

Zum Einfluß von Substituenten auf σ - π -Wechselwirkung: Winkerverzerrungen in C-Borylmethylenboranen

Effect of Substituents on σ - π -Interaction:
Distortion of Angles in C-Borylmethyleneboranes

Peter Willershausen, Andrea Höfner, Jürgen Allwohn, Monika Pilz, Werner Massa und Armin Berndt*

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

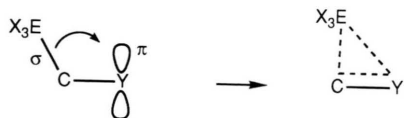
Herrn Prof. Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 983–991 (1992); eingegangen am 30. Oktober 1991/6. Februar 1992

Synthesis, Crystal Structure, ^{11}B NMR Spectra, ^{13}C NMR Spectra

C-Borylmethyleneboranes with one or two O-Aryl substituents in the boryl group, **3a** and **4b**, are obtained by cleavage of B–C single bonds in the presence of a B–C double bond. The duryl(methyl)borylmethyleneborane **7** is formed by thermal rearrangement of the vinylborane **5a**. **4b** has an almost normal B–C–B angle ($118.3(7)^\circ$) and the most strongly deshielded dicoordinated boron atom ($\delta^{11}\text{B} = 80$) observed so far for methyleneboranes. This indicates weak C–B hyperconjugation in **4b**. The distorted B–C–B angles in **3a** ($108.8(5)^\circ$) and **7** ($98.1(5)^\circ$) and the shielded dicoordinated boron atom of **7** ($\delta^{11}\text{B} = 63$) in spite of its positivation by π - π delocalization demonstrate an increase of C–B hyperconjugation upon decrease of electronegativity of substituents in the boryl group.

Der Einfluß von Substituenten X am Atom E auf σ - π -Wechselwirkung der C–E- σ -Bindung mit dem Elektronenmangelzentrum Y (β -Element-Effekt)



wurde bisher indirekt, meist anhand der Kinetik von Reaktionen, die über Carbokationen ($-\text{Y}: -\text{C}^+\text{R}_2$) ablaufen, untersucht [1–3].

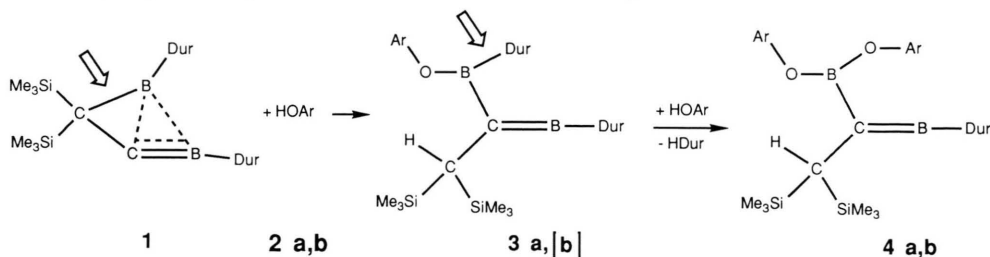
Wir stellen hier Kristallstrukturen der Methyleneborane ($-\text{Y}: =\text{B}-\text{R}$) **3a**, **4b** und **7** vor, die den Einfluß unterschiedlicher Substituenten am Boratom des Borylsubstituenten (E = Bor) auf C–B-

Hyperkonjugation anhand von Winkerverzerrungen [4] demonstrieren. ^{11}B -NMR-Daten unterstützen die Interpretation.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die C-Borylmethyleneborane **3a** bzw. **4b** entstehen bei der Umsetzung von **1** [6] mit 2,6-Diisopropylphenol **2a** [7] bzw. 2,4,6-Trimethylphenol **2b**. Hierbei werden unter Erhalt der B–C-Doppelbindung die mit Pfeilen gekennzeichneten C–B-Bindungen der Borylsubstituenten gespalten. Da **3a** mit einem weiteren Äquivalent **2a** zu **4a** reagiert, nehmen wir an, daß **4b** sehr rasch aus dem nicht nachweisbaren **3b** gebildet wird.

