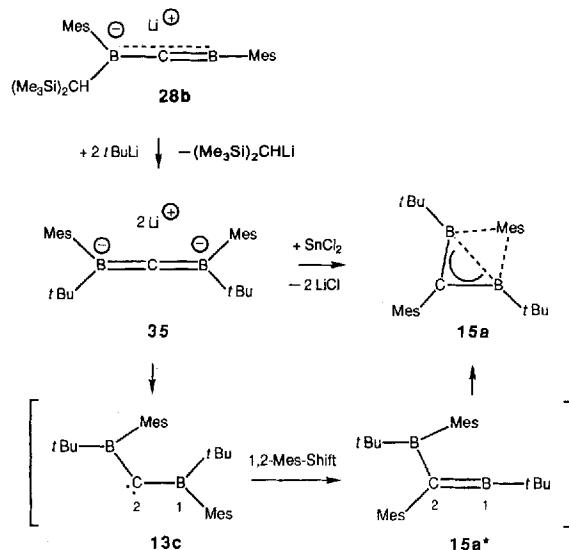


2.8. Umlagerungen mit 1,2-Wanderungen

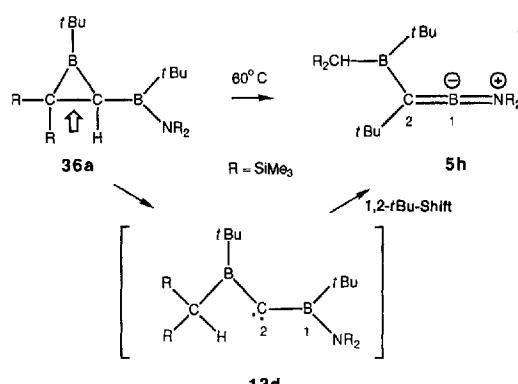
Das (Borylmethylen)boran **12b** wandelt sich beim Schmelzen bei 155 °C quantitativ in das (Borylmethylen)boran **12i** um^[51]. Bei dieser Isomerisierung tauschen die organischen Substituenten an der C-B-Doppelbindung ihre Plätze (doppelte 1,2-Wanderung). Als Zwischenprodukt dieser Isomerisierung schlagen wir das Diborylcaben **13b** vor.



Das aus dem C-Borylborataalkin **28b** und zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium zugängliche 1,3-Diborataallen **35**^[53] lässt sich mit Zinn(II)-chlorid zum Mesityl-verbrückten Methylenboran **15a**^[1g] oxidieren. Die Wanderung einer Mesitylgruppe vom Bor- zum Kohlenstoffatom lässt sich am einfachsten über das Diborylcaben **13c** sowie **15a***, die klassische Form von **15a**, erklären.

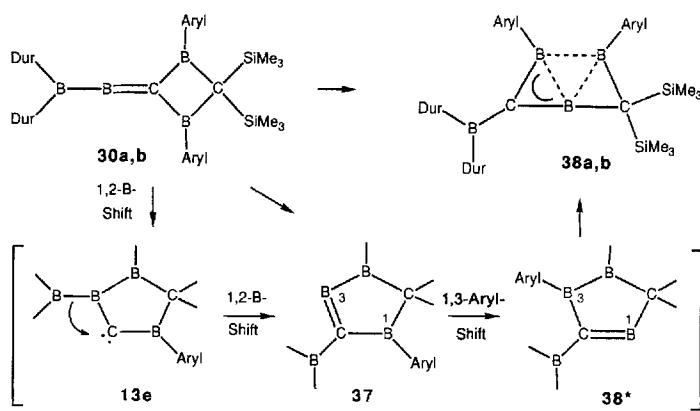


Das Borylboriran **36a** wandelt sich beim Erhitzen auf 60 °C in Chloroform oder beim Sublimieren (130 °C) quantitativ in das Amino(borylmethylen)boran **5h** um^[1j]. Bei die-



ser Reaktion wird die C-C-Bindung des Dreirings gespalten, ein Wasserstoffatom wandert vom Kohlenstoffatom, das an zwei Boratome gebunden ist, zum Kohlenstoffatom mit zwei Trimethylsilylgruppen und die *tert*-Butylgruppe vom exocyclischen Boratom zum Kohlenstoffatom, das an zwei Boratome gebunden ist. Als Zwischenprodukt schlagen wir das Diborylcaben **13d** vor. Die cyclischen Methylenborane **38a, b**^[1h] entstehen durch spontane Isomerisierung der Boryl(diborylmethylen)borane **30a, b**^[1h].

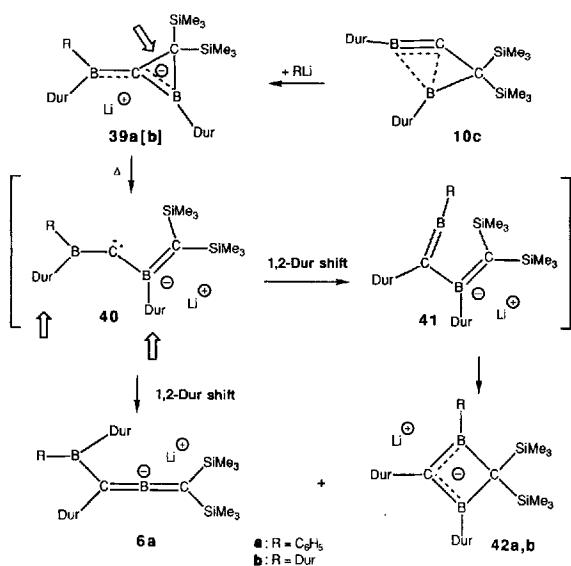
Zwischenstufen dürften die Diborylcabene **13e** und die cyclischen *B*-Borylmethylenborane (Dihydrotriborole) **37** sein, die durch 1,3-Wanderung einer Arylgruppe vom tri- zum dikoordinierten Boratom in **38***, der klassischen Form der nichtklassischen Methylenborane **38a, b**, übergehen.



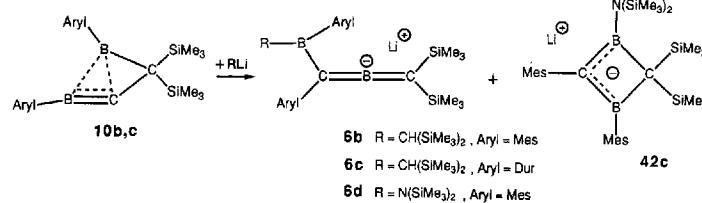
2.9. 2-Borataallene

2.9.1. Durch thermische Isomerisierung von C-Borylboranen

Das aus **10c** und Phenyllithium zugängliche Borylboranid **39a** (Gegenion in allen Fällen: Li^+)^[9b, 48] wandelt sich in siedendem Toluol in ein Gemisch aus dem 2-Borataallen **6a** und dem 1,3-Diboretanid **42a** um; **6a** kann daraus durch Kristallisation abgetrennt werden. Bei dieser Reaktion wird



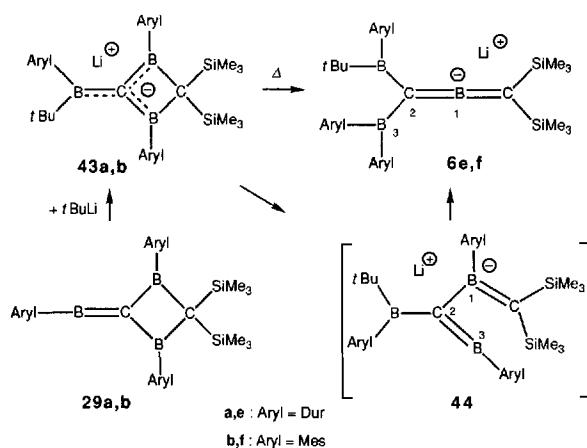
die C-C-Bindung des Dreirings gespalten und Durylgruppen wandern von Boratomen zum Kohlenstoffatom zwischen den Boratomen. Erste Zwischenprodukte dieser Umwandlung dürften die zweifach borsubstituierten Carbene **40** sein. 1,2-Wanderung der Durylgruppe vom Borsubstituenten mit der negativen Ladung zum benachbarten Elektronenman-



gelzentrum liefert das 2-Borataallen **6a**. Wanderung der Durylgruppe am anderen Boratom würde zum 1-Bora-3-boratabutadien **41** führen, dessen elektrocyclischer Ringschluß **42a** ergäbe. Mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ entstehen aus **10b** und **10c** schon bei Raumtemperatur als einzige Produkte die 2-Borataallene **6b**^[54] bzw. **6c**^[48], mit Duryllithium entsteht aus **10c** dagegen nur **42b**^[9b]. Aus **10b** und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ bildet sich bei Raumtemperatur ein Gemisch aus **6d** und **42c**^[51].

2.9.2. Durch thermische Isomerisierung von 2-Boryl-1,3-diboretaniden

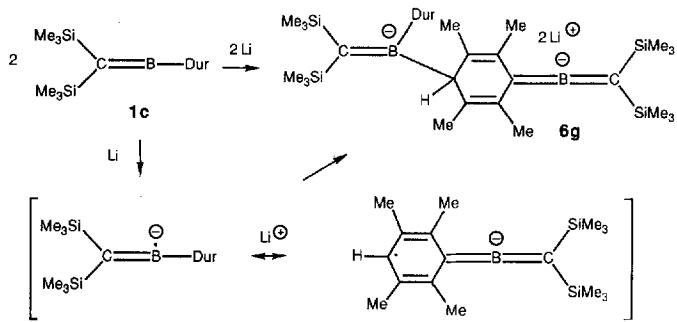
Die aus **29a, b** und *tert*-Butyllithium erhältlichen 2-Boryl-1,3-diboretanide **43a, b** wandeln sich beim Schmelzen (200°C) in die 2-Borataallene **6e, f**^[9a, 55] um. Bei dieser Re-



aktion wird eine $\text{Si}_2\text{C}-\text{B}$ -Bindung gespalten, und ein Arylsubstituent wandert vom trikoordinierten Boratom des Rings zum Boratom, das bei der Spaltung den dritten Koordinationspartner verloren hat. Als Zwischenprodukt schlagen wir das 1-Bora-3-boratabutadien **44** vor (vgl. **41**), dessen Umwandlung in **6e, f** eine in diesem Übersichtsartikel wiederholt beschriebene 1,3-Wanderung einer Arylgruppe vom tri- zum dikoordinierten Boratom erfordert.

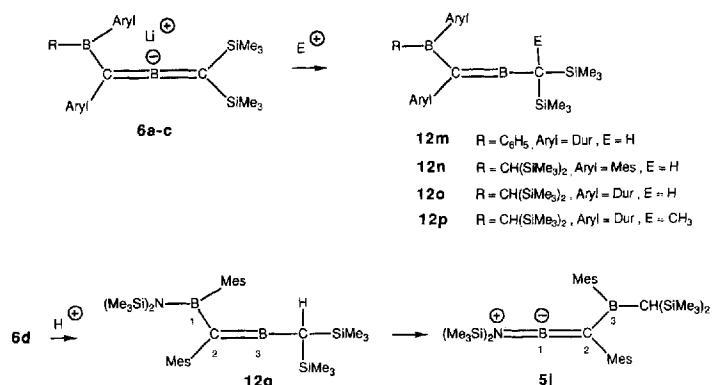
2.9.3. Durch reduktive Dimerisierung des Methylenborans **1c**

Hauptprodukt der Reduktion des Methylenborans **1c** mit Lithiummetall in Toluol ist das 2-Borataallen **6g**^[9a], das unsymmetrische Dimer des Radikalans **1c**.

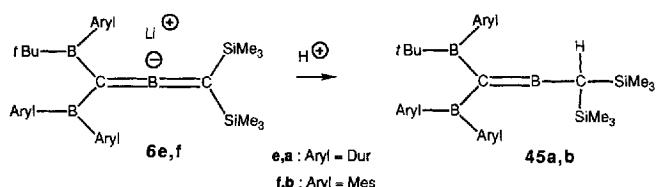


2.10. Reaktionen von 2-Borataallen mit Elektrophilen

Die 1-Boryl-2-borataallene **6a–c** reagieren mit Elektrophilen zu den (Borylmethylen)boranen **12m–p**^[48, 54, 56]. Das bei der Protonierung von **6d** zu erwartende **12q** wandelt sich unter 1,3-Mesityl-Wanderung spontan in das Amino(methylen)boran **5i** um^[51].

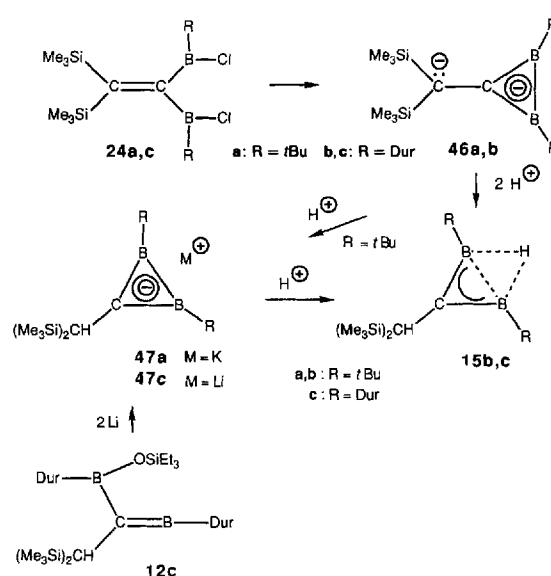


Die 1,1-Diboryl-2-borataallene **6e, f** lassen sich mit Cyclopentadien zu den (Diborylmethylen)boranen **45a, b** protonieren^[55–57a]. Die Elektrophile greifen in allen Fällen am C-Atom mit den beiden Trimethylsilylgruppen an, wobei (Borylmethylen)borane entstehen; die isomeren (Disilylmethylen)borane werden nicht gebildet.



2.11. Protonierung von Diboriraniden zu H-verbrückten (Borylmethylen)boranen

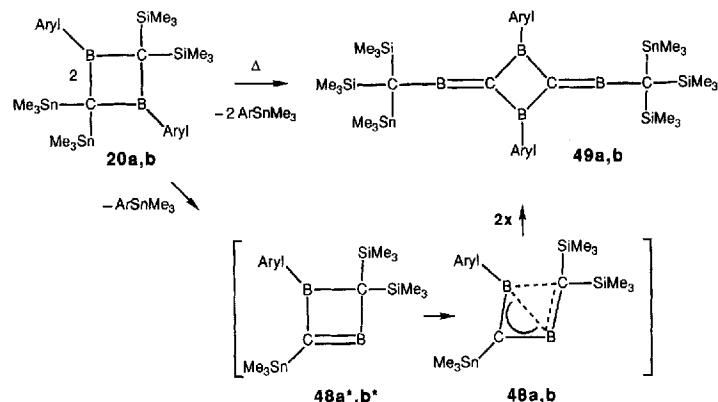
Die aus **24a** und **24c** durch Reduktion mit Kalium bzw. Bogdanović-Magnesium zugänglichen Diboriranide



46a^[44, 35] bzw. **46b**^[57b] lassen sich, wie die durch Protonierung von **46a** oder Umsetzung von **12c** mit Lithium darstellbaren Diboriranide **47a**^[35] bzw. **47c**^[51] mit HCl in Ether zu den H-verbrückten (Borylmethylen)boranen **15b, c**^[35, 51] protonieren.

2.12. Eliminierung von Aryltrimethylstannan und Folgereaktionen

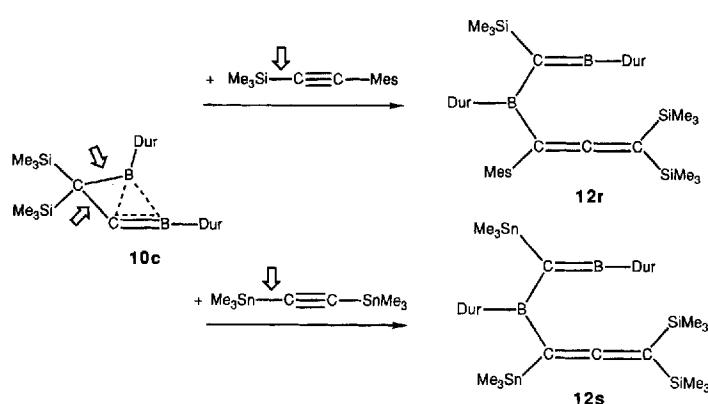
Bei der Thermolyse der 1,3-Diboretane **20a, b** entstehen neben den Produkten der Cycloreversion (Abschnitt 2.2) auch Aryltrimethylstannan und kleine Mengen der Methylenborane **49a, b**^[58–60]. Primärprodukte dieser Reaktionen



dürften die cyclischen Methylenborane **48a, b** (**48a*, b***) sein. Auf dem Weg von **48a, b** zu **49a, b** muß neben einer Dimerisierung eine Wanderung der Trimethylstannylgruppen vom Kohlenstoffatom zwischen den beiden Boratomen zum Kohlenstoffatom mit den beiden Trimethylsilylgruppen stattfinden.

2.13. (Borylmethylen)borane aus Boriranylidienboranen und Alkinen

10c reagiert mit Mesityl(trimethylsilyl)acetylen zum [Boryl(silyl)methylen]boran **12r**^[51, 61], mit Bis(trimethylstannyl)acetylen zum [Boryl(stannylyl)methylen]boran **12s**^[51]. Bei diesen Reaktionen müssen die drei mit Pfeilen gekennzeichneten Bindungen gebrochen werden. Die Trimethylsilyl- oder Trimethylstannylgruppe des Alkins wandert zum C-Atom der C-B-Doppelbindung, die C(SiMe₃)₂-Gruppe



vereinigt sich mit dem Rest des Alkins zu einer Alleneinheit, die an das Boryl-B-Atom des resultierenden Methylenborans geknüpft ist.

Beständige Methylenborane werden also nur erhalten, wenn die C-B-Doppelbindung durch große Substituenten sterisch abgeschirmt wird. Zusätzlich ist elektronische Stabilisierung erforderlich, entweder durch formal nichtbindende Elektronenpaare an Atomen direkt neben dem dikoordinierten Boratom ($=\text{B}-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$, $=\text{B}-\ddot{\text{C}}\text{R}_2^-$ oder $\ddot{\text{C}}=\text{B}-$) oder durch elektropositive Substituenten in β -Stellung zum dikoordinierten Boratom. Bemerkenswert ist die Häufigkeit von (Borylmethylen)boranen des Typs **12** (vgl. Abschnitt 3.3).

3. Strukturen

3.1. Kristallstruktur- und spektroskopische Daten sowie Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen

In den Tabellen 1 und 2 sind ausgewählte Struktur- bzw. NMR- und IR-Daten von Methylenboranen zusammenge-

Tabelle 1. Ausgewählte Winkel [$^\circ$] und Abstände [pm] von Amino(methylen)boranen, 2-Borataallenlen und Borataalkinen.

	C=B-N(C)	X-C=B	B-C-Li	C=B	B=N(C)	Lit.
			Y-C=B			
5a	177.7(2)	127.6(2)	—	142.0(3)	134.9(3)	[2 c]
		126.9(2)				
5a' [a]	175.1(2)	124.9(2)	—	142.4(3)	135.3(3)	[2 c]
		128.9(2)				
5d	179.6(3)	117.0(2)	—	139.1(4)	136.3(4)	[3 a]
		117.8(2)				
5h	175.8(4)	121.3(3)	—	140.8(5)	136.7(5)	[62]
		111.9(3)				
6b	175.4(4)	116.9(3)	87.4(3)	144.7(6)	143.1(6)[b]	[60]
		121.2(3)				
6d	175.9(6)	115.4(5)	87.3(4)	144.6(7)	141.6(7)[b]	[51]
		116.8(5)				
6e	175.7(8)	115.5(7)	87.9(6)	145(1)	142(1)[b]	[9 a]
		110.9(6)				
28b	176.5(5)	183.5(5)	90.4(4)	133.9(6)	149.2(6)[c]	[10 a]
7a	177.2(6)	182.8(6)	88.5(5)	132.3(9)	154.6(9)[d]	[10 b]

[a] **5a'** ist die Bezeichnung für das zweite unabhängige Molekül **5a** in der asymmetrischen Einheit. [b] B=C. [c] C=B. [d] B-C.

Tabelle 2. Ausgewählte NMR- und IR-Daten von Amino(methylen)boranen, 2-Borataallenlen und Borataalkinen.

	$\delta^{11}\text{B}$ (C=B)	$\delta^{11}\text{B}$ (BR ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (C=B)	C ¹¹ BN	C ¹⁰ BN	Lit.
			v _{as} [cm ⁻¹]			
5a	59.2	—	83.2	1717	1780	[2 c]
5b	58.9	—	82.9	1720		[2 c]
5c	59.8	—	82.3			[2 c]
5d	46.3	—	45.2	1710	1766	[3 a]
5e	44.8	—	—	1710	1765	[3 c]
5f	—	—	—	1780	1829	[4]
5g	60	—	69.1	1705	1758	[3 b]
19 [a]	—	—	—	1721 [a]	1765 [a]	[4]
5h	58	70	86.8	1614	1662	[88]
5i	54	63	82.5			[51]
6a	54	65	98.2			[9 b]
6b	59	70	97.8			[48]
6d	65	46	90.4			[51]
6e	71	75	108.1			[9 a]
28b	41	54	127			[10 a]
7a	26	46	110.3			[10 b, 45]
7b	26	46	109.6			[10 a]

[a] Methoxy(methylen)boran: v_{as} C¹¹BO, C¹⁰BO.

stellt, deren Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom durch π - π -Delokalisierung behoben ist, in den Tabellen 3 und 4 Struktur- bzw. NMR-Daten von Methylenboranen, deren Elektronenmangel mehr oder weniger stark durch σ - π -Delokalisierung herabgesetzt ist. Tabelle 5 enthält nach ab-initio-Verfahren berechnete Abstände für Stammverbindungen beider Typen. Die Winkel C=B-N(C) der Methylenborane der Tabelle 1 weichen um maximal 4.9° vom Idealwinkel an einem dikoordinierten Atom (180°) ab. Für den größten Teil der Methylenborane der Tabelle 3 gilt ähnliches.

Tabelle 3. Ausgewählte Winkel [$^\circ$] und Abstände [pm] von Methylenboranen mit Aryl- oder Alkylgruppen am dikoordinierten Boratom.

Verb.	C=B-C	X-C=B	Y-C=B	X-C-Y	C=B	Lit.
12f	175.1(8)	118.3(7)	124.8(6)	116.8(6)	138.4(11)	[1 i]
12a	176.6(6)	108.8(5)	131.6(5)	119.5(5)	137.2(9)	[1 i]
12k	179.5(7)	98.1(5)	132.2(5)	129.4(5)	140.4(9)	[1 i]
45a	173.5(8)	107.2(7)	128.2(7)	124.6(6)	140(1)	[56, 57 a]
29a	176.7(6)	133.3(5)	148.2(5)	78.3(4)	137.4(8)	[1 b]
10d	168.8(6)	78.5(4)	216.8(5)	64.7(5)	135.1	[1 f, 57 a]
1k	176.6(6)	117.9(5)	120.1(5)	122.0(3)	136.3(9)	[1 c]
1b	179.6(4)	118.7(1)	118.7(1)	122.5(2)	136.1(5)	[3 d]
12r	169.7(3)	109.1(2)	125.3(3)	124.8(2)	138.6(4)	[51, 61]
12j	173.5(8)	106.0(4)	133.7(6)	120.1(4)	131(1)	[1 d]
49a	179.7(3)	141.7(3)	139.1(3)	79.1(3)	137.2(5)	[60]
15a	135.1(5)	80.7(4)	140.1(4)	139.0(4)	146.2(8)	[1 g, 57 a]
		138.2(5)			148.8(8)	
38a	170.9(4)	69.3	144.6(3)	145.8(3)	142.5(5)	[1 h, 54]

Tabelle 4. Ausgewählte NMR-Daten von Methylenboranen mit Aryl- oder Alkylgruppen am dikoordinierten Boratom.

Verb.	$\delta^{11}\text{B}$ (C=B)	$\delta^{11}\text{B}$ (BR ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (C=B)	Lit.
12p	83	66	98.5	[48]
12l	82	47	84.4	[51]
12f	80	34	67.2	[1 i]
12a	79	47	84.1	[1 i]
12g	78	31	70.1	[51]
12b	78	45	84.4	[51]
45a	76 [a]	71 [a]	107.1	[56]
12n	72 [b]	72 [b]	97.2	[48]
29a	71	62	115.5	[1 b]
12k	62 [c]	62 [c]	104.7	[1 i]
15a	42	42	130.3	[1 g]
15b	27	27	128	[35]
15c	23	23	140.3	[51]
38a	23	33	140.1	[1 h]
10d	20	48	126.0	[1 f]
10c	19	51	121.2	[1 f]
10a	18	52	115.2	[1 a]
1b	70.0	—	49.9	[3 d]
1a	69.5	—	52.7	[3 d]
1c	63	—	60.9	[1 c]
1d	63	—	61.5	[1 c]
1e	53	—	46.5	[1 e]
			(198 Hz) [d]	
12j	52	65	77.3	[1 d]
			(125 Hz) [d]	
12s	54	71	75.3	[51]
			(66 Hz) [d]	

[a] Zuordnung willkürlich. [b] Mittelwert durch raschen Austausch. [c] Zufällig gleich, kein rascher Austausch. [d] ^{13}C -Sn-Kopplungskonstanten, die Kopplungen mit den beiden Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn konnten nicht aufgelöst werden.

Deutliche Abweichungen treten dann auf, wenn auch der Winkel X-C=B signifikant vom Idealwinkel 120° abweicht (bei **10d**, **15a**, **38a** und **12j**). In all diesen Fällen unterscheiden sich auch die chemischen Verschiebungen der Boratome

Tabelle 5. Berechnete Abstände [pm] in Methylenboranen, 2-Borataallenlen und Borataalkinen [a].

Verb.	C=B C≡B	C-B B-B	Methode	Lit.
1 u	137.7 138.5 138.8 138.4	— MP2/6-31G* MP2/6-31 + G* DZ + P	[63] [64] [64] [26]	
I [b]	138.3	153.1	6-31G*	[65]
29 u	137.3	155.9	6-31G*	[1 b]
10 u*	136.1	151.1	DZ	[26]
10 u	133.9	152.7 182.5 (B-B)	6-31G*	[25 a, b]
	134.6	153.9 182.4 (B-B)	DZ + P	[26]
48 u	140.0	149.4 174.4 151.7 174.4 (B-B)	3-21G	[25 b]
15 u	143.2 143.8	173.6 (B-B) 170.9 (B-B)	6-31G* MP2/6-31G*	[66 a] [66 c]
5 u	134.3 138.6 138.6	135.7 137.8 (B-N) 136.9 (B-N)	STO-3G 3-21G 6-31G*	[2 a] [64] [64]
6 u	143.5	143.5	6-31 + G*// 6-31 + G*	[67]
7 u	132.0 132.9 134.1 131.9	6-31 + G* MP2/6-31G* MP2/6-31 + G* CISD/TZ2P	[64] [64] [64] [68]	
28 u	133.8	146.7	CISD/TZ2P	[68]

[a] Zur Bezeichnung u und u* siehe Fußnote in der Einleitung. [b] I = Methylen(vinyl)boran $\text{H}_2\text{C}=\text{B}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$.

der C-B-Doppelbindungen $\delta^{11}\text{B}_{\text{C}=\text{B}}$ stark von den Maximalwerten ($\delta^{11}\text{B} \approx 80$). Entsprechend große Abweichungen findet man bei den Methylenboranen der Tabelle 2 nur beim Übergang zu den Verbindungen mit C-B-Dreifachbindung (Borataalkine **7 a, b**).

3.2. π - π -Delokalisierung in Methylenboranen

3.2.1. Starke π - π -Wechselwirkung des dikoordinierten Boratoms mit benachbarten nichtgebundenen Elektronenpaaren in klassischen Methylenboranen

Die kurzen Abstände des dikoordinierten Boratoms zum Stickstoffatom in den Amino(methylen)boranen **5** (135.3–136.7 pm) und zum Kohlenstoffatom in 2-Borataallenlen **6** (141.6–143.1 pm) sowie die kurzen C-B-Mehrfachbindungen in **28 b** (133.9 pm) und **7 a** (132.3 pm) und ihr Vergleich mit den nach ab-initio-Verfahren berechneten Abständen zeigen, daß der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom dieser Methylenborane durch π - π -Delokalisierung der formal nichtbindenden Elektronenpaare an Atomen neben dem dikoordinierten Boratom, also durch Ausbildung klassischer 2c-2e-Bindungen behoben ist (siehe Schema 1). In Einklang damit stehen die NMR-Abschirmungen der dikoordinierten Boratome der Amino(methylen)borane ($\delta^{11}\text{B} = 44.8$ –60), 2-Borataallene ($\delta^{11}\text{B} = 54$ –71) und der Borataalkine ($\delta^{11}\text{B} = 41$ und 26) im Vergleich zu $\delta^{11}\text{B} = 82$ –83 (**12 b**, **12 p**) von Methylenboranen ohne π -Donoren in Nachbarschaft zum dikoordinierten Boratom. Die für Heteroallene charakteristischen IR-Banden der Amino(methylen)borane **5** stützen den generellen Schluß, daß damit Verbindungen vorliegen, die isoelektronisch mit Allenen sind.

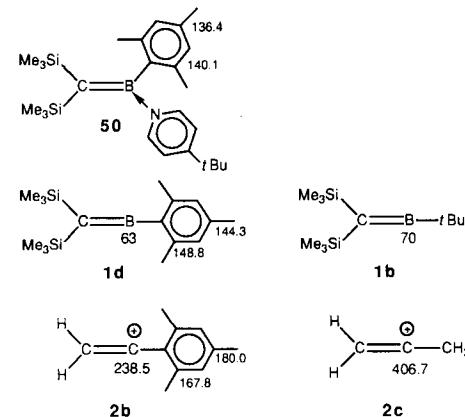
3.2.2. Schwache π - π -Wechselwirkung des dikoordinierten Boratoms mit Arylgruppen

Der Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom der Methylenborane der Tabellen 3 und 4 wird durch die Arylgruppen an diesem Boratom nur in geringem Maße durch π - π -Delokalisierung entsprechend Schema 6 herabgesetzt.



Schema 6. Schwache π - π -Delokalisierung in Aryl(methylen)boranen.

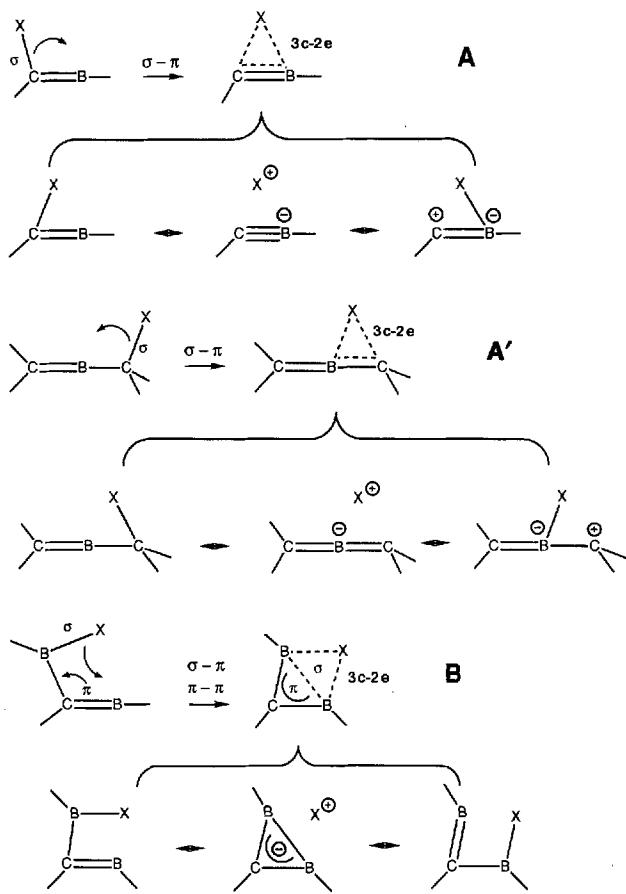
Dies zeigt der Vergleich von **1 d**^[1c] mit **1 b**^[3d] und **50**^[58]. Das Boratom in **1 d** ist gegenüber dem in **1 b** nur um $\Delta\delta = 7$ abgeschirmt, die *ortho*- und *para*-C-Atome des Arylsubstituenten in **1 d** sind gegenüber denen in **50** nur um $\Delta\delta = 8.7$ bzw. 7.9 entschirmt. Bei starker π - π -Delokalisierung wie im Vinylkation **2 b**^[32c] sind die *ortho*- und *para*-C-Atome des Arylsubstituenten dagegen sehr stark entschirmt (siehe Zahlenwerte in den Formelbildern); das Elektronenmangelzentrum in **2 b** ist gegenüber dem des Vinylkations **2 c** ($\delta^{13}\text{C}$ berechnet^[32a] nach IGLO^[69]) um $\Delta\delta = 168$ abgeschirmt.