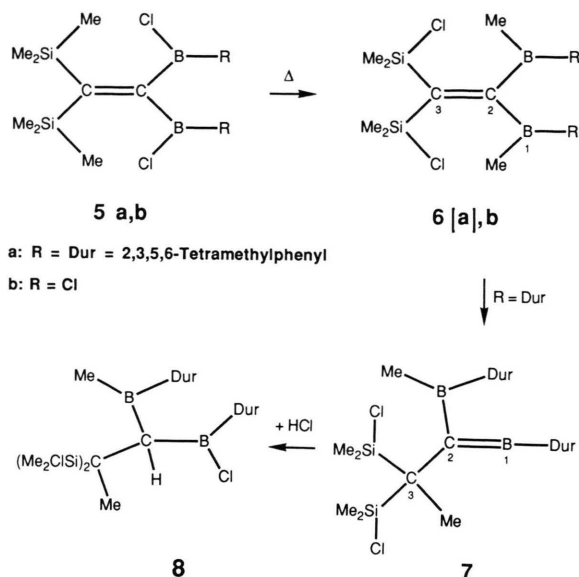


Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl

a: Ar = 2,6-Diisopropylphenyl

b: Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl

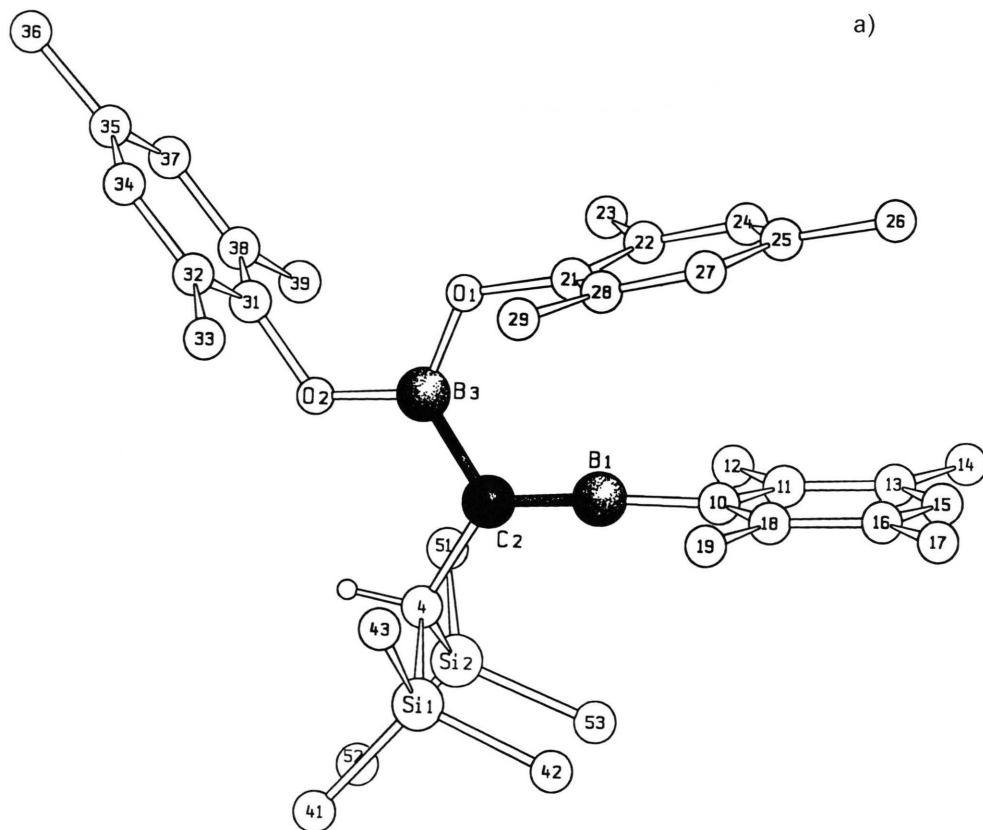
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Berndt.

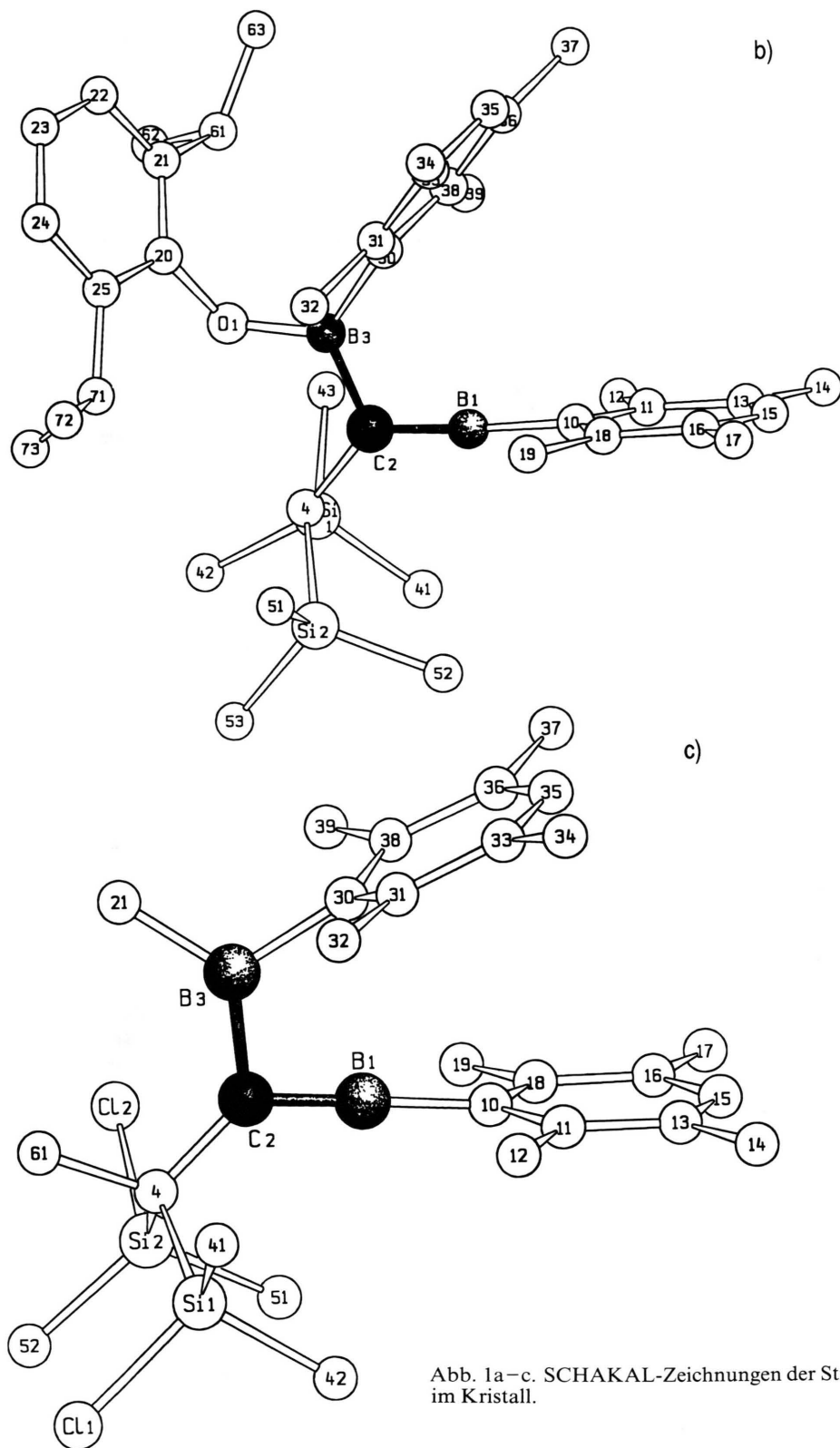


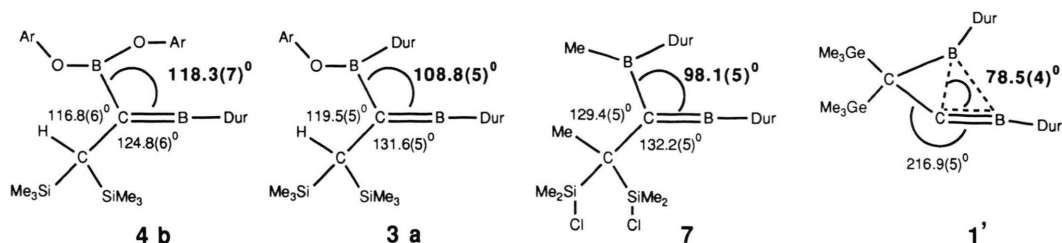
Das C-Borylmethylenboran **7** ist durch Thermolyse von **5a** [6] (Schmelze bei 175 °C oder Erhitzen unter Rückfluß in Bis(trimethylsilyl)acetylen bei 135 °C) zugänglich. Analog zur von Siebert [8] beschriebenen thermischen Umwandlung von **5b** in **6b** dürfte als Zwischenprodukt der Isomerisierung **5a** \rightarrow **7** zunächst **6a** gebildet werden, das durch einen 1,3-Methyl-Shift vom Bor zum Kohlenstoff **7** ergäbe. **7** addiert HCl unter Bildung von **8**, das für Vergleichszwecke (s. NMR-Daten) benötigt wird.

Kristallstrukturen

Die Abb. 1a–c zeigen die Strukturen von **4b**, **3a** und **7** im Kristall, in Tab. I sind wichtige Abstände und Winkel zusammengestellt.



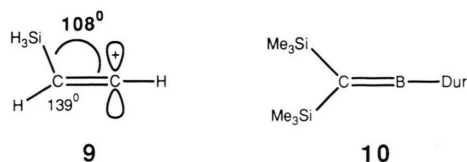



 Tab. I. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] von **4b**, **3a** und **7**.

	4b	3a	7
B1-C2	138,4(11)	137,2(9)	140,4(9)
C2-B3	149,5(12)	151,8(8)	152,8(9)
B1-C10	151,3(11)	152,3(9)	154,6(9)
C2-C4	152,7(9)	153,5(7)	153,1(7)
B3-O1	139,2(11)	139,9(7)	—
B3-O2	141,7(10)	—	—
B3-C21	—	—	158,1(10)
B3-C30	—	159,2(8)	163,4(9)
B1-C2-B3	118,3(7)	108,8(5)	98,1(5)
B1-C2-C4	124,8(6)	131,6(5)	132,2(5)
B3-C2-C4	116,8(6)	119,5(5)	129,4(5)
C2-B1-C10	175,1(8)	176,6(6)	179,5(7)
B1-C2-B3-O1	-4(1)	-179,5(5)	—
B1-C2-B3-O2	175,4(8)	—	—
C4-C2-B3-O1	177,7(8)	-4,1(7)	—
C4-C2-B3-O2	-3(1)	—	—
B1-C2-B3-C30	—	-1,2(8)	-12,7(8)
C4-C2-B3-C30	—	174,2(5)	172,8(6)
B1-C2-B3-C21	—	—	166,9(7)
C4-C2-B3-C21	—	—	-8(1)

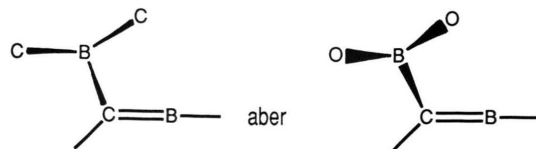
4b hat mit $118,3(7)^\circ$ einen B-C-B -Winkel, der nur wenig vom Normalwinkel eines trikoordinierten C-Atoms von 120° abweicht, in **3a** ist dieser Winkel mit $108,8(5)^\circ$ deutlich und in **7** mit $98,1(5)^\circ$ erheblich verkleinert. Noch kleinere B-C-B -Winkel weisen Methylborane des Typs **1** auf ($78,1$ – $78,8^\circ$ [6, 9, 10]), deren C-Borylsubstituent Teil eines gespannten Dreiringes ist.

Die Verkleinerung des B-C-B -Winkels in der Reihe **4b**, **3a**, **1'** (**1** mit Me_3Ge statt Me_3Si) geht mit einer Aufweitung des $\text{B-C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Winkels von 125° in **4b** über 132° in **3a** auf 217° in **1'** einher. Entsprechende Winkelverzerrungen wurden für **9** berechnet [11].



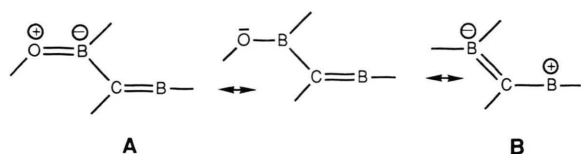
Die geringe Aufweitung des $\text{B-C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Winkels bei **7** auf nur 132° dürfte auf sterischer Hinderung zwischen den Methylgruppen am Borylsubstituenten und am C-Atom mit den beiden SiMe_2Cl -Gruppen beruhen. Diese Hinderung gibt sich auch in der Aufweitung des $\text{R}_2\text{B-C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Winkels auf 129° (in **3a** 120°) zu erkennen.

Die unterschiedlich starken Verzerrungen des B-C-B -Winkels der vorgestellten C-Borylmethylenborane sind die Folge unterschiedlich starker σ - π -(HOMO/LUMO[12])-Wechselwirkungen zwischen den $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-BR}_2$ - σ -Bindungen (HOMO's) und dem Elektronenmangelzentrum am Boratom der B-C -Doppelbindung (LUMO). Die starke Verzerrung in **1'** gegenüber **7** ist die Folge der Ringspannung (hochliegendes HOMO). Die unterschiedlichen B-C-B -Winkel in **4b**, **3a** und **7** beruhen offensichtlich auf den Substituenten am Boratom der Borylsubstituenten. Wie beim β -Element-Effekt bei Carbokationen [1–3] verringern elektronegative Substituenten am Atom E die Fähigkeit der C-E - σ -Bindung zu σ - π -Wechselwirkung und damit die Verzerrung durch C-B -Hyperkonjugation. Dies beruht auf der *schlechteren Überlappung* zwischen σ - und π -Orbital, da die elektronegativen Substituenten am Bor den für die Überlappung mit dem π -Orbital entscheidenden Koeffizienten [12] am C-Atom der $\text{B-C}_{\text{sp}^2}\text{-}\sigma$ -Bindung verkleinern, wie folgende Gegenüberstellung veranschaulicht.