Als Hinweis auf geringe Stabilisierung durch π - π -Wechselwirkung entsprechend Schema 6 können auch die Umlagerungen **12 i** → **12 j** (siehe Abschnitt 2.7) und **12 b** → **12 l** (siehe Abschnitt 2.8) angesehen werden, bei denen die Produkte mit der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe am dikoordinierten Boratom thermodynamisch stabiler sind als die Edukte mit Arylgruppen in dieser Position.

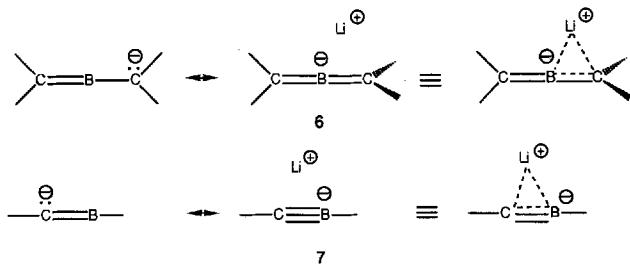
3.3. σ - π -Delokalisierung in nichtklassischen Methylenboranen

Die beträchtlichen Winkelverzerrungen am C-Atom der C-B-Doppelbindung um bis zu 65° und die NMR-Abschirmungen ihres Boratoms um bis zu $\Delta\delta = 65$ (siehe Abschnitt 3.3.1.1) sowie die Abnahme von ^{13}C - $^{117/119}\text{Sn}$ -NMR-Kopplungskonstanten bis auf 20% des Normalwertes (siehe Abschnitt 3.3.1.4) und weitere kleinere Effekte lassen sich durch σ - π -Delokalisierung des α -agostischen Typs (**A** oder **A'**) bzw. des β -agostischen Typs (**B**) erklären (Schema 7).



Schema 7. σ - π -Delokalisierungen der α -agostischen Typen A und A' sowie des β -agostischen Typs B.

Die Grenzformeln der 3c-2e-Bindungen bei A und A', in denen die positive Ladung am Atom X lokalisiert ist, sind identisch mit den Formeln, die sich bei π - π -Delokalisierung in 2-Borataallenien **6** und Borataalkinen **7** ergeben, wenn man das Gegenion mitberücksichtigt (Schema 8). Aus dieser

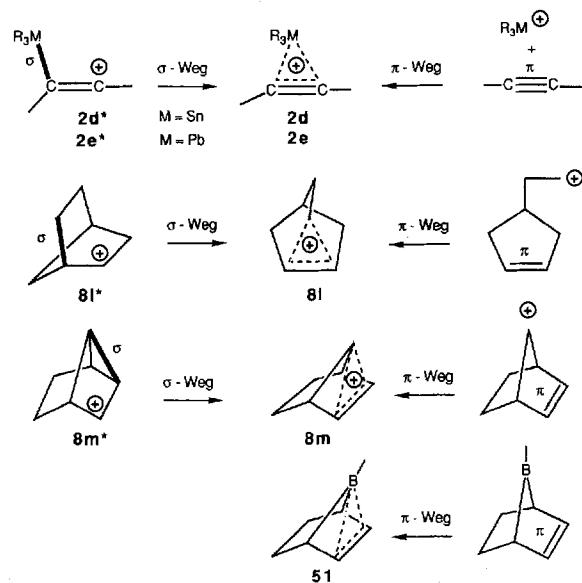


Schema 8. Grenzfälle klassischer und nichtklassischer Methylenborane; π -Komplexe.

Sicht ist π - π -Delokalisierung ein Grenzfall von σ - π -Delokalisierung für stark elektropositive Atome X: Das Bindungselektronenpaar wird zum formal nichtbindenden Elektronenpaar. Man kann also erwarten, daß die Eigenschaften von Methylenboranen mit starker σ - π -Wechselwirkung sich mit Zunahme der Elektropositivität von X den Eigenschaften der Systeme mit π - π -Delokalisierung annähern.

Vom Metallkation her betrachtet handelt es sich bei **6** und **7** um π -Komplexe. Auch nichtklassische Carbokationen wurden als π -Komplexe bezeichnet^[70], z. B. kürzlich nichtklassisch verbrückte β -Stannyl- und β -Plumbyl-substituierte

Vinylkationen des Typs **2d**^[71a] bzw. **2e**^[72] (siehe Abschnitt 3.3.1.6). Ihre Bildung aus Alkinen und Elektrophilen erinnert an den „ π -Weg“ zu nichtklassischen Carbokationen: 3c-2e-Bindungen können außer auf σ -Wegen^[73] auch auf π -Wegen^[74, 75] entstehen (2-Norbornyl- und 7-Norbornenylkation **8l** bzw. **8m**, Schema 9), für die im Bishomoboriren **51**^[76, 77] ist nur der π -Weg bekannt. Bei nichtklassischen Systemen der Typen **8m** und **51** wird die Ähnlichkeit zu aromatischen Systemen mit zwei π -Elektronen, also *klassischen* 3c-2e-Bindungen betont, was auch in der Bezeichnung homoaromatische Systeme zum Ausdruck kommt.



Schema 9. σ - und π -Wege zu nichtklassischen 3c-2e-Bindungen.

3.3.1. σ - π -Wechselwirkungen des α -agostischen Typs A

3.3.1.1. Nichtklassische Verbrückung, starke C-B-Hyperkonjugation und ihre Reduzierung durch elektronegative Substituenten in der Borylmethylengruppe bei (Borylmethylen)boranen

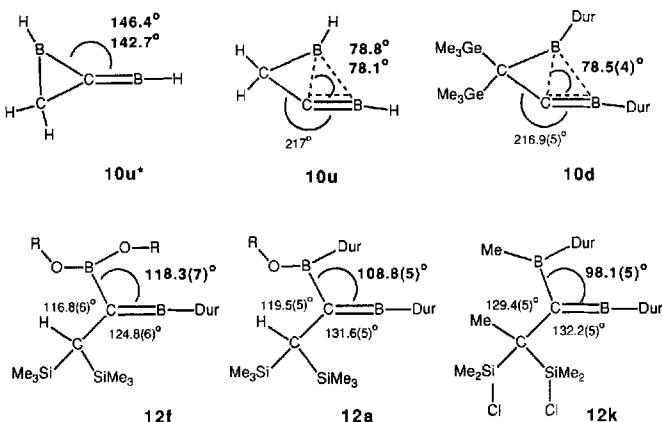
Winkelverzerrungen

Auf der Basis von ab-initio-Rechnungen wurde 1984 vorausgesagt, daß der B-C=B-Winkel in **10u** mit 78.8° ^[25a] oder 78.1° ^[26] gegenüber dem im klassischen **10u*** um nicht weniger als 65° gestaucht ist. Der C-C=B-„Gegenwinkel“ am trikoordinierten C-Atom ist entsprechend auf 217° (!) aufgeweitet. Die 1990 anhand der Kristallstruktur von **10d** ermittelten B-C=B- und C-C=B-Winkel von 78.5 und 216.8° ^[11f, 57] stimmen ausgezeichnet mit den berechneten überein.

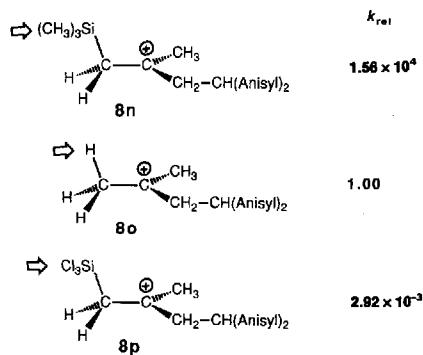
Die Bedeutung der Ringspannung für die Verzerrung in **10** wird erkennbar, wenn man **10d** mit dem (Borylmethylen)-boran **12k**^[11] vergleicht, in dem der Borylsubstituent nicht Teil eines Dreirings ist. Bei gleichem Elektronenmangelzentrum =B-Dur hat dieses Methylenboran mit 98° einen um ca. 20° größeren B-C=B-Winkel als **10d**.

Auch der B-C=B-Winkel von **12k** ist noch um über 20° kleiner als der normale Winkel an einem trikoordinierten C-Atom. Diese Verzerrung zeigt starke C-B-Hyperkonjugation infolge des elektropositiven Boratoms in β -Stellung zum Elektronenmangelzentrum an. Die (Borylmethylen)-

borane **12a** und **12f**, in denen das β -Boratom einen bzw. zwei Substituenten mit elektronegativem Sauerstoff anstelle der Kohlenstoffsubstituenten in **12k** trägt, haben mit 109° und 118° deutlich größere, **12f** einen nahezu normal großen $B-C=B$ -Winkel.



Die Abnahme der Winkelverzerrung mit der Zahl der elektronegativen Substituenten am β -Boratom zeigt, daß die Fähigkeit dieses Boratoms, die Elektronen seiner Bindung zum Kohlenstoffatom der C-B-Doppelbindung für $\sigma\pi$ -Wechselwirkung mit dem dikoordinierten Boratom zur Verfügung zu stellen, mit der Zahl der elektronegativen Substituenten geringer wird. Dies läßt sich als Zunahme der Elektronegativität des Boryl-Boratoms mit der Zahl der elektronegativen Substituenten beschreiben, die zu schwächerer $\sigma\pi$ -Wechselwirkung führt. Bei Carbokationen mit β -E-Atom (E = Si, Ge, Sn) setzt die Einführung elektronegativer Substituenten am Atom E ihre Bildungsgeschwindigkeit herab. Beispielsweise entsteht das Kation **8n** mit β -SiMe₃-Gruppe 15 600 mal rascher als **8o**, das Kation **8p** mit einer β -SiCl₃-Gruppe – trotz eines Siliciumatoms in β -Stellung – ca. 340 mal langsamer als **8o**^[78]. Die Geschwindigkeit der Bildung von Carbokationen ist ein allgemein akzeptiertes Maß für deren Stabilität, in diesem Fall durch C-Si-Hyperkonjugation.

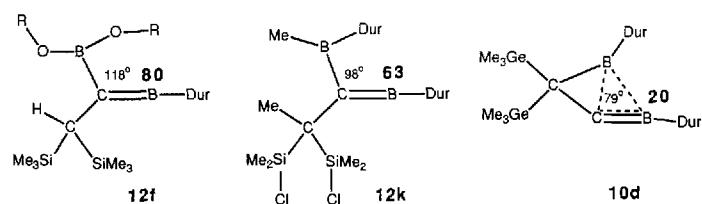


Leider ist es uns bisher nicht gelungen, ein Methylenboran herzustellen, das sich von **12a** nur dadurch unterscheidet, daß der OAr-Substituent durch einen Alkyl- oder Arylsubstituenten ersetzt ist. In **12k** stört die zusätzliche Methylgruppe am C-Atom, das die beiden SiMe₂Cl-Gruppen trägt, durch ihren Raumbedarf, der sich aber wohl hauptsächlich in der Aufweitung der Winkel B-C-C (129.4° gegenüber

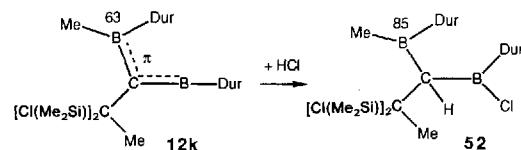
119.5° in **12a**) sowie Me-B-C (127.5° gegenüber O-B-C 115.0° in **12a**) und Verhinderung stärkerer Aufweitung des „Gegenwinkels“ C-C=B bemerkbar macht. Möglicherweise wird die C-B-Hyperkonjugation in **12k** durch den sterischen Effekt unterstützt – analog der sterischen Verstärkung einer β -agostischen Wechselwirkung, die Gleiter, Erker et al.^[34b] kürzlich nachgewiesen haben.

NMR-Abschirmung der Elektronenmangelzentren

Von allen bekannten Methylenboranen mit Durylgruppen am dikoordinierten Boratom haben die (Borylmethylen)borane **12** mit dem am wenigsten verzerrten B-C=B-Winkel (118.3° in **12f**) die am stärksten *entschirmten* dikoordinierten Boratome ($\delta^{11}B = 80$), die nichtklassisch verbrückten Boriranylidienborane **10** mit sehr stark verzerrtem B-C=B-Winkel (78.5° in **10d**) die am stärksten *abgeschirmten* ($\delta^{11}B = 18–20$). Dies entspricht den Ergebnissen für Carbokationen mit starker $\sigma\pi$ -Wechselwirkung, die in der Einleitung vorgestellt wurden. Winkelverzerrungen und NMR-Abschirmung der Elektronenmangelzentren sind generelle Konsequenzen starker $\sigma\pi$ -Wechselwirkung^[1f, 16, 18].

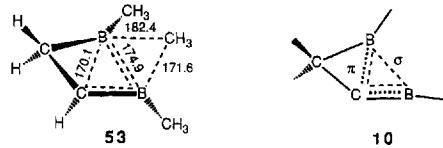


Die chemische Verschiebung des dikoordinierten Boratoms von **12a** ($\delta^{11}B = 79$) unterscheidet sich kaum von der in **12f**, obwohl der um 10° kleinere B-C-B-Winkel in **12a** signifikante C-B-Hyperkonjugation anzeigt; auch in **12k** ist das dikoordinierte Boratom mit $\delta^{11}B = 63$ stärker *entschirmt* als aufgrund des mittleren B-C=B-Winkels (118° , 98° , 78.5° bei **12f**, **12k**, **10d**) zu erwarten. Die Ursache dieser Entschirrmungen gibt sich in der Abschirmung des Boratoms des Borylsubstituenten von **12k** ($\delta^{11}B = 63$) gegenüber den für Triorganoborane üblichen Werten wie $\delta^{11}B = 85$ im HCl-Addukt **52** von **12k** zu erkennen, die $\pi\pi$ -Delokalisierung entsprechend Schema 3 anzeigt.



Der Abschirmung des negativierten trikoordinierten Boratoms dürfte eine Entschirrmung des positivierten dikoordinierten Boratoms entsprechen, die die zuvor beschriebenen Diskrepanzen erklärt. In **12f** spielt diese $\pi\pi$ -Delokalisierung keine nennenswerte Rolle, da der Elektronenbedarf des trikoordinierten Boratoms bereits durch die beiden OR-Substituenten gedeckt wird; in **12a** kompensiert die Entschirrmung durch $\pi\pi$ -Delokalisierung die Abschirmung durch $\sigma\pi$ -Delokalisierung, die sich im kleineren Winkel manifestiert. In **12k** vermindert die Entschirrmung durch signifikante $\pi\pi$ -die starke Abschirmung durch $\sigma\pi$ -Delokalisierung.

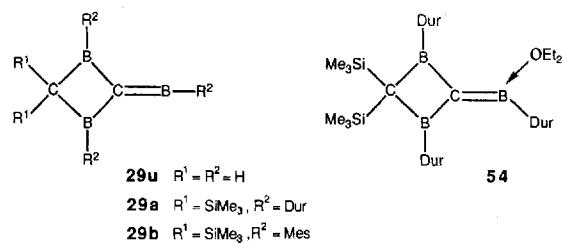
π - π -Delokalisierung entsprechend Schema 3 tritt bei allen (Borylmethylen)boranen ohne starke π -Donoren am Boryl-Boratom auf, auch bei den nichtklassisch verbrückten Verbindungen des Typs **10**. Dies zeigt die Analyse der Ergebnisse der Rechnungen^[25, 26], anschaulich auch der für eine 3c-2e-Bindung kurze Abstand zwischen B-Atom des Dreirings und C-Atom der C-B-Doppelbindung von nur 154.5 pm (ber. 152.7 sowie 153.9 pm). Normale B-C-Abstände in 3c-2e-Bindungen liegen bei ca. 170 pm, z.B. im nichtklassisch verbrückten **53**^[11], das als an der C-B-Doppelbindung gesättigte Form von **10** angesehen werden kann.



In der bisher verwendeten Schreibweise für **10** wurde π - π -Delokalisierung unterschlagen, ihre Berücksichtigung führt zu der korrekteren Formel, in der π - π -Delokalisierung durch Punktierung dargestellt ist.

3.3.1.2. C-B-Hyperkonjugation in (Diborylmethylen)boranen

Beträchtliche π - π -Delokalisierung in **29a, b**^[1b] gibt sich in der Abschirmung der Boratome des Vierrings ($\delta^{11}\text{B} = 62$) gegenüber den Boratomen in den 1,3-Diboretanen **20a, b** (siehe Abschnitt 2.2, $\delta^{11}\text{B} = 81$ –82) und **32a, b** (siehe Abschnitt 2.7, $\delta^{11}\text{B} = 76$ –77) zu erkennen, die zu einer deutlichen Entschirmung des dikoordinierten Boratoms gegenüber dem in **12f** ($\delta^{11}\text{B} = 80$) führen sollte. Die beobachtete chemische Verschiebung der dikoordinierten Boratome in **29a, b** ($\delta^{11}\text{B} = 71$) zeigt also starke C-B-Hyperkonjugation an. Diese Interpretation wird gestützt durch ab-initio-Rech-

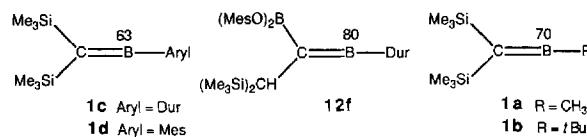


nungen (6-31G*) für das unsubstituierte **29u**, die π -Ladungen von –0.173 an den Ringboratomen, –0.159 am Kohlenstoffatom der C-B-Doppelbindung und +0.504 am exocyclischen Boratom sowie eine π -Ladung von –0.194 in dessen „leerem“ p-Orbital in der B_2CB -Ebene ergeben^[1b]. Für $\text{H}_2\text{C}=\text{B}-\text{H}$ wurden π -Ladungen von –0.18 oder –0.22 am C-Atom und +0.18 bzw. +0.22 am B-Atom berechnet^[63b, 26]; die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Bor (2.0) und Kohlenstoff (2.5) allein führen also zu erheblich geringerer Polarität des π -Bindungssteils der C-B-Doppelbindung. C-B-Hyperkonjugation führt auch zur Verlängerung der Bindungen des trikoordinierten C-Atoms zu den B-Atomen im Vierring in **29a** (155.7, 156.6 pm) gegenüber denen im Ether-Addukt **54** (152.2, 150.7 pm) mit ähnlicher

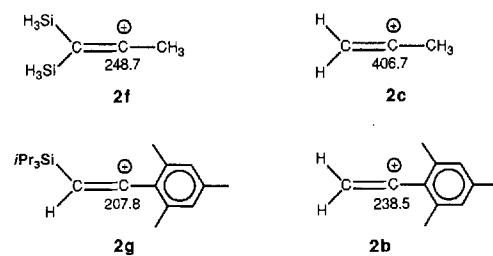
π - π -Delokalisierung wie in **29a**, aber ohne σ - π -Delokalisierung; in **54** ist die Elektronenlücke am dikoordinierten Boratom intermolekular durch ein Elektronenpaar von Diethyl-ether aufgefüllt. Die C-B-Doppelbindung ist mit 137 pm ähnlich lang wie für das unsubstituierte Methylenboran $\text{H}_2\text{C}=\text{BH}$ berechnet (138 pm, 6-31G*-Niveau^[63j]), da ihre Verkürzung durch C-B-Hyperkonjugation (zusätzliche partielle 3c-2e-Bindung) durch Verlängerung infolge π - π -Delokalisierung (nur noch partielle C-B-Doppelbindung) kompensiert wird. Eine Bindungsverlängerung durch π - π -Delokalisierung, die nicht durch C-B-Hyperkonjugation kompensiert wird, kann in **38a** (Abschnitt 3.3.3.4) beobachtet werden ($d(\text{C}=\text{B}) = 142.5$ pm)^[1b]; die kurze C=B-Bindungslänge von 135.1 pm^[1f] in **10d** zeigt, daß hier Bindungsverkürzung durch die zusätzliche 3c-2e-Bindung stärker ist als Bindungsverlängerung durch π - π -Delokalisierung.

3.3.1.3. C-Si-Hyperkonjugation in (Silylmethylen)boranen

Starke C-Si-Hyperkonjugation in (Disilylmethylen)boranen folgt aus der Abschirmung der dikoordinierten Boratome mit Arylsubstituenten in **1c, d** ($\delta^{11}\text{B} = 63$) gegenüber **12f** ($\delta^{11}\text{B} = 80$) um $\Delta\delta = 17$. Eine ähnlich starke Abschirmung ergibt sich für die Methylenborane **1a, b** mit Alkylgruppen am dikoordinierten Boratom, wenn man berücksichtigt, daß das dikoordinierte Boratom in **12f** infolge schwacher π - π -Delokalisierung der π -Elektronen seines Arylsubstituenten (siehe Abschnitt 3.2.2) um ca. $\Delta\delta = 7$ abschirmt ist.



Für Vinylkationen mit β -Silylsubstituenten am sp^2 -C-Atom wurden Abschirmungen des dikoordinierten C-Atoms durch C-Si-Hyperkonjugation von $\Delta\delta = 158$ (**2f** gegenüber **2c**) und von ca. $\Delta\delta = 31$ (**2g** gegenüber **2b**) berechnet^[32a] bzw. experimentell ermittelt^[32c].



Winkelverzerrung durch C-Si-Hyperkonjugation findet man in **12r**, dessen Struktur im Kristall Abbildung 1 zeigt. Der Si-C=B-Winkel ist mit $109.1(2)^\circ$ um 9.6° kleiner als der entsprechende Winkel in **1b** ($118.7(1)^\circ$)^[3d], der Gegenwinkel B-C=B auf $125.3(3)^\circ$ aufgeweitet. Die für (Borylmethylen)borane charakteristische π - π -Delokalisierung, die sich in der Abschirmung des trikoordinierten Boratoms ($\delta^{11}\text{B} = 67$) zu erkennen gibt, dürfte über erhöhten Elektronenman-

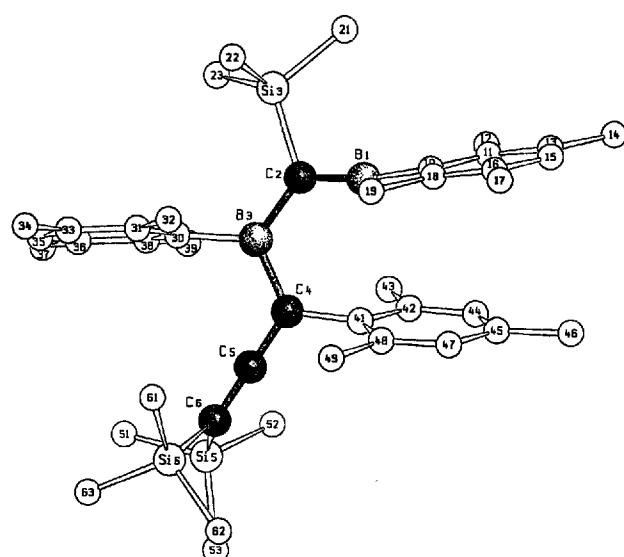
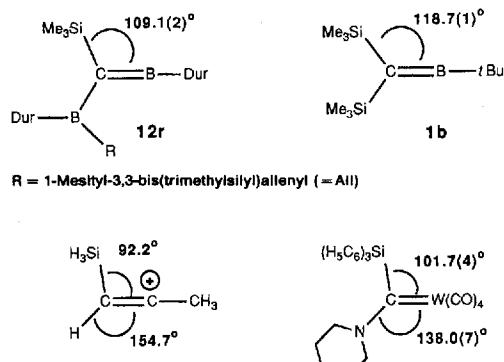


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Molekülstruktur von **12r** im Kristall.

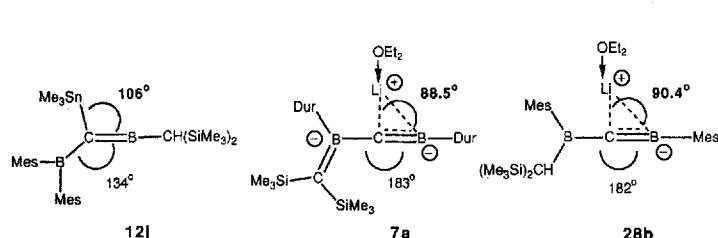
gel am dikoordinierten Boratom zur starken C-Si-Hyperkonjugation beitragen (siehe auch Abschnitt 3.3.1.5).

Für das β -Silyl-substituierte Vinylkation **2h** wurde auf MP2/6-31G*-Niveau ein auf 92° verkleinerter Si-C=C⁺-Winkel und ein auf 155° aufgeweiteter H-C=C⁺-Gegenwinkel berechnet^[79]. Der kleine Si-C-W-Winkel von $101.7(4)^\circ$ und der große Gegenwinkel N-C-W von $138.0(7)^\circ$ im 16-Elektronen-Carbenkomplex **3b** von Schubert et al.^[80a] lassen sich zwanglos als Folge einer α -C-Si-agostischen Wechselwirkung verstehen.



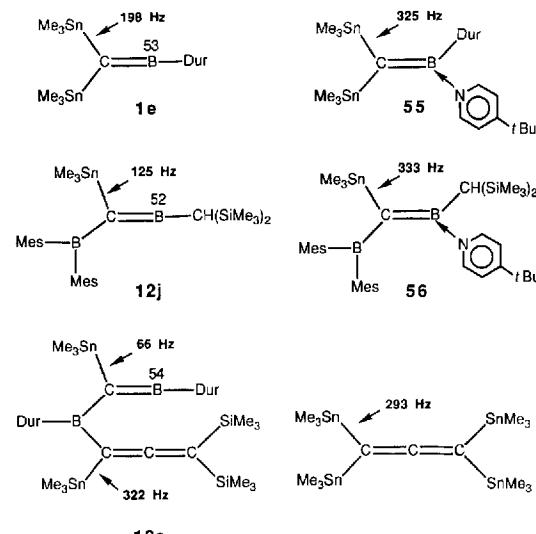
3.3.1.4. C-Sn-Hyperkonjugation in (Stannylmethylen)boranen

Starke σ - π -Wechselwirkung in (Stannylmethylen)boranen gibt sich im kleinen Sn-C=B-Winkel von $106.0(4)^\circ$ in **12j** zu erkennen, der sich den Li-C-B-Winkeln der Borataalkine **7a** und **28b** annähert, in denen das elektropositive



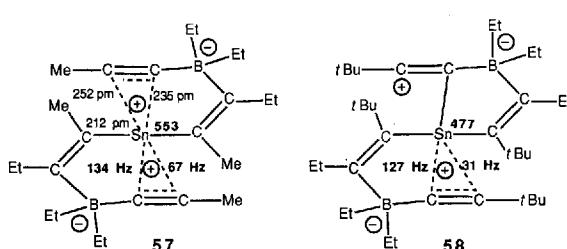
Lithium die Position des Stannylysubstituenten in **12j** einnimmt.

Parallel zur Winkelverzerrung findet man in **12j** starke Abschirmung des dikoordinierten Boratoms ($\delta^{11}\text{B} = 52$) wie in **1e** ($\delta^{11}\text{B} = 53$) und in **12s** ($\delta^{11}\text{B} = 54$) gegenüber **12f** bzw. **12l** ($\delta^{11}\text{B} = 80$ bzw. 82) und zusätzlich stark reduzierte ^{13}C - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten der Kohlenstoffatome der C-B-Doppelbindungen. Entsprechende Kopplungskonstanten normaler Größe – wie im Tetrakis(trimethylstannyl)allen^[80b] oder im Allenteil von **12s** – beobachtet man in den Pyridinaddukten **55** und **56**, in denen der Elektronenmangel intermolekular behoben ist.



Die Abnahme von Kopplungskonstanten ist ein Anzeichen für eine Schwächung von Bindungen, beispielsweise C-H-Bindungen in H-verbrückten Carbokationen^[81], hier der C-SnMe₃-Bindungen durch starke C-Sn-Hyperkonjugation. Die kleinere Kopplungskonstante in **12j** gegenüber **1e** läßt sich dadurch erklären, daß der Effekt in **12j** auf *eine* C-Sn-Bindung konzentriert ist, während er sich in **1e** auf *zwei* äquivalente σ -Bindungen verteilt. Die noch kleinere Kopplungskonstante in **12s** (66 Hz) dürfte auf größerem Elektronenmangel und geringerer sterischer Hinderung am dikoordinierten Boratom von **12s** gegenüber **12j** beruhen, die stärkere σ - π -Wechselwirkung als in **12j** ermöglichen. Auf die geringere Stabilisierung durch Aryl- als durch Bis(trimethylsilyl)methylgruppen wurde bereits hingewiesen (Abschnitt 3.2.2).

Kleine ^{13}C - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten wie in **12j** und **12s** wurden in den Verbindungen **57**^[71a] und **58**^[71b] beobachtet, die zunächst als π -Komplexe vorgestellt wurden^[71a]. Kürzlich wurde **58** als ein durch C-Sn-Hyperkonjugation stabilisiertes Vinylkation diskutiert^[71b]. Der obere

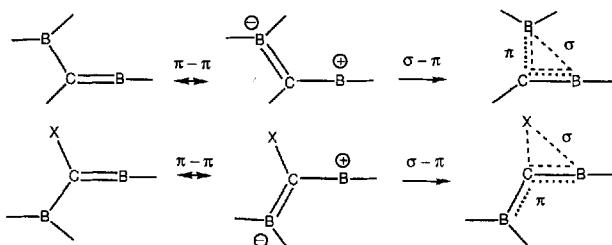


Teil der Formel **58** ist zur Verdeutlichung dieses Aspekts hier als Vinylkation mit β -Stannylysubstituent gezeichnet.

Ein Vergleich der Kristallstrukturdaten von **57** und **8c**^[17] (siehe Einleitung) legt die Bezeichnung „unsymmetrisch verbrücktes Vinylkation“ für **57** nahe. Die Ähnlichkeit der ^{13}C - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von **12s** und **57** lässt für **12s** einen stark verzerrten Sn-C=B-Winkel erwarten.

3.3.1.5. Verstärkung der σ - π -Wechselwirkung durch π - π -Delokalisierung in (Borylmethylen)boranen

π - π -Delokalisierung entsprechend Schema 3 in (Borylmethylen)boranen erhöht den Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom, macht dieses also zu einem besseren π -Acceptor (tiefer liegendes LUMO) für σ - π -Wechselwirkung. Die Fähigkeit des trikoordinierten Boratoms, die Elektronen seiner σ -Bindung zum C-Atom der C-B-Doppelbindung für σ - π -Wechselwirkung zur Verfügung zu stellen, wird durch die zuvor erwähnte π - π -Delokalisierung erhöht, da dem Boratom Elektronen zugeführt werden (Schema 10, vgl. den gementeiligen Effekt durch elektronegative Substituenten in **12f** und **12a**, Abschnitt 3.3.1.1). π - π -Delokalisierung in (Borylmethylen)boranen führt also zu verstärkter σ - π -Wechselwirkung. Die Häufigkeit von (Borylmethylen)boranen **12** – über die Hälfte der vorgestellten Methylenborane gehört zu diesem Typ – und ihre unerwartete thermodynamische Stabilität (siehe Abschnitt 2.7) finden durch diese synergistische Stabilisierung eine plausible Erklärung.



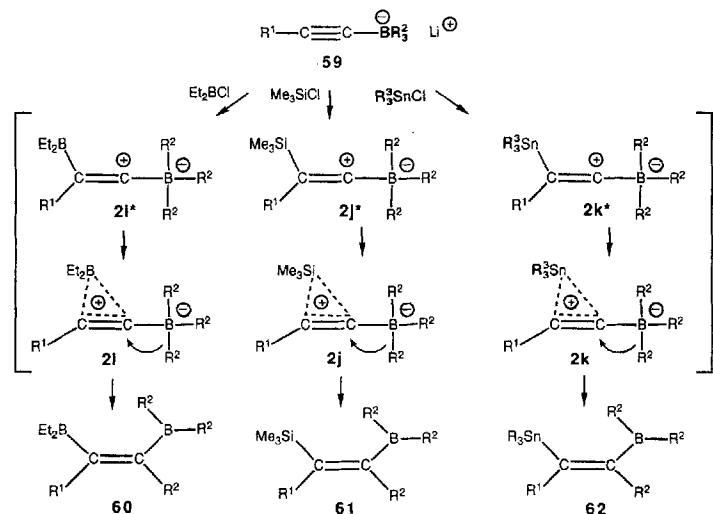
Schema 10. Synergistische Verstärkung von σ - π -Delokalisierung durch π - π -Delokalisierung.