Zusätzlich führen die elektronegativen Substituenten am Bor entsprechend der Bentschen Regel [13] zu erhöhtem p -Charakter der B-O -Bindungen, der sich in **4b** im gestauchten Bindungswinkel

O1–B3–O2 von 111,3(7)° zu erkennen gibt, und zu erhöhtem s -Charakter der B–C_{sp²}- σ -Bindung. Letzterem entspricht ein tiefer liegendes HOMO und damit eine schwächere σ - π -(HOMO/LUMO)-Wechselwirkung. Schließlich setzen die OAr-Substituenten am Bor durch π - π -Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Bor (entsprechend **A**) die π - π -Konjugation entsprechend **B** herab,



wodurch die Abnahme der σ - π -Wechselwirkung verstärkt werden dürfte, da einem weniger positivierten Boratom ein höher liegendes LUMO entspricht und einer σ -Bindung zu einem weniger negativierten Boratom ein tiefer liegendes HOMO.

Starke π - π -Konjugation **B** in **7** gibt sich im trotz starker sterischer Hinderung mit 10° kleinem Verdrillungswinkel an der R₂B–C_{sp²}-Bindung zu erkennen (vgl. auch NMR-Daten). Die kleinen Verdrillungswinkel in **4b** (4°) und **3a** (3°) und die zugehörigen kurzen B3–C2-Abstände von 149,5(12) und 151,8(8) pm sprechen für nicht zu vernachlässigende π - π -Konjugation **B** trotz π - π -Konjugation der Boryl-B-Atome mit den Sauerstoff-Substituenten entsprechend **A**. Zu einem Teil beruhen die kurzen B3–C2-Bindungen in **4b** und **3a** auf dem erhöhten s -Charakter dieser Bindungen.

Auf eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen wird verzichtet, da ihre Variation nicht über das Dreifache der Standardabweichung hinausgeht.

NMR-Daten

Beträchtliche π - π -Konjugation entsprechend **B** in **7** gibt sich eindeutig in der Abschirmung des Boratoms des Borylsubstituenten $\delta^{11}\text{B} = 63$ gegenüber $\delta^{11}\text{B} = 84$ in **8**, dem HCl-Addukt von **7**, zu erkennen. Die Abnahme der π - π -Konjugation **B** beim Übergang von **7** über **3a** nach **4b** folgt eindeutig aus der damit verbundenen Abschirmung der C-Atome der B–C-Doppelbindung von $\delta^{13}\text{C} = 105$ (**7**) über 84 (**3a**) nach 67 ppm (**4b**) (vgl. Tab. II). Im Methylenboran **10** ohne Möglichkeit

Tab. II. Wichtige NMR-Verschiebungen [ppm] der Methylenborane **4b**, **3a**, **7**, **1** und **1'**.

	4b	3a	7	1	1'
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C=B}}$	67,2	84,1	104,7	121,2	126,0
$\delta^{11}\text{B}_{\text{C=B}}$	80	79	63	19	20
$\delta^{11}\text{B}_{\text{BR}_2}$	34	47	63	51	48

zur π - π -Delokalisierung in einen C-Boryl-Substituenten findet man für das C-Atom der B–C-Doppelbindung $\delta^{13}\text{C} = 60,9$ [14].

Die geringe C–B-Hyperkonjugation im wenig verzerrten **4b** gibt sich auch in der chemischen Verschiebung des Boratoms der B–C-Doppelbindung zu erkennen, die mit $\delta^{11}\text{B} = 80$ ppm den größten Zahlenwert aufweist, der bisher für ein Methylenboran gemessen wurde. Abschirmung des Mangelzentrums [15], nach Winkelverzerrung die zweite generelle Konsequenz nennenswerter σ - π -Wechselwirkung (vgl. $\delta^{11}\text{B} = 19$ bei **1**), fehlt bei **4b** weitgehend. Im durch C–B-Hyperkonjugation deutlich verzerrten **7** ist auch das Mangelzentrum signifikant ($\delta^{11}\text{B} = 63$) abgeschirmt. Dabei dürfte die Abschirmung infolge von C–B-Hyperkonjugation teilweise durch Entschirmung infolge von π - π -Konjugation entsprechend **B** kompensiert sein. Durch Kompensation dieser gegenläufigen Effekte läßt sich auch erklären, warum bei **3a** trotz Verzerrung keine Abschirmung des Mangelzentrums auftritt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Argon-Schutzgas ausgeführt. Die wasserfreien Lösungsmittel kamen Argon-gesättigt zur Verwendung. Für spektroskopische Untersuchungen standen zur Verfügung: Bruker AM-400, Bruker AC-300 für ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Messungen.

{Bis(trimethylsilyl)methyl}[2,6-diisopropylphenoxy(duryl)boryl]methylen}durylboran (**3a**)

Zu einer Lösung von 5,51 g (12,04 mmol) **1** in 100 ml Pentan werden bei –78 °C langsam 2,15 g (12,04 mmol) 2,6-Diisopropylphenol in 15 ml Pentan getropft. Nach dem Erwärmen und Abkondensieren auf ca. 60 ml fällt **3a** in reiner Form aus.

Gelbe Kristalle, 3,10 g (42%), Schmp. 130 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0,20$ (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0,92 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,58 (s, 1 H, CHSi_2), 1,80, 2,07, 2,08, 2,33 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 3,37 (sep., 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6,45 (s, 1 H, *p*-H (Dur)), 6,94 (m, 4 H, *m*- und *p*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 0,6$ (q, 6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 12,9 (d, 1 C, CHSi_2 , $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 109,0$ Hz), 19,48, 19,53, 20,6, 21,4 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 23,2 (br. q, 4 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,8 (d, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 84,1 (br. s, 1 C, CB_2), 122,5 (d, 1 C, *p*-C (Phenoxy)), 122,9 (d, 2 C, *m*-C (Phenoxy)), 128,5 (br. s, 1 C, *i*-C (sp²-B-Dur)), 130,4 (d, 1 C, *p*-C (sp²-B-Dur)), 132,2, 133,1 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C (Dur)), 136,0 (s, 2 C, *o*-C (Phenoxy)), 137,0 (d, 1 C, *p*-C (sp-B-Dur)), 139,0 (s, 2 C, *o*- oder *m*-C (Dur)), 140,3 (br. s, 1 C, *i*-C, (sp²-B-Dur)), 143,9 (s, 2 C, *o*-C (sp-B-Dur)), 150,4 (s, 1 C, *i*-C (Phenoxy)). – $^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol, 96 MHz, 90 °C): $\delta = 47$ ($\nu_{1/2} = 760$ Hz, OBC_2), 79 ($\nu_{1/2} = 1270$ Hz, BC_2).