In (Borylmethylen)boranen wie **10**, **12a** und **12k** fungiert das Boratom des Borylsubstituenten als π -Acceptor und seine σ -Bindung zum C-Atom der C-B-Doppelbindung als σ -Donor. In (Borylmethylen)boranen, die am C-Atom der C-B-Doppelbindung ein zweites elektropositives Atom tragen (Sn, Si, B, in Schema 10 allgemein mit X bezeichnet), kann die C-X- σ -Bindung die Rolle des σ -Donors übernehmen. Beispiele für X = Si oder Sn sind **12r** (Abschnitt 3.3.1.3) bzw. **12j** (Abschnitt 3.3.1.4). In (Diborylmethylen)boranen kann eine Borylgruppe die Rolle des π -Acceptors, die andere mit ihrer =C-B- σ -Bindung die Rolle des σ -Donors übernehmen. Dies sollte zu deutlich verschiedenen B-C=B-Winkeln führen, die bei **29a** (Abschnitt 3.3.1.2) mit 133.3(5) und 148.2(5) $^\circ$ auch gefunden wurden. Man kann daher vermuten, daß die unterschiedlichen B-C=B-Winkel in **45a** (siehe Abschnitt 3.3.2.2) (107.2(7) und 128.2(7) $^\circ$) nicht nur auf sterischer Hinderung durch die *tert*-Butylgruppe des einen Borylsubstituenten, sondern zum Teil auf dem zuvor geschilderten Effekt beruhen. Versuche zur Synthese von (Diboryl-

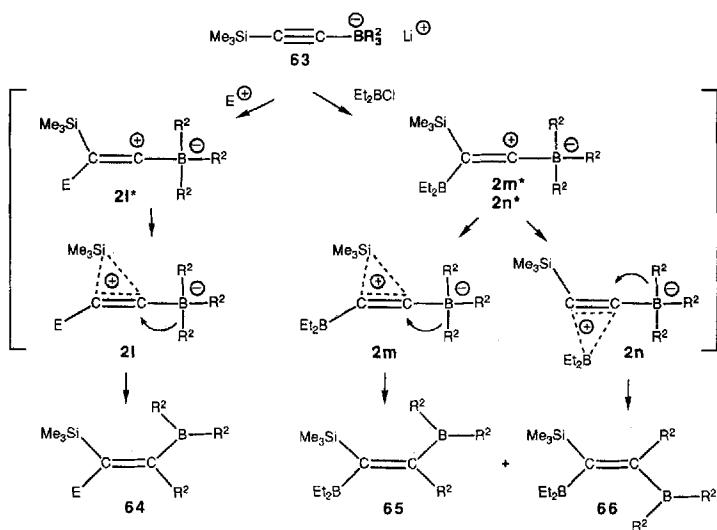
methylene)boranen mit identischen Borylsubstituenten haben noch nicht zum Erfolg geführt.

3.3.1.6. Boryl-, Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-verbrückte Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen

Die folgende Deutung experimenteller Befunde über Vinylkationen, die durch Substituenten mit elektropositiven Atomen in β -Stellung zum Elektronenmangelzentrum verbrückt sind, ist äquivalent mit der Deutung von Wrackmeyer^[82] über „ π -Komplexe von Alkinen“. Die stereoselektive Bildung der Alkenylborane **60**, **61** und **62** mit Boryl-, Silyl- bzw. Stannylsubstituenten in *cis*-Position zur Borylgruppe aus Alkinylboraten **59** und Chlordinethylboran, Chlortrimethylsilan (Köster^[83, 84]) bzw. Chlortrimethylstannan (Mortimer^[85]) sowie des Alkenylborans **64** mit Silylsubstituenten in *cis*-Position zur Borylgruppe aus Trimethylsilylalkinylboraten **63** und Elektrophilen E, die mit **59** nicht stereoselektiv reagieren (Köster^[84]), lassen sich wie folgt erklären: In den primär gebildeten Vinylkationen **2i***, **2j***,

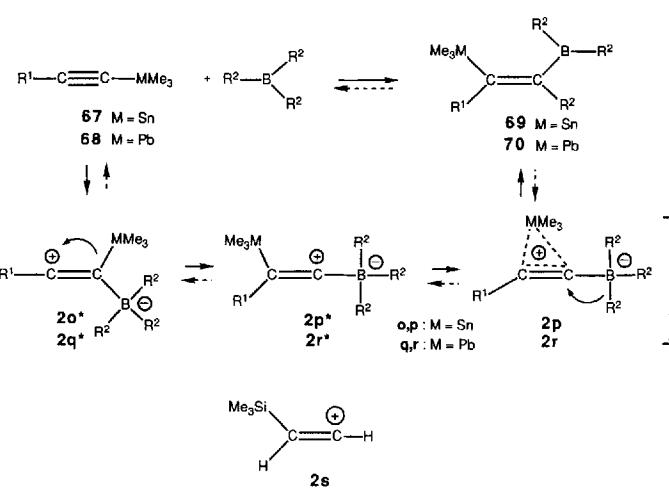


2k*, **2l*** wird infolge starker σ - π -Wechselwirkung (unsymmetrische Verbrückung durch BEt₂ in **2i**, SiMe₃ in **2j** und **2l** sowie SnR₃ in **2k**) eine Seite des Elektronenmangelzentrums



blockiert, so daß der wandernde Rest R^2 nur auf der gegenüberliegenden Seite eintreten kann.

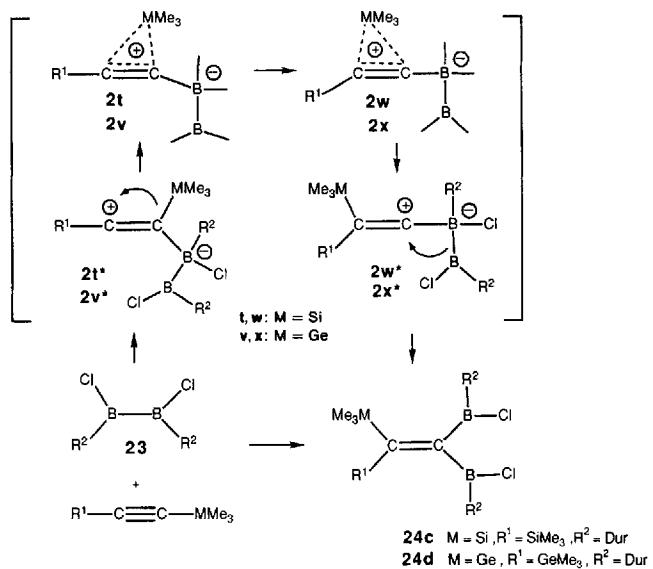
Die geringe Stereoselektivität bei der Umsetzung von **63** mit Chlordiethylboran zu **65** und **66** wurde auf „competition of the trimethylsilyl and the boryl groups“ zurückgeführt^[84]; zu ergänzen wäre: „bei der σ - π -Wechselwirkung im Zwischenprodukt $2m^* = 2n^*$, die zu den verbrückten Vinylkationen **2m** oder **2n** führen kann.“ Die Stereoselektivität bei Wrackmeiers Synthesen der Alkenylborane **69** und **70**^[82] mit Stannyl- bzw. Plumbylalkinen **68** und Trialkylboranen läßt sich entsprechend über die verbrückten Vinylkationen **2p** bzw. **2r** erklären, die über **2o*** bzw. **2q*** und deren Umlagerungsprodukte **2p*** bzw. **2r*** entstehen.



Auch die bemerkenswert leichte thermische Spaltung der $=C-C(R^2)$ -Bindungen der Vinylborane **69** und **70** unter Rückbildung von Trialkylboranen und Stannyl- bzw. Plumbylalkinen bereits bei Raumtemperatur^[82] (Umkehr der Bildung von **69** und **70**) dürfte hauptsächlich auf der beträchtlichen thermodynamischen Stabilisierung der Vinylkationen **2p** und **2r** durch starke C-Sn- bzw. C-Pb-Hyperkonjugation beruhen. Für das β -Trimethylsilyl-substituierte Vinylkation **2s** wurde diese Stabilisierung (gegenüber $H_2C=C^{\oplus}H$ **2u**) kürzlich massenspektrometrisch zu $43.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt^[23c], für **2p** und **2r** sind entsprechend der erheblich höheren Stabilisierungsenergie des β -Stannyl-substituierten Ethylkations **8k** gegenüber dem β -Silyl-substituierten Ethylkation **8i** (siehe Einleitung) also auch große Stabilisierungsenergien zu erwarten. Auf die Bedeutung der schwachen $=C-Sn$ zw. $=C-Pb$ -Bindungen und die Schwächung der $=C-C$ -Bindung durch C-C-Hyperkonjugation mit dem Boryl-Boratom hat bereits Wrackmeyer hingewiesen^[82].

Eng verwandt mit der Synthese der Alkenylborane **69** und **70** aus Stannyl- bzw. Plumbylalkinen und Trialkylboranen ist die Bildung der 1,1-diborylierten Alkene **24** aus Trimethylsilyl- bzw. Trimethylgermylalkinen und den Diboranen(4) **23** (siehe Abschnitt 2.3).

Im ersten Schritt dürften die Vinylkationen **2t*** bzw. **2v*** gebildet werden, die sich unter 1,2-Wanderung in die isomeren Vinylkationen **2w*** bzw. **2x*** umlagern, eine geringe Änderung, wenn man berücksichtigt, daß beide Kationen durch starke C-Si- bzw. C-Ge-Hyperkonjugation stark verzerrt, d.h. unsymmetrisch verbrückt (siehe **2t**, **2w** bzw. **2v**, **2x**)



sind. Die raschere Bildung 1,1-diborylierter Alkene mit Ge- Me_3 - anstelle der $SiMe_3$ -Substituenten – die Umsetzung zu **24c** erfordert vier Wochen, die zu **24d** dagegen nur drei Tage – steht in Einklang mit der größeren Stabilisierung von Carbokationen durch C-Ge-Hyperkonjugation (**8j**: $38.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[22d]) als durch C-Si-Hyperkonjugation (**8i**: $29.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[22d]). Stannylalkine reagieren mit den Diboranen(4) **23** unter Abspaltung von Chlortrimethylstannan zu Borylboreniren^[86].

3.3.2. σ - π -Wechselwirkungen des α -agostischen Typs A'

3.3.2.1. Ein Methylenboran mit C-Sn-Hyperkonjugation des Typs A'

Abbildung 2 zeigt die Struktur des Methylenborans **49a**^[58–60] im Kristall. Im Bereich der Substituenten an den dikoordinierten Boratomen treten Fehlordnungen auf: die Position Sn5 ist zu 57 % von Zinn und zu 43 % von Silicium, die Positionen Si6 und Si7 sind zu jeweils 78 % von Silicium

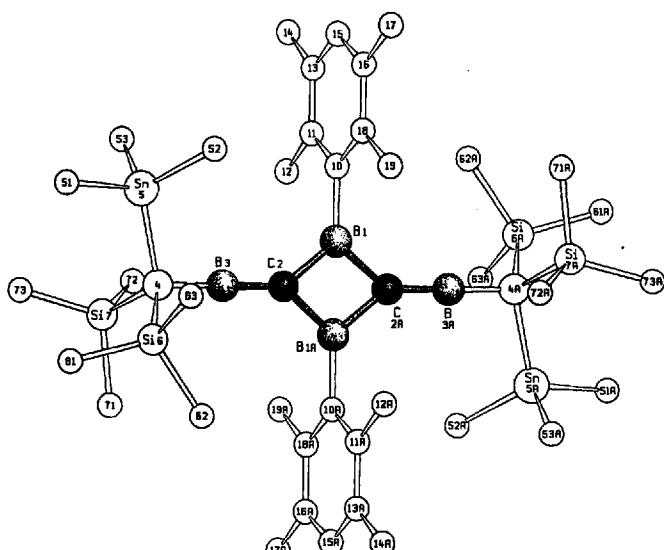
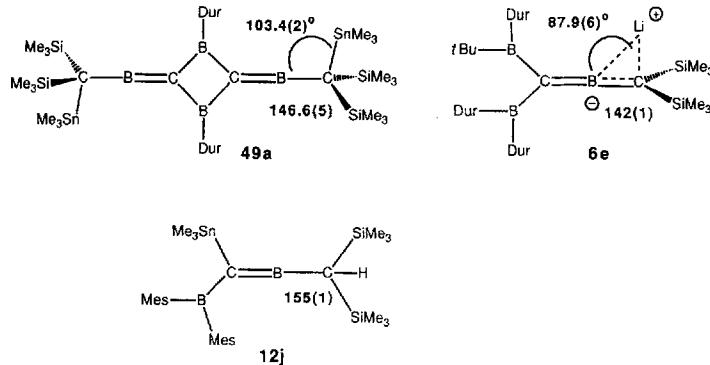


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung der Molekülstruktur von **49a** im Kristall.

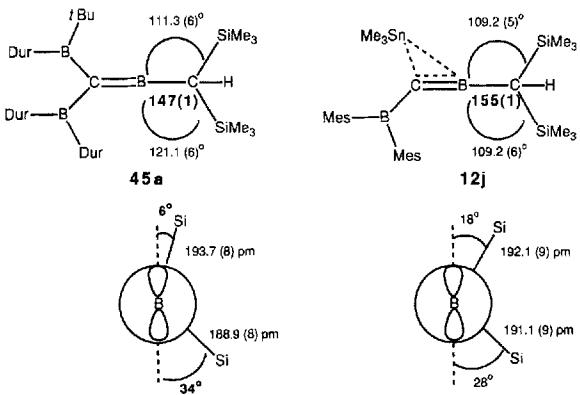
und zu 22% von Zinn besetzt^[60]. Der beobachtete B-C-Sn-Winkel von 103.4(2)° gibt also nur einen Teil der Verzerrung durch C-Sn-Hyperkonjugation wieder. Der Winkel nähert sich dem B-C-Li-Winkel im Borataallen **6e**^[9a] an, in dem das elektropositive Li⁺ die Position des Stannylsubstituenten in **49a** einnimmt.



Die B-CSi₂-Einfachbindung in **49a** ist mit 146.6 pm erheblich kürzer als die entsprechende Bindung in **12j** (155(1)), sie nähert sich in der Länge der B-CSi₂-Doppelbindung (142(1)) im 2-Borataallen **6e**.

3.3.2.2. Bevorzugung einer von zwei äquivalenten σ-Bindungen bei starker σ-π-Wechselwirkung in einem [Bis(trimethylsilyl)methyl]methylenboran

Abbildung 3 zeigt die Struktur des Methylenborans **45a**^[56, 57a] im Kristall. Starke C-Si-Hyperkonjugation des Typs A' gibt sich in der kurzen B-CSi₂-Bindung (147(1) pm gegenüber 155(1) pm in **12j**) zu erkennen.



Zum kleinen Torsionswinkel von 6° gehört der lange C-Si-Abstand von 193.7(8) pm und der kleine B-C-Si-Winkel von 111.3(6)°, zum großen Torsionswinkel von 34° der deutlich kürzere C-Si-Abstand von 188.9(8) pm und der größere B-C-Si-Winkel von 121.1(6)°. Diese Daten zeigen, daß eine der beiden äquivalenten C-SiMe₃-σ-Bindungen der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe bei deren σ-π-Wechselwirkung mit dem Elektronenmangelzentrum am dikoordinierten Boratom bevorzugt wird. Bevorzugungen einer von zwei (oder drei) äquivalenten σ-Bindungen bei der Wechselwirkung mit Elektronenmangelzentren sind bei Carbokationen^[87] und Übergangsmetallkomplexen mit agostischer Wechselwirkung^[7, 34] wohlbekannt; typische Beispiele sind die Vinylkationen **2a** und **2u** (siehe Einleitung).



Beim Vinylkation **2y** führt dieser Effekt zu diastereotopen Trimethylsilylgruppen der CH(SiMe₃)₂-Gruppe, wie im ¹³C-NMR-Spektrum zu erkennen^[32a]. Die Barriere des Austauschs dieser Gruppen von 7.5 kcal mol⁻¹ ist ein quantitatives Maß für die Größe dieser Bevorzugung, die eine charakteristische Konsequenz starker nichtklassischer Wechselwirkung mit Verzerrung in Richtung auf eine 3c-2e-Bindung ist. Bei π-π-Wechselwirkung eines Elektronenmangelzentrums mit zwei äquivalenten π-Donoren, beispielsweise im Divinylmethyl-Kation, sind einseitige Bevorzugungen unbekannt.

3.3.3. σ-π-Wechselwirkungen des β-agostischen Typs B

3.3.3.1. Ein Mesityl-verbrücktes (Borylmethylen)boran

Die 3c-2e-Bindung im Mesityl-verbrückten (Borylmethylen)boran **15a** zeigt sich in den langen Bindungen zwischen den Boratomen und dem *ipso*-C-Atom der Mesitylgruppe (174.8(9) und 176.9(8) pm) und dem für formal nicht aneinander gebundene Boratome kurzen B-B-Abstand von 188.3(9) pm^[1g].