[*Bis(trimethylsilyl)methyl(dimesitoxyboryl)-methylen*]durylboran (**4b**)

Zu einer Lösung von 5,0 g (10,9 mmol) **1** in Diethylether (Et_2O) werden bei R.T. 3,0 g (21,8 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol in Et_2O gegeben. Beim Rühren über Nacht fällt **4b** aus, das aus Et_2O umkristallisiert wird.

Gelbe Kristalle 3,1 g (48%), Schmp. 185 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0,08$ (s, 18 H, SiMe_3), 1,25 (s, 1 H, CHSi_2), 1,86 (br. s, 6 H, *p*- CH_3), 2,11 (s, 6 H, *o*- bzw. *m*- CH_3), 2,28 (s, 12 H, *o*- CH_3 (Mes)), 2,33 (s, 6 H, *o*- bzw. *m*- CH_3), 6,49 (br. s, 4 H, *m*-H (Mes)), 7,01 (s, 1 H, *p*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, –40 °C): $\delta = 0,7$ (q, 6 C, SiMe_3), 12,4 (d, 1 C, CHSi_2 , $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 111,5$ Hz), 17,5, 18,6 (je q, je 2 C, *o*- CH_3 (Mes)), 19,8 (q, 2 C, *o*- bzw. *m*- CH_3 (Dur)), 19,9, 20,8 (je q, je 1 C, *p*- CH_3), 22,7 (q, 2 C, *o*- bzw. *m*- CH_3 (Dur)), 67,2 (br. s, 1 C, CB_2), 126,4 (br. s, 1 C, *i*-C (Dur)), 128,1 (s, 2 C, *o*-C (Mes)), 128,9, 129,0 (je d, je 2 C, *m*-C (Mes)), 129,5 (s, 2 C, *o*-C (Mes)), 131,5 (s, 1 C, *p*-C (Mes)), 132,2 (s, 2 C, *m*-C (Dur)), 132,7 (s, 1 C, *p*-C (Mes)), 135,7 (d, 1 C, *p*-C (Dur)), 145,3 (s, 2 C, *o*-C (Dur)), 150,0 (s, 2 C, *i*-C (Mes)). – $^{11}\text{B-NMR}$ (Et_2O , 96 MHz): $\delta = 34$ ($\nu_{1/2} = 935$ Hz, BO_2), 80 ($\nu_{1/2} = 3395$ Hz, BC_2).

{*1,1-Bis(chlordimethylsilyl)ethyl*[duryl(methyl)-boryl]methylen}durylboran (**7**)

20 g (39 mmol) **5a** werden in ca. 30 ml Bis(trimethylsilyl)acetylen drei Tage auf 135 °C erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende **7** wird aus Hexan bei 6 °C umkristallisiert.

Gelbe Kristalle, 9,5 g (48%), Schmp. 150 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0,658$, 0,064 (je s, je 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 1,17 (s, 3 H, B- CH_3), 1,71 (s, 3 H, C- CH_3), 1,97, 2,08, 2,21, 2,33 (je s, je 6 H, *o*- und *m*- CH_3), 6,51, 6,89 (je s, je 1 H, *p*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 2,4$, 2,7 (je q, je 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 15,2 (br. q, 1 C, B- CH_3), 19,5, 19,7, 20,7, 22,7 (je q, je 2 C, *o*- und *m*- CH_3), 21,5 (q, 1 C, C- CH_3), 22,3 (s, 1 C, C- CH_3), 104,7 (br. s, 1 C, CB_2), 129,7 (br. s, 1 C, *i*-C (sp-B-Dur)), 131,7 (d, 1 C, *p*-C (sp²-B-Dur)), 135,6 (d, 1 C, *p*-C (sp-B-Dur)), 132,9, 133,1, 137,7, 142,1 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 142,5 (br. s, 1 C, *i*-C (sp²-B-Dur)). – $^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol, 96 MHz): $\delta = 62$ ($\nu_{1/2} = 1100$ Hz).

1-[Chlor(duryl)boryl]-1-[duryl(methyl)boryl]-2,2-bis(chlordimethylsilyl)propan (**8**)

1,7 g (3,2 mmol) **7** werden in 30 ml Diethylether gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 12,5 ml 0,4 normaler etherischer HCl (5,0 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf R.T. wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert und der zurückbleibende weiße Feststoff bei 5 °C aus Toluol umkristallisiert.

Weißer Kristalle, 1,2 g (66%), Schmp. 181 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0,80$, 0,86, 0,92, 1,47 (je s, CH_3), 1,89, 2,00, 2,07 (je br., CH_3), 4,32 (s, 1 H, CHB_2), 6,54, 6,63 (je s, je 1 H, *p*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 6,6$, 8,2 (je br., 4 C, Si- CH_3), 19,3, 19,7, 21,3, 21,6 (br) (je q, CH_3), 22,6 (s, CSi_2), 23,5 (q, CH_3), 65,1 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 95$ Hz, CHB_2), 130,9, 132,6 (je d, je 1 C, *p*-C), 132,7 (br.), 133,0, 133,5 (br., *o*- und *m*-C), 141,4, 146,5 (je br. s, je 1 C, *i*-C). Bei –40 °C treten scharfe Signale für zwei Konformationsisomere auf. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz, 50 °C): $\delta = 71$ ($\nu_{1/2} = 1697$, BCl), 84 ($\nu_{1/2} = 1612$ Hz, BC_2).