Abschirmung der Boratome durch Verbrückung, d.h. Erhöhung der Koordinationszahl, und durch symmetrische π-π-Delokalisierung – im Gegensatz zur unsymmetrischen ent-

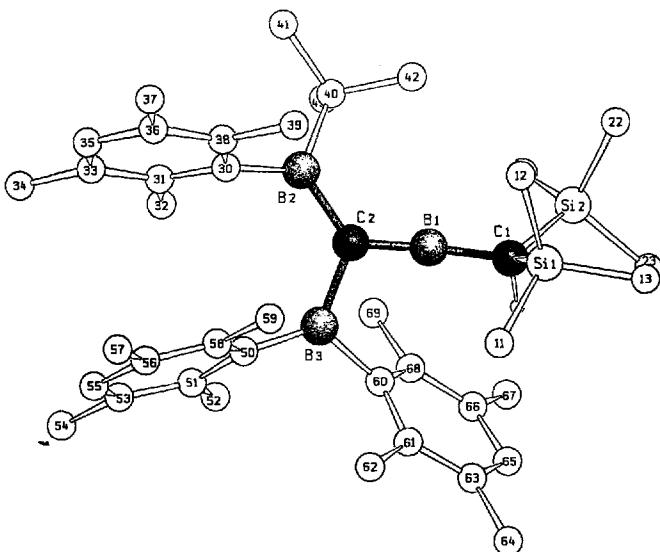


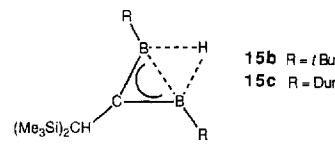
Abb. 3. SCHAKAL-Zeichnung der Molekülstruktur von **45a** im Kristall.

Während die C-Si-Abstände und die zugehörigen Torsionswinkel (siehe Newman-Projektionen) für die beiden C-SiMe₃-Bindungen in **12j** sich nur wenig unterscheiden, weichen sie in **45a** erheblich voneinander ab.

sprechend Schema 3 bei nicht verbrückten und cyclischen Methylenboranen (Abschnitte 3.3.3.3 und 3.3.3.4) – ergibt eine chemische Verschiebung ($\delta^{11}\text{B} = 42$), die nicht mit einem in Lösung raschen Topomerisierungsgleichgewicht des klassischen Methylenborans **15a*** zu vereinbaren ist^[18].

Das Methylenboran **12n**^[48] mit Bis(trimethylsilyl)methylgruppen anstelle der *tert*-Butylgruppen in **15a***/**15a** ist nicht verbrückt, seine NMR-Spektren zeigen die für raschen Austausch der Mesitylgruppe zwischen den beiden Boratomen typischen Signalverbreiterungen. Im Übergangszustand des Austauschs dürfte die verbrückte Struktur **15d** vorliegen. Die Barriere des Austauschs läßt sich NMR-spek-

2e-Bindung in **15u**. Um die berechneten Daten anhand einer Röntgenstrukturanalyse experimentell zu überprüfen, haben wir **15c**^[51] hergestellt, bisher aber leider keine Einkristalle erhalten.

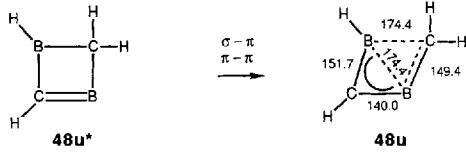
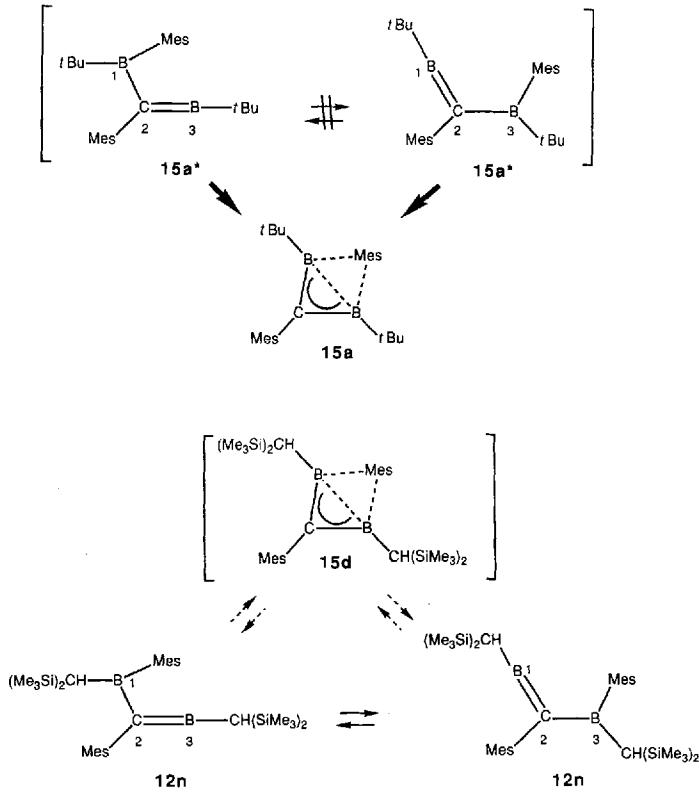


Die Brücke in **15b** läßt sich im Gegensatz zu der in **15a** weder mit der Lewis-Base Pyridin noch mit *tert*-Butyllithium öffnen^[35], ein weiterer Hinweis darauf, daß die 3c-2e-Bindung in **15b** stärker ist als in **15a**.

Die Boratome in **15b** und **15c** sind gegenüber denen in **15a** deutlich abgeschirmt ($\delta^{11}\text{B} = 27$ und 23 gegenüber 42), bei ähnlicher symmetrischer π - π -Delokalisierung auch ein Hinweis auf eine stark ausgeprägte 3c-2e-Bindung in **15b, c**.

3.3.3.3. Das nichtklassisch verbrückte, cyclische (Borylmethylen)boran 3,4-Dihydro-1,3-diboret

In Zusammenhang mit Methylenboranen wurde starke σ - π -Wechselwirkung des β -agostischen Typs **B** erstmals von Schleyer auf der Basis von ab-initio-Rechnungen für das cyclische (Borylmethylen)boran **48u***/**48u** vorgeschlagen^[25b], das energieärmste System der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$. Neben unsymmetrischer π - π -Delokalisierung wie in offenkettigen (Borylmethylen)boranen weist **48u** eine starke 3c-2e-Bindung auf.



troskopisch zu 10 kcal mol^{-1} bestimmen. Die Energiedifferenz zwischen der verbrückten Form im Grundzustand bei **15a** und in **15d**, dem Übergangszustand der Topomerisierung von **12n**, ist also deutlich größer als 10 kcal mol^{-1} . Dies zeigt die starke Wirkung der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Substituenten am Elektronenmangelzentrum auf die Stärke der 3c-2e-Bindung, die sich mit Herabsetzung des Elektronenmangels am dikoordinierten Boratom durch C-Si-Hyperkonjugation (vgl. Abschnitt 3.3.2.2) erklären läßt. Zusätzliche sterische Effekte sind nicht auszuschließen.

3.3.3.2. H-verbrückte (Borylmethylen)borane

Die 3c-2e-Bindung in **15b**, das wir 1985 als 1,3-Diboraallylsystem mit B-H-B-Brücke vorgestellt haben^[35], entspricht qualitativ der in **15a**^[18]. Für das unsubstituierte **15u**^[66a, b] wurde auf MP2/6-31G*-Niveau^[66c] ein B-B-Abstand berechnet, der mit 170.9 pm erheblich kürzer ist als der in **15a** (188.3(9) pm), ein deutlicher Hinweis auf eine stärkere 3c-

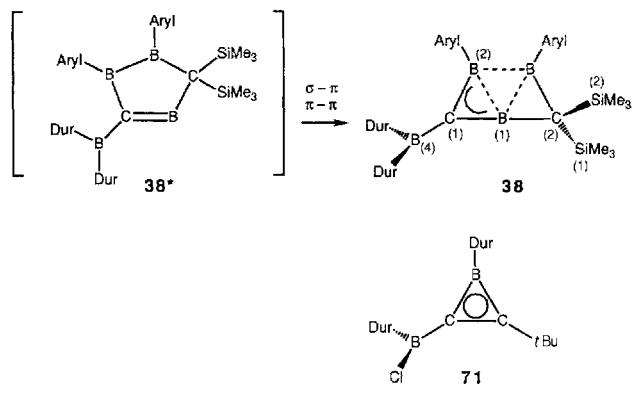
Unsere Versuche, Verbindungen des Typs **48** in Substanz herzustellen, waren bisher erfolglos. Bei der thermischen Eliminierung von Arylstannanen aus den 1,3-Diboretanen **20a, b** dürften **48a, b** (siehe Abschnitt 2.12) als reaktive Zwischenstufen der Bildung der Methylenborane **49**^[58–60] auftreten. Die thermodynamische Stabilisierung von **48a, b** durch σ - π -Delokalisierung sehen wir als Ursache für die ungewöhnlich leichte 1,2-Eliminierung von Arylstannanen aus **20a, b** an.

3.3.3.4. Ein cyclisches, nichtklassisches (Diborylmethylen)-boran mit Trapez-Geometrie, ein Musterbeispiel für σ - π -Wechselwirkungen verschiedener Art

Abgesehen vom Borylsubstituenten kann das cyclische Methylenboran **38**^[1b] als Homologes von **48** mit einer zusätzlichen B-Aryl-Einheit angesehen werden. An die Stelle der 3c-2e-Bindung mit zwei Bor- und einem Kohlenstoffatom in **48** tritt hier eine 3c-2e-Bindung mit drei Boratomen mit deutlich verschiedenen langen B-B-Abständen, bei deren

Bildung der fiktive klassische Fünfring **38*** zum Trapez **38** verzerrt wird.

Unsymmetrische π - π -Delokalisierung der π -Elektronen der C-B-Doppelbindung führt hier, wie erwartet, zu einer deutlichen Verlängerung dieser C-B-Doppelbindung auf 142.5 pm. Die kurze C1-B4-Bindung von 152.0(5) pm deutet auf C-B-Hyperkonjugation der gespannten C1-B1- und C1-B2- σ -Bindungen mit dem leeren p-Orbital am trikoordinierten exocyclischen Boratom B4 hin, die ebenfalls zu einer Verlängerung der C1-B1-Bindung des Rings beiträgt. Ähnliche Verzerrungen wurden für C-Borylborationen berechnet^[25b] und für das C-Borylboriren **71** beobachtet^[86b].



C-Si-Hyperkonjugation des Typs A' unter der für σ - π -Wechselwirkung charakteristischen Bevorzugung einer von zwei äquivalenten C-SiMe₃- σ -Bindungen (vgl. Abschnitt 3.3.2.2) findet mit dem durch π - π -Delokalisierung positivierten Boratom der C-B-Doppelbindung statt. Zum kleinen B1-C2-Si2-Winkel von 102° gehört der lange C2-Si2-Abstand von 191 pm und der kleine Torsionswinkel der C2-Si2-Bindung mit dem p-Orbital am Bor (15°), zum großen B1-C2-Si1-Winkel von 124° die relativ kurze C2-Si-Bindung von 188 pm und der große Torsionswinkel (34°)^[1h, 54].

Mit C-B- und C-Si-Hyperkonjugation sowie nichtklassischer Verbrückung sind an der Struktur von **38** starke und sehr starke σ - π -Wechselwirkungen der Typen A' und B beteiligt, mit den 1,2- und 1,3-Umlagerungen, die zu **38** führen (siehe Abschnitte 2.7 und 2.8), auch die Extremformen zu den Typen A und B.

4. Reaktionen

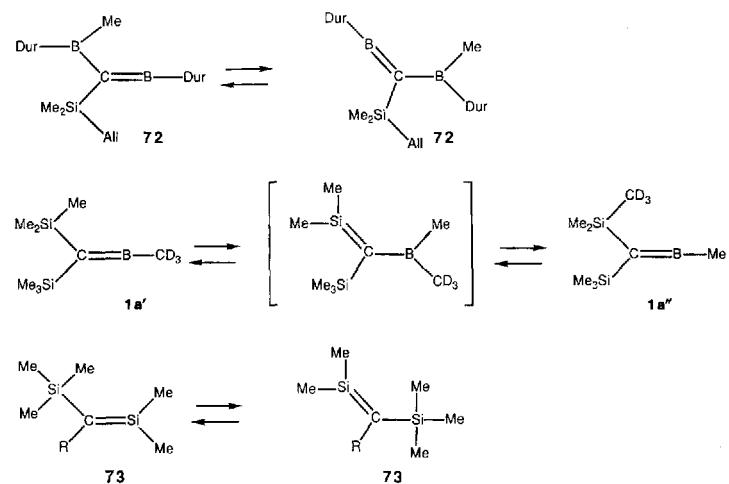
Zahlreiche charakteristische Reaktionen von Methylenboranen wurden bereits in Abschnitt 2 „Synthesen“ vorgestellt, durch Addition von Lewis-Basen zugängliche Addukte wurden in Abschnitt 3 zum Vergleich herangezogen. Eine Beschreibung aller bekannten Reaktionen von Methylenboranen hätte den Rahmen dieser Übersicht gesprengt. Im folgenden werden intramolekulare Reaktionen behandelt, deren geringe Energiebarrieren auf nichtklassische 3c-2e-Bindungen im Übergangszustand zurückzuführen sein dürften. Bei 1,2- und 1,3-Wanderungen sind sie vom α - und β -agostischen Typ; Additionen von C-H-Bindungen an die C-B-Doppelbindung werden entsprechend Schema 5 der Einleitung als Extremformen γ -, δ - und ϵ -agostischer Wechselwirkungen angesehen.

4.1. Topomerisierungen

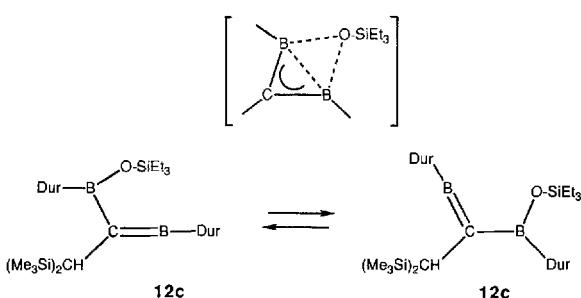
4.1.1. Topomerisierungen unter 1,3-Wanderung

Topomerisierungen unter 1,3-Wanderung einer Gruppe R vom tri- zum dikoordinierten Boratom sind charakteristische Reaktionen von (Borylmethylen)boranen wie **12** (**12n**: siehe Abschnitt 3.3.3.1), **12c**^[51] oder **72**^[51]. Sie entsprechen den Topomerisierungen von (Silylmethylen)silanen **73** (Wiberg^[39b]) unter 1,3-Wanderung von Methylgruppen vom tetra- zum trikoordinierten Siliciumatom.

Die Isotopomerisierung von Paetzolds (Silylmethylen)boran **1a'** zu **1a''**^[3e] unter doppelter 1,3-Wanderung, zunächst vom tetrakoordinierten Silicium- zum dikoordinierten Boratom, dann vom trikoordinierten Bor- zum trikoordinierten Siliciumatom, ist zwischen die Topomerisierungen von **72** und **73** einzuordnen.

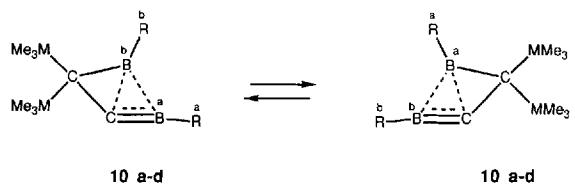


Bei (Borylmethylen)boranen sind neben Wanderungen von Methylgruppen (**72**: $G^\ddagger = 12 \text{ kcal mol}^{-1}$) auch solche von Arylgruppen, (**12o**^[54], **12n**: $G^\ddagger = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ (siehe Abschnitt 3.3.3.1)) und OSiEt₃-Gruppen (**12c**: $G^\ddagger = 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[51]) beobachtet worden. Die relativ niedrigen Aktivierungsenergien dieser Umlagerungen, bei denen B-C-, bei **12c** sogar B-O-Bindungen, gebrochen werden müssen, lassen sich zwanglos durch zu **15** analoge stabilisierte Übergangszustände mit π - π - und σ - π -Delokalisierung des β -agostischen Typs B erklären.

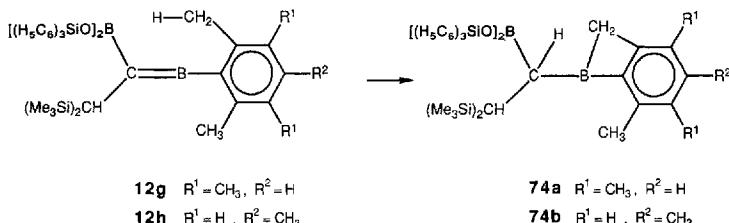


4.1.2. Topomerisierungen unter doppelter 1,2-Wanderung

Die Boratome und die an sie gebundenen Substituenten R der verbrückten Boriranylideneborane **10a-d** sind NMR-

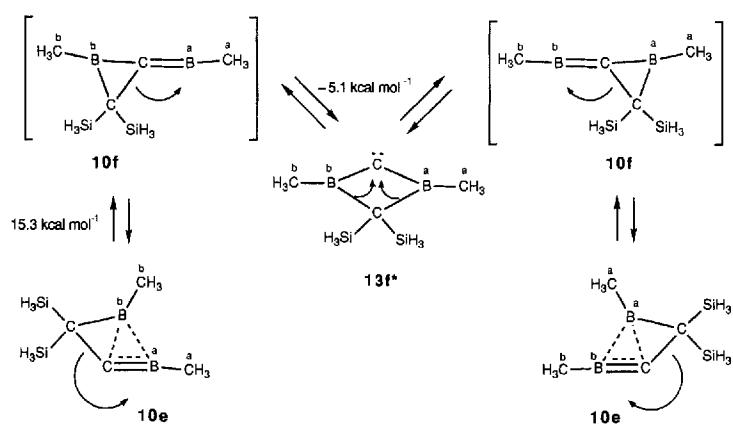


10 a-d



spektroskopisch nur unterhalb bestimmter Temperaturen unterscheidbar. Signalverbreiterungen und Koaleszenz zeigen rasche Topomerisierungen mit Austauschbarrieren von 11.4–12.5 kcal mol⁻¹^[1a, 88, 89] an.

Durch ab-initio-Rechnungen für **10e** haben von Schleyer et al.^[25b] gezeigt, daß diese Umwandlung über **10f** als Übergangszustand und das Diborylcarben **13f/13f*** als Zwischenstufe abläuft. π - π -Delokalisierung wie in anderen (Borylmethylen)boranen (siehe Schema 3) gibt sich in **10f** im kurzen =C–B-Abstand von 146.1 pm zu erkennen, starke C–C-Hyperkonjugation der gespannten C–C- σ -Bindung des Dreirings mit dem durch π - π -Delokalisierung positivierten, dikoordinierten Boratom im gegenüber **10e*** um 29° verkleinerten C–C=B-Winkel von 124°, im großen Gegenwinkel B–C–B von 177.1° und in der langen C–C-Bindung



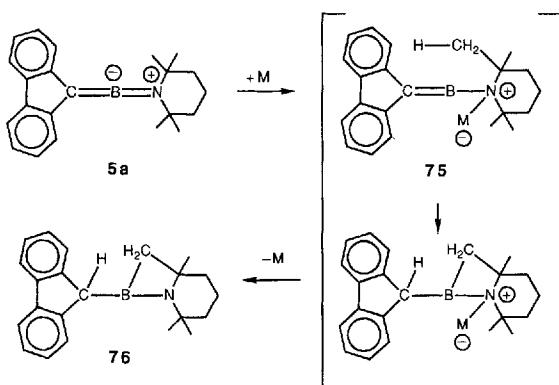
(162.3 pm) des Dreirings. Vollständige Übertragung dieser C–C- σ -Bindung auf das benachbarte Elektronenmangelzentrum liefert über eine erste 1,2-Wanderung das Diborylcarben **13f/13f*** mit äquivalenten Boratomen und daran gebundenen Gruppen. In diesem ist durch die bereits in der Einleitung für **13a** beschriebene starke Verzerrung durch σ - π -Wechselwirkung der Si₂C–B- σ -Bindungen mit dem durch π - π -Delokalisierung positivierten Carben-C-Atom die zweite 1,2-Wanderung unter Übertragung dieser σ -Bindung zum Carben-C-Atom vorbereitet. Nach dieser Wanderung ist das ehemalige Dreiring-Boratom B^b in das Boratom einer C–B-Doppelbindung umgewandelt. Wiederausbildung der starken σ - π -Wechselwirkung – die am Anfang geopfert werden mußte – mit der C–B- σ -Bindung des Dreirings schließt die Topomerisierung ab.

4.2. Intramolekulare Addition von C–H-Bindungen an die C–B-Doppelbindung von Methylenboranen

4.2.1. Bildung borhaltiger Vierringe

Die Methylenborane **12g, h** wandeln sich beim Schmelzen (166 bzw. 135 °C) glatt in die Benzo-1,2-dihydroborete **74a, b** um^[51].

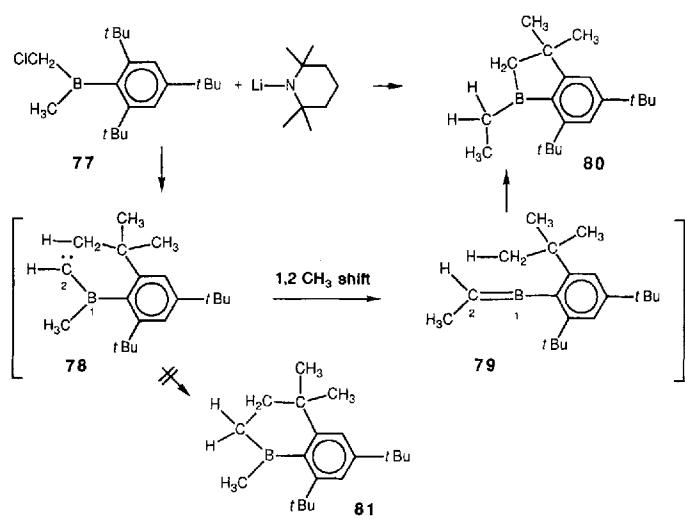
Beim Versuch, das Amino(methylen)boran **5a** mit $[(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ oder $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) zu den entsprechenden π -Komplexen umzusetzen, erhielten Nöth et al. das Produkt **76**^[2k], dessen Bildung sich zwanglos erklären läßt, wenn man annimmt, daß das Metall das Elektronenpaar am Stickstoff für sich beansprucht, womit ein Methylenboran **75** entsteht, das nicht mehr durch π - π -Delokalisierung stabilisiert ist und – wie im zuvor beschriebenen Fall – unter intramolekularer C–H-Addition an die hochreaktive C–B-Doppelbindung reagiert.



Die hier beschriebenen Additionen von C–H-Bindungen an Doppelbindungen mit dikoordinierten Boratomen können als Extremformen γ -agostischer Wechselwirkungen^[17] angesehen werden.

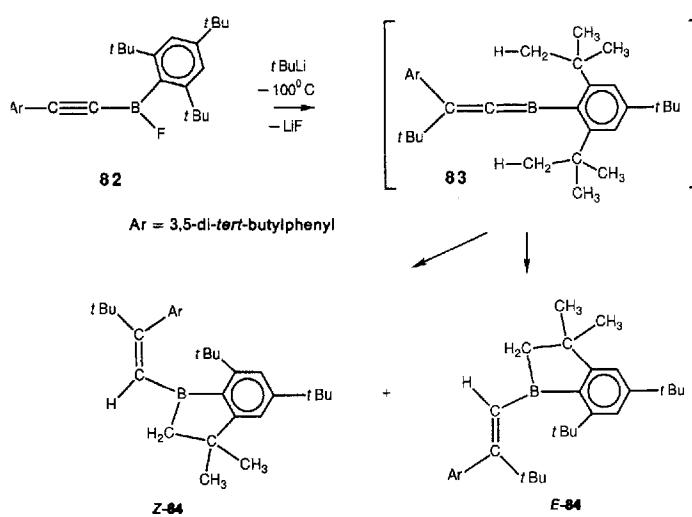
4.2.2. Bildung borhaltiger Fünfringe

Beim Versuch, aus dem über 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-difluorboran^[90] zugänglichen Chlormethyl(methyl)boran



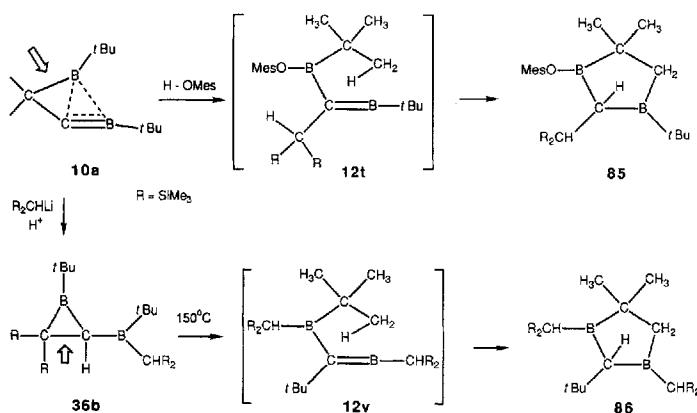
77^[90] mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in Ether bei -65°C durch α -Eliminierung über das Borylcaren **78** das Methylenboran **79** herzustellen, erhielten wir in guter Ausbeute (90 %) das Boraindan **80**^[90] mit einer Ethylgruppe am Boratom. Seine Bildung lässt sich zwangsläufig durch Addition der C-H-Bindung einer *ortho*-*tert*-Butylgruppe an die hochreaktive C-B-Doppelbindung in **79** erklären.

Eine direkte Einschiebung des Carben-C-Atoms in eine C-H-Bindung, die zum Sechsring **81** mit einer Methylgruppe am Boratom führen würde, tritt – wenn überhaupt – nur in untergeordnetem Maße auf. Beim Versuch, aus dem Alkinylfluorboran **82** und *tert*-Butyllithium bei -120°C in THF das Boraallen **83** oder sein THF-Addukt herzustellen, erhielten wir die stereoisomeren Vinylboraindane **E-84** und **Z-84**^[90].



Diese Einschiebungen entsprechen denen, die bei Verbindungen beobachtet wurden, in denen die 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe an ein starkes Elektronenmangelzentrum gebunden ist^[91]. Zur kinetischen Stabilisierung von Verbindungen mit niedrig koordinierten Hauptgruppenelementen ohne Elektronenmangelzentren hat sich das von Yoshifuji^[92] bei Verbindungen mit dikoordiniertem Phosphor eingeführte „Supermesityl“ (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) als Substituent dagegen hervorragend bewährt^[93].

Beim Versuch, analog zur Spaltung des Dreirings in **10c** unter Bildung von **12f** (siehe Abschnitt 2.4) aus **10a** und 2,4,6-Trimethylphenol **12t** herzustellen, erhielten wir glatt das Diborolan **85**^[88]. Beim Schmelzen (150°C) des Borirans

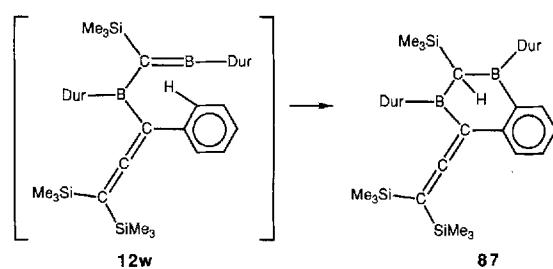


36b entsteht statt des analog zur Bildung von **5h** aus dem Boriran **36a** (siehe Abschnitt 2.8) erwarteten Methylenborans **12v** quantitativ das Diborolan **86**^[94].

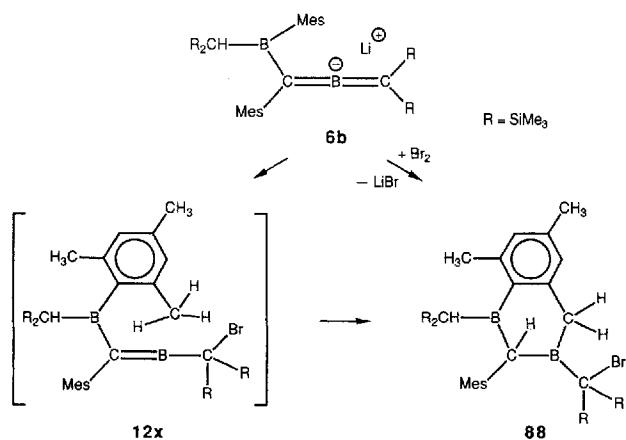
Fehlende elektronische Stabilisierung der Methylenborane **79**, **83** und **12t** und geometrisch günstige Übergangszustände für die δ -agostische Aktivierung ihrer C-H-Bindungen (siehe Schema 5) dürften dafür verantwortlich sein, daß diese intramolekularen Additionen bereits bei sehr tiefen Temperaturen stattfinden. Beim durch C-Si- und C-B-Hyperkonjugation stabilisierten **12v** dürfte die hohe Temperatur bei seiner Bildung die C-H-Addition an die C-B-Doppelbindung begünstigen (vgl. Bildung von **74a, b**).

4.2.3. Bildung borhaltiger Sechsringe

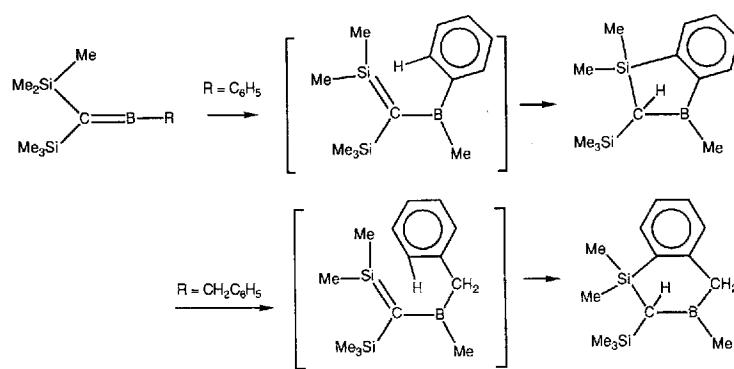
Beim Versuch, aus **10c** und Phenyltrimethylsilylacetylen analog zur Bildung von **12r** (siehe Abschnitt 2.13) das Methylenboran **12w** herzustellen, erhielten wir **87**^[51]. Trotz der



Stabilisierung von **12w** durch C-Si und C-B-Hyperkonjugation findet – wahrscheinlich wegen optimaler geometrischer Voraussetzungen – bereits bei Raumtemperatur intramolekulare C-H-Addition an die C-B-Doppelbindung statt. Die Bildung von **88**^[48] aus **6b** und Brom lässt sich über eine entsprechende Extremform einer ε -agostischen Wechselwirkung erklären, wenn man als Zwischenstufe **12x** annimmt.



Eng verwandt mit den beschriebenen C-H-Additionen an C-B-Doppelbindungen sind von Paetzold et al.^[3e] bei hohen Temperaturen (560°C) beobachtete Reaktionen von (Silylmethylen)boranen, bei denen sich C-H-Bindungen intramolekular an C-Si-Doppelbindungen addieren, die zuvor durch 1,3-Wanderung einer Methylgruppe vom tetrakoordinierten Siliciumatom zum dikoordinierten Boratom (vgl. Abschnitt 4.1.1) entstanden sind (Schema 11).



Schema 11.

5. Zusammenfassung

Methylenborane, die isoelektronisch mit Vinylkationen sind, ergänzen die Reihe der bekannten Elektronenmangelverbindungen um Glieder, die es ermöglichen, σ - π -Delokalisierung (Hyperkonjugation, nichtklassisches Verhalten, Bildung mehr oder weniger stark ausgeprägter Drei-Zentren-Zwei-Elektronenbindungen) von σ -Bindungen zu elektropositiven Atomen in β -Stellung zu einem Elektronenmangelzentrum spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. In Methylenboranen mit trikoordinierten Boratomen in β -Stellung zum Elektronenmangelzentrum wird diese σ - π -Delokalisierung durch zusätzliche π - π -Delokalisierung der π -Elektronen der C-B-Doppelbindung zum Boratom des Borylsubstituenten, die den Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom erhöht, synergistisch verstärkt. Eindrucksvolle Konsequenzen starker σ - π -Delokalisierung des α -agostischen Typs sind Winkelverzerrungen um bis zu 65° , Abnahme von NMR-Kopplungskonstanten bis auf 20 % ihres Normalwertes und NMR-Abschirmung der Elektronenmangelzentren um bis zu $\Delta\delta = 65$. Starke σ - π -Wechselwirkungen des β -agostischen Typs sind in Mesityl- und H-verbrückten (Borylmethylen)boranen sowie in einem cyclischen Methylenboran mit Trapez-Geometrie realisiert. Niedrige Aktivierungsenergien von Umlagerungen unter 1,3-Wanderungen von Substituenten vom tri- zum dikoordinierten Boratom, die charakteristisch für (Borylmethylen)borane sind, werden durch Übergangszustände erklärt, die durch σ - π -Delokalisierung des β -agostischen Typs stabilisiert sind. Die an Methylenboranen gesammelten Erkenntnisse vervollständigen das Wissen über σ - π -Delokalisierung in einem bei Carbokationen nicht oder nur in Ausnahmefällen zugänglichen Bereich.