Röntgenstrukturanalysen

$\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}$ (**3a**)

Ein farbloser Kristall, ca. 0,6 × 0,4 × 0,2 mm, wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) bei –80 °C untersucht (CuK_α -Strahlung, Graphitmonochromator): Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $Z = 4$, Gitterkonstanten $a = 991,2(5)$, $b = 2652,4(95)$, $c = 1540,5(6)$ pm, $\beta = 94,08(4)^\circ$, $d_c = 1,021$ g cm^{–3}. Mit ω -scans über $(1,0 + 0,14 \text{ tg } \theta)^\circ$ – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung – wurden im Bereich von $\theta = 2-55^\circ$ (h : 0–10, k : 0–28, l : –16–16) 5780 Reflexe vermessen (Meßzeit max 30 s/Reflex). Nach Mittelung blieben 5092 unabhängige von denen 3004 beobachtete ($> 3\sigma(F_o)$) verwandt wurden.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff und Bor verfeinert (Rechnung mit Programmen SHELXTL-PLUS [16], SCHAKAL [17], PLATON-91 [18], Atomformfaktoren für Neutralatome und Berücksichtigung der anomalen Dispersion nach [19]). Die Wasserstoffatome wurden teils auf gefundenen, teils auf errechneten Lagen mit gruppenweise isotropen Temperaturfaktoren auf den C-Atomen „reitend“ ($d(C-H) = 96$ pm) in die F_c -Berechnung einbezogen. Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ schloß die Verfeinerung mit voller Matrix (429 Parameter) bei $R = 0,070$ bzw. $wR = 0,043$. Die größte Parameterverschiebung lag beim 0,001-fachen der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließenden Differenzfouriersynthese betragen 0,28 bzw. $-0,31 e/\text{Å}^3$. Die Atomparameter sind in Tab. III aufgeführt.

$C_{36}H_{54}B_2Si_2O_2$ (**4b**)

Ein farbloser Kristall, *ca.* $0,6 \times 0,4 \times 0,2$ mm, wurde entsprechend **3a** untersucht. Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, Gitterkonstanten $a = 952,2(3)$, $b = 1260,1(5)$, $c = 1625,3(3)$ pm, $\alpha = 80,12(2)$, $\beta = 75,80(2)$, $\gamma = 72,04(3)^\circ$, $d_c = 1,106$ gcm $^{-3}$. Mit ω -scans über $(0,8 + 0,14 \text{ tg } \theta)^\circ$ – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung – wurden im Bereich von $\theta = 2-55^\circ$ (h : $-10-10$, k : $0-13$, l : $-17-17$) 4838 Reflexe vermessen (Meßzeit max 30 s/Reflex). Nach Mittelung blieben 2781 unabhängige von denen 2528 beobachtete $> 3\sigma(F_o)$ verwandt wurden. Die Struktur wurde entsprechend **3a** gelöst. Rechnung mit Programmen SHELXS-86 [21], SHELX-76 [22], SCHAKAL [17], PLATON-91 [18], Atomformfaktoren für Neutralatome und mit Berücksichtigung der anomalen Dispersion nach [20]). Die Wasserstoffatome (außer an C4) wurden auf errechneten Lagen (s. o.) in die F_c -Berechnung einbezogen. Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ schloß die Verfeinerung mit voller Matrix (387 Parameter) bei $R = 0,085$ bzw. $wR = 0,028$. Die größte Parameterverschiebung lag beim 0,009-fachen der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließenden Differenzfouriersynthese betragen 0,41 bzw. $-0,35 e/\text{Å}^3$. Die Atomparameter sind in Tab. IV aufgeführt.

$C_{28}H_{44}B_2Si_2Cl_2$ (**7**)

Ein farbloser Kristall, *ca.* $0,3 \times 0,5 \times 0,5$ mm, wurde entsprechend **3a** vermessen. Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, Gitterkonstanten $a = 910,3(2)$, $b =$

Tab. III. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å^2] für **3a**. $U_{eq} = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}/U_{iso}
Si(1)	0,9082(2)	0,01286(7)	0,1850(1)	0,0500(7)
Si(2)	0,5983(2)	0,01142(7)	0,2335(1)	0,0506(7)
O(1)	0,8770(3)	-0,1010(1)	0,3453(2)	0,037(2)
C(2)	0,7542(5)	-0,0760(2)	0,2075(3)	0,032(2)
C(4)	0,7674(5)	-0,0208(2)	0,2370(4)	0,040(2)
C(10)	0,6213(6)	-0,1244(2)	0,0563(4)	0,038(3)
C(11)	0,6845(6)	-0,1256(2)	-0,0232(4)	0,040(3)
C(12)	0,8185(5)	-0,1009(2)	-0,0307(3)	0,051(3)
C(13)	0,6217(6)	-0,1499(2)	-0,0967(4)	0,045(3)
C(14)	0,6860(5)	-0,1517(2)	-0,1827(4)	0,052(3)
C(15)	0,4962(7)	-0,1721(2)	-0,0882(5)	0,055(3)
C(16)	0,4314(6)	-0,1713(2)	-0,0108(5)	0,048(3)
C(17)	0,2951(6)	-0,1966(3)	-0,0080(5)	0,078(3)
C(18)	0,4919(6)	-0,1468(2)	0,0612(4)	0,039(3)
C(19)	0,4208(5)	-0,1450(2)	0,1445(4)	0,061(3)
C(20)	0,9080(6)	-0,1292(2)	0,4207(4)	0,041(3)
C(21)	1,5188(6)	-0,1618(2)	0,4260(4)	0,046(3)
C(22)	1,0419(7)	-0,1894(3)	0,5018(5)	0,060(3)
C(23)	0,9566(8)	-0,1841(3)	0,5700(5)	0,075(4)
C(24)	0,8553(7)	-0,1498(3)	0,5635(5)	0,064(3)
C(25)	0,8278(6)	-0,1215(2)	0,4902(4)	0,042(3)
C(30)	0,7891(5)	-0,1761(2)	0,2478(4)	0,034(2)
C(31)	0,6857(6)	-0,2029(2)	0,2866(4)	0,037(2)
C(32)	0,6001(5)	-0,1767(2)	0,3509(4)	0,047(3)
C(33)	0,6629(6)	-0,2541(2)	0,2685(4)	0,041(3)
C(34)	0,5471(5)	-0,2824(2)	0,3072(4)	0,054(3)
C(35)	0,7422(7)	-0,2779(2)	0,2126(4)	0,051(3)
C(36)	0,8454(6)	-0,2535(2)	0,1719(4)	0,044(3)
C(37)	0,9287(7)	-0,2814(2)	0,1089(4)	0,073(3)
C(38)	0,8670(6)	-0,2018(2)	0,1896(4)	0,037(2)
C(39)	0,9775(5)	-0,1756(2)	0,1415(4)	0,058(3)
C(41)	0,8542(5)	0,0360(2)	0,0740(4)	0,074(3)
C(42)	0,9674(6)	0,0684(2)	0,2538(4)	0,078(3)
C(43)	1,0579(5)	-0,0301(2)	0,1790(4)	0,068(3)
C(51)	0,4854(5)	-0,0210(2)	0,3089(4)	0,064(3)
C(52)	0,5107(5)	0,0101(2)	0,1209(4)	0,069(3)
C(53)	0,6177(6)	0,0786(2)	0,2706(4)	0,070(3)
C(61)	1,1225(6)	-0,1615(2)	0,3542(4)	0,049(3)
C(62)	1,2335(6)	-0,1242(3)	0,3821(5)	0,092(4)
C(63)	1,1786(6)	-0,2129(2)	0,3388(4)	0,074(3)
C(71)	0,7254(6)	-0,0793(2)	0,4858(5)	0,054(3)
C(72)	0,6035(6)	-0,0883(2)	0,5411(4)	0,083(3)
C(73)	0,7890(6)	-0,0288(2)	0,5120(4)	0,085(3)
B(1)	0,6895(7)	-0,0975(3)	0,1350(4)	0,035(2)*
B(3)	0,8091(6)	-0,1176(2)	0,2678(4)	0,032(2)*
H(41)	0,7970(5)	-0,0197(2)	0,2977(4)	0,05(2)*