6. Ausblick

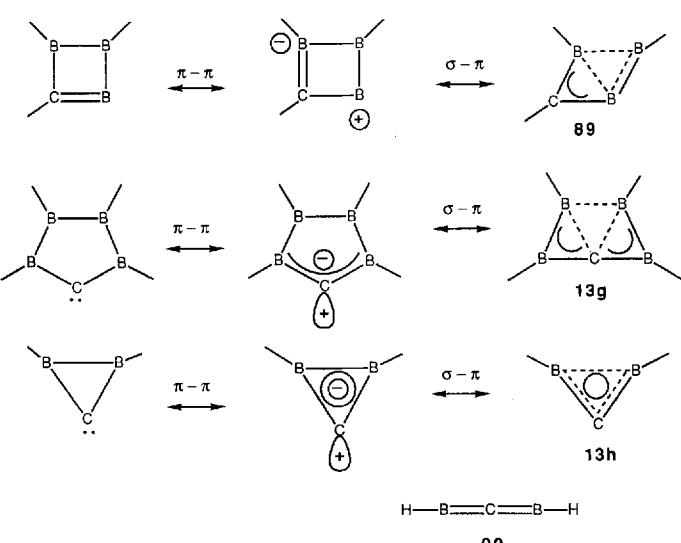
Die Chemie der Methylenborane hat sich bei uns im wesentlichen nicht durch Planung und Absicht, sondern durch Zufall und Überraschung („not by intention, but by chance and surprise“ (G. Wittig^[95])) entwickelt. Weitere erfreuliche Überraschungen wären willkommen. Eines der Ziele, die uns



Schema 12. Isostere der Methylenborane.

lohnenwert erscheinen, ist z.B. das bisher nur rechnerisch behandelte^[96] letzte Isoster der in Schema 12 gezeigten Reihe.

Ein einfacher Weg zu Borylcaben und Diborylcaben würde Methylenborane bzw. (Borylmethylen)borane generell zugänglich machen. (Halogenmethylen)borane wären als Analoga von β -Halogen-substituierten Vinylkationen^[97] von Interesse, aber auch als Edukte zur Herstellung einfacher Borataalkine $R-C\equiv B^-Ar$. Aus diesen sollten sich beliebig substituierte Methylenborane, auch die fehlenden mit β -Plumbyl-Substituenten sowie Edukte zur Herstellung von Vierringen mit drei Boratomen synthetisieren lassen. Das nichtklassische cyclische Methylenboran **48**^[25b] sollte bei geeigneter Substitution ebenso in Substanz zugänglich sein wie das verwandte Methylenboran **89** und das analog stabilisierte Diborylcaben **13g**.



Wohl nur in einer Matrix dürften die einfachsten cyclischen Diborylcabene, die Diboriranylidene **13h**, aromatische 2π -Elektronensysteme, die zugleich eine klassische und eine nichtklassische 3c-2e-Bindung enthalten, nachweisbar sein. Nach Rechnungen von Schleyer et al.^[98] ist die Stammverbindung CB_2H_2 , die eine lange B-B-Bindung (191.4 pm) und kurze C-B-Bindungen (138.0 pm) aufweist, um 1.2 kcal mol⁻¹ stabiler als das 1,3-Diboraallen **90**, das jüngst in einer Argonmatrix charakterisiert wurde^[99].

Die in dieser Übersicht zusammengefaßten eigenen Ergebnisse verdanke ich der engagierten Arbeit von J. Allwohn, C. Balzereit, G. Baum, A. Höfner, R. Hunold, H. Khusik, C. Kybart, K. Kyritsis, U. Lippold, H. Lukasch, S. Mehle, H. Meyer, H. Michel, R.G. Müller, M. Pilz, C. Pues, G. Schmidt-Lukasch, M. Stadler, N. Stamatis, R. Wehrmann, C. Wieczorek, P. Willershausen und B. Ziegler. Prof. Dr. W. Massa, Marburg, danke ich für die Bestimmung zahlreicher Kristallstrukturen und für die Einweisung und Betreuung meiner Mitarbeiter, die selbst Röntgenstrukturanalysen durchgeführt haben; weiter danke ich Prof. Dr. S. Berger, Marburg, Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Erlangen, Prof. Dr. H.-U. Siehl, Tübingen, Prof. Dr. Y. Apeloig, Haifa, und Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Bayreuth, für gute Kooperation, Prof. Dr. B. Bogdanović, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, für Informationen zur Herstellung von hochreaktivem Magnesium, Prof. Dr. P. Paetzold, Aachen, für wertvolle Rat-

schläge zur Gestaltung dieser Übersicht und Frau I. Bublys für ihre Geduld beim Schreiben des Manuskripts. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für materielle Unterstützung.

Eingegangen am 31. August 1992,
veränderte Fassung am 3. März 1993 [A 909]

- [1] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878; b) R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *ibid.* **1989**, *101*, 759–761 bzw. **1989**, *28*, 781; c) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1989**, *101*, 761–763 bzw. **1989**, *28*, 784; d) J. Allwohn, R. Hunold, R.-G. Müller, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 290–298; e) M. Pilz, H. Michel, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 438–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 401; f) C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1990**, *102*, 435–436 bzw. **1990**, *29*, 398–399; g) M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1990**, *102*, 436–438 bzw. **1990**, *29*, 399; h) A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1991**, *103*, 580–582 bzw. **1991**, *30*, 594; i) P. Willershausen, A. Höfner, J. Allwohn, M. Pilz, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 983–991; j) P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384; k) R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *ibid.* **1984**, *96*, 369–370 bzw. **1984**, *23*, 369; l) R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *ibid.* **1984**, *96*, 810–811 bzw. **1984**, *23*, 826–827; m) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *ibid.* **1987**, *99*, 559–560 bzw. **1987**, *26*, 546; n) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1987**, *99*, 790–791 bzw. **1987**, *26*, 798; o) A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1011–1014.
- [2] a) H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716; b) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 416; c) B. Glaser, E. Haneczek, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667; d) H. Nöth, *Proc. 6th Int. Meet. Boron Chem. (IMEBORON)* (Hrsg.: S. Hermanek), World Scientific Singapore, New Jersey, **1987**, *S*, 438–445; e) H. Nöth, *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 277–290; f) B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3856–3858; g) B. Glaser, H. Nöth, *ibid.* **1987**, *120*, 345–350; h) B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, V. Wieltemann, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 449–456; i) S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1378–1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1331–1332; j) E. P. Mayer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 963–966; k) S. W. Helm, G. Linti, H. Nöth, S. Channareddy, P. Hofmann, *ibid.* **1992**, *125*, 73–86.
- [3] a) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; b) I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 183–185; c) A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 595–601; d) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *ibid.* **1989**, *122*, 1057–1060; e) P. Paetzold, T. Schmitz, A. Tapper, R. Ziembinski, *ibid.* **1990**, *123*, 747–750.
- [4] G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1061–1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1065.
- [5] M. Hanack, L. R. Subramanian in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E19c (Hrsg.: M. Hanack), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 97–250, zit. Lit.
- [6] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104; b) A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 169–176, zit. Lit.; c) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *ibid.* **1982**, *104*, 1739–1740, zit. Lit.
- [7] Neuere Übersicht über agostische Wechselwirkungen: M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1–124.
- [8] L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, *Adv. Org. Chem.* **1976**, *9*, 421–532, zit. Lit.
- [9] a) M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1030; b) P. Willershausen, C. Kybart, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *ibid.* **1992**, *104*, 1278–1280 bzw. **1992**, *31*, 1238.
- [10] a) R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 961–963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 961; b) J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1990**, *102*, 1084–1085 bzw. **1990**, *29*, 1032, zit. Lit.
- [11] a) P. Buzek, P. von R. Schleyer, S. Sieber, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, *26*, 116–128, zit. Lit.; b) K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1313–1335, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1321; c) S. Sieber, P. Buzek, P. von R. Schleyer, W. Koch, J. W. de M. Carneiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 259–270, zit. Lit.
- [12] H. Jasuda, H. Yamamoto, T. Arai, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **1991**, *10*, 259–270, zit. Lit.
- [13] a) G. Olah, G. J. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3792–3794; b) D. Lenoir, Y. Apeloig, D. Arad, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 661–675, zit. Lit.; c) D. Lenoir, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 1210–1211, zit. Lit.
- [14] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, W. D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8599–8605, zit. Lit.
- [15] T. Laube, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 368–369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 349, zit. Lit.
- [16] P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3990–3992, zit. Lit.
- [17] T. Laube, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 580–583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 560, zit. Lit.
- [18] J. W. de M. Carneiro, P. von R. Schleyer, W. Koch, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4064–4066, zit. Lit.
- [19] W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1527–1528, zit. Lit.; W. Koch (Technische Universität Berlin), persönliche Mitteilung.
- [20] G. A. Olah, V. P. Reddy, G. K. S. Prakash, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 69–95.
- [21] a) M. Saunders, K. E. Laidig, K. W. Wiberg, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7652–7659; b) P. C. Myhre, G. G. Webb, C. S. Yannoni, *ibid.* **1990**, *112*, 8992–8994, zit. Lit.
- [22] a) S. G. Wiersche, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1496–1500; b) M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *ibid.* **1989**, *111*, 819–824; c) Y. Apeloig, D. Arad, *ibid.* **1985**, *107*, 5285–5286; d) K. A. Nguyen, M. S. Gordon, G. Wang, J. B. Lambert, *Organometallics* **1991**, *10*, 2798–2803, zit. Lit.; e) C. Dellaire, M. A. Brook, *ibid.* **1990**, *9*, 2873–2874.
- [23] a) D. Hajdasz, R. Squires, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1212–1214; b) G. A. McGibbon, M. A. Brook, J. K. Terlouw, *ibid.* **1992**, 360–362; c) X. Li, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5586–5592.
- [24] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**, S. 96–97.
- [25] a) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 825; b) P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773–2779.
- [26] G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 521–524.
- [27] H. Fischer, K. Hummel, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2169–2172.
- [28] Y. Apeloig, J. B. Collins, D. Cremer, T. Bally, E. Haselbach, J. A. Pople, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3496–3501.
- [29] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649–5657.
- [30] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689, zit. Lit.
- [31] a) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5715–5725; b) T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica, M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 599–606, zit. Lit.; c) T. G. Traylor, G. S. Koerner, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3651–3657, zit. Lit.; d) J. B. Lambert, G.-T. Wang, D. H. Teramura, *ibid.* **1988**, *53*, 5422–5428, zit. Lit.
- [32] a) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546–1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479; b) G. K. S. Prakash, V. P. Reddy, G. Rasul, J. Casanova, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3076–3078; c) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *ibid.* **1992**, *114*, 4937–4939; d) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Horii, *ibid.* **1992**, *114*, 9343–9349.
- [33] a) J. Farrás, S. Olivella, A. Solé, J. Villarrasa, *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 428–442; b) P. von R. Schleyer, B. T. Luke, J. A. Pople, *Organometallics* **1987**, *6*, 1997–2000, zit. Lit.
- [34] N. Koga, K. Morakuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 108–112, zit. Lit.; b) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwettler, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517–523; c) T. Ziegler, E. Folga, A. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636–646, zit. Lit.
- [35] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779–781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788–790.
- [36] N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 768–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, zit. Lit.
- [37] J. M. Saá, P. M. Deyá, G. A. Suner, A. Frontera, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9093–9100, zit. Lit.
- [38] C. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 275–279.
- [39] a) A. C. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 1–44; b) N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 653–655, zit. Lit., jüngstes Beispiel; c) W. Ziche, N. Auner, P. Kiprof, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4910–4911.
- [40] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 959–961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 960.
- [41] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.
- [42] *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1983**, *31*, 245.
- [43] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1042–1045.
- [44] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
- [45] R. Hunold, Dissertation, Universität Marburg, **1988**.
- [46] E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517–1528.
- [47] A. Berndt, H. Klusik, C. Pues, R. Wehrmann, H. Meyer, U. Lippold, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, G. Baum, W. Massa in *Proc. 6th Int. Meet. Boron Chem. (IMEBORON)* (Hrsg.: S. Hermanek), World Scientific Singapore, New Jersey, **1987**, S. 83–103.
- [48] P. Willershausen, Dissertation, Universität Marburg, **1992**.

- [49] G. Karger, P. Hornbach, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1881–1889, zit. Lit.
- [50] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 372–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 372–374.
- [51] N. Stamatis, Dissertation Universität Marburg, **1993**.
- [52] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1179–1186.
- [53] M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1421–1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1370.
- [54] A. Höfner, Dissertation, Universität Marburg, **1991**.
- [55] M. Stadler, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1989**.
- [56] P. Willershausen, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1990**.
- [57] a) J. Allwohn, Dissertation, Universität Marburg, **1991**; b) C. Balzereit, geplante Dissertation, Universität Marburg.
- [58] M. Pilz, Dissertation, Universität Marburg, **1990**.
- [59] K. Kyritis, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1991**.
- [60] C. Kybart, Diplomarbeit, Universität Marburg **1991**.
- [61] C. Kybart, geplante Dissertation, Universität Marburg.
- [62] J. Allwohn, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1988**.
- [63] a) P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105–2109, zit. Lit.; b) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1986**, *108*, 270–284.
- [64] P. von R. Schleyer, vorgetragen auf dem 6th Int. Meet. Boron Chem. (IMEBORON), Bechyné, CSSR, **1987**.
- [65] J. M. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **1989**, *8*, 733–737.
- [66] a) P. von R. Schleyer, Fußnote 2 von Lit. [35]; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843–4851; c) E. D. Jemmis, G. Subramanian, G. N. Srinivas, *ibid.* **1992**, *114*, 7939–7941.
- [67] J. C. Sheldon, G. J. Currie, J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8266–8267.
- [68] I. L. Alberts, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 250–256.
- [69] M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1020–1033.
- [70] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1744–1750.
- [71] a) B. Wrackmeyer, H. G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374–1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370; b) B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebald, J. Kümmel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1597–1603, zit. Lit.
- [72] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1563–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1500.
- [73] J. Lhomme, A. Diaz, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1548–1549, zit. Lit.
- [74] S. Winstein, P. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4485–4486.
- [75] T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224–9232, zit. Lit.
- [76] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [77] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. von R. Schleyer, M. Bühl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897–7901.
- [78] G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954–4961, zit. Lit.
- [79] a) Y. Apeloig, *Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds in The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rapoport), Wiley, Chichester, **1989**; b) Y. Apeloig (Technion Israel Institute of Technology, Haifa), persönliche Mitteilung.
- [80] a) W. Hepp, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 221–245; b) E. Liepins, I. Birgele, E. Lukevics, E. T. Bogorodovsky, V. S. Zavgordny, *ibid.* **1991**, *402*, 43–54.
- [81] R. P. Kirchen, N. Okasawa, K. Ranganayakulu, A. Rauk, T. S. Sorenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 597–604, zit. Lit.; J. E. McMurry, T. Lectka, C. N. Hodge, *ibid.* **1989**, *111*, 8867–8872, zit. Lit.
- [82] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Organometallics* **1990**, *9*, 1881–1886, zit. Lit.
- [83] L. A. Hagelee, R. Köster, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, *7*, 53–67.
- [84] R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765–789, zit. Lit.
- [85] J. Hooz, R. Mortimer, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 805–808.
- [86] a) C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 313; b) A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1989**, *101*, 188–190 bzw. **1989**, *28*, 186–187.
- [87] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375–397, zit. Lit.
- [88] G. Schmidt-Lukasch, Dissertation, Universität Marburg, **1989**.
- [89] C. Wieczorek, Dissertation, Universität Marburg, **1991**.
- [90] M. Brock, Dissertation, Universität Marburg, **1990**.
- [91] a) M. Grotelaes, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 809–810; b) A. Baiceiredo, G. Bertrand, P. Mazerolles, J.-P. Majoral, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1197–1198; c) M. Yoshifuiji, I. Shima, K. Ando, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 933–936; d) H. H. Karsch, H. U. Reischer, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 467–468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 454; e) M. Gouygou, C. Tachou, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7411–7614, zit. Lit.; f) A. H. Cowley, F. Gabbari, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144, zit. Lit.; g) L. Lange, B. Meyer, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17–C20.
- [92] M. Yoshifuiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589; M. Yoshifuiji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 689–690.
- [93] a) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 75–79; b) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reischer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3687–3690; c) M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 638–639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 649; d) M. Dräger, J. Escudie, C. Courte, H. Ranalvonjatovo, J. Satge, *Organometallics* **1988**, *7*, 1010–1013; e) G. Märkl, U. Herold, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2935–2938; f) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715; g) P. Jutzi, A. Becker, C. Leue, H. G. Stammier, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 3838–3842; h) W. Luthin, G. Elter, A. Henne, D. Stalke, G. M. Sheldrick, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 142–152, zit. Lit.
- [94] C. Balzereit, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1992**.
- [95] G. Wittig, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 6–14, vorletzter Satz.
- [96] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [97] T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7147–7151.
- [98] P. von R. Schleyer, (Universität Erlangen), persönliche Mitteilung.
- [99] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9239–9240.