* Isotrop verfeinert.

2668,0(2), $c = 1314,7(2)$ pm, $\beta = 109,32(7)^\circ$. Mit ω -scans über $(1,0 + 0,14 \text{ tg } \theta)^\circ$ – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung – wurden im Bereich von $\theta = 2-55^\circ$ (h : $0-10$, k : $0-28$, l : $-13-13$) 4247 Reflexe vermessen (Meßzeit max 30 s/Reflex). Nach Mittelung blieben 3541 unabhängige von denen 3231 beobachtete ($> 3\sigma(F_o)$) verwandt wurden.

Tab. IV. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für **4b**. $U_{\text{eq}} = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Si(1)	0,5703(2)	0,2449(2)	0,5183(1)	0,037(1)
Si(2)	0,8494(3)	0,3013(2)	0,5638(2)	0,040(1)
O(1)	0,4901(5)	0,2180(4)	0,8436(3)	0,037(2)
O(2)	0,4625(5)	0,3814(4)	0,7508(3)	0,040(2)
C(2)	0,6348(7)	0,2086(6)	0,6850(4)	0,023(3)
C(4)	0,6531(7)	0,2826(6)	0,6004(4)	0,027(3)
C(10)	0,8034(8)	-0,0253(6)	0,7048(4)	0,028(3)
C(11)	0,9454(9)	-0,0548(6)	0,7275(5)	0,029(3)
C(12)	1,0072(7)	0,0349(6)	0,7424(4)	0,047(4)
C(13)	1,0306(9)	-0,1668(7)	0,7395(5)	0,034(3)
C(14)	1,1817(8)	-0,2003(6)	0,7662(4)	0,050(4)
C(15)	0,9712(9)	-0,2484(7)	0,7258(5)	0,043(4)
C(16)	0,8317(9)	-0,2241(6)	0,7024(5)	0,035(3)
C(17)	0,7782(8)	-0,3208(6)	0,6867(5)	0,059(4)
C(18)	0,7499(8)	-0,1142(6)	0,6911(5)	0,030(3)
C(19)	0,5996(7)	-0,0858(5)	0,6628(4)	0,045(4)
C(21)	0,5430(9)	0,1013(6)	0,8651(5)	0,033(3)
C(22)	0,6674(9)	0,0605(7)	0,9027(5)	0,036(3)
C(23)	0,7412(8)	0,1400(6)	0,9235(5)	0,056(4)
C(24)	0,7129(8)	-0,0537(7)	0,9268(5)	0,042(4)
C(25)	0,6372(9)	-0,1268(6)	0,9136(5)	0,038(3)
C(26)	0,6897(8)	-0,2515(6)	0,9398(5)	0,055(4)
C(27)	0,5106(8)	-0,0801(6)	0,8784(5)	0,041(4)
C(28)	0,4602(9)	0,0331(7)	0,8539(5)	0,035(3)
C(29)	0,3161(8)	0,0830(6)	0,8206(5)	0,055(4)
C(31)	0,373(1)	0,4460(6)	0,8166(5)	0,038(3)
C(32)	0,2146(9)	0,4671(6)	0,8317(5)	0,032(3)
C(33)	0,1439(8)	0,4158(6)	0,7777(5)	0,056(4)
C(34)	0,1283(9)	0,5353(6)	0,8917(5)	0,040(3)
C(35)	0,1898(9)	0,5849(6)	0,9393(5)	0,037(3)
C(36)	0,0919(8)	0,6646(6)	1,0044(5)	0,057(4)
C(37)	0,3480(9)	0,5598(6)	0,9224(5)	0,042(4)
C(38)	0,440(1)	0,4926(6)	0,8623(5)	0,037(4)
C(39)	0,6104(9)	0,4688(6)	0,8443(5)	0,057(4)
C(41)	0,5542(8)	0,3529(6)	0,4247(4)	0,056(4)
C(42)	0,6864(7)	0,1083(6)	0,4778(4)	0,043(3)
C(43)	0,3755(7)	0,2360(5)	0,5703(4)	0,051(4)
C(51)	0,9023(7)	0,3453(6)	0,6535(4)	0,051(4)
C(52)	0,8612(7)	0,4125(6)	0,4733(5)	0,061(4)
C(53)	0,9913(7)	0,1694(6)	0,5263(4)	0,046(3)
B(1)	0,710(1)	0,0958(7)	0,6970(6)	0,031(2)*
B(3)	0,532(1)	0,2643(8)	0,7604(6)	0,031(2)*
H(41)	0,5915(7)	0,3575(6)	0,6097(4)	0,01(2)*

* Isotrop verfeinert.

Die Struktur wurde entsprechend **3a** gelöst. An den Dimethylchlorsilylgruppen sind die Chloratome über zwei Positionen fehlgeordnet. Anisotrope Temperaturfaktoren wurden für alle Atome außer Wasserstoff, Bor und den fehlgeordneten Chloratomen verwendet. Rechnung wie bei **4b**. Die Wasserstoffatome wurden entsprechend **3a** in die F_c -Berechnung einbezogen. Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ schloß die Verfeinerung mit voller Matrix (304 Parameter) bei $R =$

Tab. V. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für **7** (ohne H-Atome). $U_{\text{eq}} = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Cl(1)	0,2211(3)	0,1379(1)	0,7541(2)	0,0495(6)*
Cl(2)	0,8838(6)	0,1378(2)	0,8749(4)	0,073(2)*
Cl(11)	0,295(1)	0,1842(4)	0,9881(9)	0,055(4)*
Cl(21)	0,6753(8)	0,0415(3)	0,8881(6)	0,080(3)*
Si(1)	0,3701(2)	0,13253(7)	0,9116(1)	0,0369(6)
Si(2)	0,6678(2)	0,11273(7)	0,8428(1)	0,0410(7)
C(2)	0,6687(6)	0,1522(2)	1,0382(4)	0,027(2)
C(4)	0,5700(7)	0,1534(2)	0,9187(4)	0,028(2)
C(10)	0,7461(7)	0,0704(2)	1,1983(4)	0,028(2)
C(11)	0,6489(7)	0,0617(2)	1,2601(5)	0,031(2)
C(12)	0,5003(7)	0,0904(2)	1,2432(5)	0,043(3)
C(13)	0,6890(8)	0,0247(2)	1,3412(5)	0,035(2)
C(14)	0,5865(8)	0,0160(2)	1,4081(5)	0,050(3)
C(15)	0,8239(7)	-0,0018(2)	1,3571(5)	0,038(3)
C(16)	0,9220(7)	0,0049(2)	1,2973(5)	0,035(2)
C(17)	1,0677(8)	-0,0275(2)	1,3186(5)	0,054(3)
C(18)	0,8809(7)	0,0412(2)	1,2145(4)	0,031(2)
C(19)	0,9827(7)	0,0469(2)	1,1464(4)	0,043(3)
C(21)	0,8176(8)	0,2451(2)	1,0691(5)	0,060(3)
C(30)	0,8466(7)	0,1822(2)	1,2371(5)	0,032(2)
C(31)	0,7573(8)	0,1895(2)	1,3043(5)	0,037(3)
C(32)	0,6008(8)	0,2161(2)	1,2624(5)	0,049(3)
C(33)	0,8183(9)	0,1744(3)	1,4141(5)	0,045(3)
C(34)	0,7236(9)	0,1800(3)	1,4889(5)	0,073(4)
C(35)	0,9645(9)	0,1540(3)	1,4501(5)	0,050(3)
C(36)	1,0594(8)	0,1499(2)	1,3873(5)	0,045(3)
C(37)	1,2242(8)	0,1294(3)	1,4354(5)	0,074(3)
C(38)	1,0008(7)	0,1656(2)	1,2789(5)	0,036(2)
C(39)	1,1080(7)	0,1660(3)	1,2120(5)	0,055(3)
C(41)	0,280(1)	0,1739(4)	0,9979(8)	0,021(3)*
C(42)	0,3512(7)	0,0662(2)	0,9552(4)	0,043(3)
C(51)	0,706(2)	0,0437(6)	0,885(1)	0,004(4)*
C(52)	0,5717(5)	0,1151(2)	0,6901(3)	0,014(1)*
C(61)	0,5505(7)	0,2060(2)	0,8662(4)	0,041(3)
C(111)	0,27244(0)	0,11752(0)	0,75884(0)	0,12(2)*
C(222)	0,900(1)	0,1241(5)	0,8925(9)	0,001(3)*
B(1)	0,7060(8)	0,1134(3)	1,1148(5)	0,032(2)*
B(3)	0,7721(9)	0,1930(3)	1,1078(6)	0,035(2)*

* Isotrop verfeinert.

0,082 bzw. $wR = 0,063$. Die größte Parameterverschiebung lag beim 0,024-fachen der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließenden Differenzfouriersynthese betragen 0,80 bzw. $-1,17 \text{ e/\AA}^3$. Die Atomparameter sind in Tab. V aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggen-

stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55847, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

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

-
- [1] T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5715 (1971); T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica und M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* **30**, 599 (1972).
- [2] M. A. Brook und A. Neuy, *J. Org. Chem.* **55**, 3609 (1990).
- [3] G. Hagen und H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4954 (1991).
- [4] Winkelverzerrungen durch σ - π -Wechselwirkung bei Carbokationen: [5] und zit. Lit., Winkelverzerrungen durch σ - π -Wechselwirkung bei Methylenboranen: [6] und zit. Lit.
- [5] P. v. R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch und D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3990 (1991).
- [6] C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.* **102**, 435 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 398 (1990).
- [7] Neben **3a** entsteht durch Addition an die B-C-Doppelbindung ein Boriran.
- [8] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger und H. Pritzkow, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1179 (1989).
- [9] P. H. M. Budzelaar, P. v. R. Schleyer und K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96**, 809 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 825 (1984); H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2773 (1985).
- [10] G. Frenking und H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 521 (1984).
- [11] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar und W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1496 (1985).
- [12] Z. B. I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 96-97, Verlag Chemie, Weinheim (1979).
- [13] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **61**, 275 (1961).
- [14] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa und A. Berndt, *Angew. Chem.* **101**, 761 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 784 (1989).
- [15] Abschirmung durch σ - π -Wechselwirkung bei Carbokationen: [5] und zit. Lit.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS. Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [17] E. Keller, SCHAKAL-88, A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1988).
- [18] A. L. Spek, PLATON-91, Program for Geometrical Interpretation of Crystal Structures, Utrecht (1991).
- [19] *Intern. Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [20] D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [22] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).