

Die Borinate (2) lassen sich analog den Alkalimetallcyclopentadieniden^[7] zu vielfältigen Komplexbildungsreaktionen verwenden. Beispielsweise erhielten wir aus dem Kaliumsalz (2a), M=K, mit Di- μ -chlorodi(1,5-cyclooctadien)dirhodium^[8] als erstes komplexes Borabenzol-Derivat des Rhodiums (1-Phenylborinato)-(1,5-cyclooctadien)rhodium (4)^[9].

Arbeitsvorschrift:

a) Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 267 mg (0.73 mmol) (3a)^[2b] und 1 g (15 mmol) KCN in 15 ml Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren des schwerlöslichen Cyanide erhält man durch Abziehen des Solvens $K[C_5H_5B-C_6H_5]$ (2a), M=K, als hellbraunes, pulveriges Rohprodukt. Unter N_2 beständig, gut löslich in CH_3CN und THF, wasserempfindlich; wird in Methanol langsam zersetzt.

b) Dieses Rohprodukt wird mit 630 mg (1.28 mmol) $[Rh(1,5-C_8H_{12}Cl)_2]^{[8]}$ in 15 ml THF 16 h unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (luftfrei, mit 4% H_2O deaktiviert) ergibt eine hellgelbe, rasch wandernde erste Zone. Deren Eluat engt man weitgehend ein, überschichtet mit Pentan und läßt durch schrittweises Kühlen auf $-78^\circ C$ kristallisieren. Man erhält 347 mg (4) (65% Ausbeute, bezogen auf (3a)), Fp = $161-162^\circ C$; luftbeständig; kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Pentan in hellgelben, quadratischen Blättchen, gut löslich in Benzol und CH_2Cl_2 , kaum in Pentan.

Eingegangen am 19. September 1974 [Z 149]

[1] Derivate des Borabenzols, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Farbwerke Hoechst AG unterstützt. - 5. Mitteilung: [4b].

[2] a) G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 805 (1970); b) G. E. Herberich u. G. Greiß, Chem. Ber. 105, 3413 (1972).

[3] A. J. Ashe, III, u. P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

[4] Darstellung von Borinato-Komplexen a) des Mn: G. E. Herberich u. H. J. Becker, Angew. Chem. 85, 817 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 764 (1973); b) des Fe: G. E. Herberich, H. J. Becker u. G. Greiß, Chem. Ber. 107, 3780 (1974); c) des Co: G. E. Herberich u. H. J. Becker, Z. Naturforsch. 28b, 828 (1973); 29b, 439 (1974); d) des Ni: unveröffentlicht.

[5] Andere aprotische Medien können ebenfalls verwendet werden. Selbst in siedendem Methanol wird (2a) noch als Hauptprodukt erhalten; daneben entstehen Abbauprodukte durch Methanolyse, wie ^{11}B -NMR-spektroskopisch erkennbar. Demnach scheint (2a) schwächer basisch als das $[C_5H_5]^-$ -Ion zu sein; vgl. dazu $pK_a(C_5H_5)=15.5$ nach K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin u. O. A. Reutov, J. Organometal. Chem. 10, 197 (1967).

[6] Hellbrauner, nicht näher untersuchter Niederschlag neben unverbrauchtem MCN.

[7] Vgl. J. M. Birmingham, Advan. Organometal. Chem. 2, 365 (1964).

[8] J. Chatt u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

[9] Korrekte C,H-Analyse liegt vor. Die Konstitution folgt aus den NMR- und MS-Daten. Vgl. dazu Daten anderer (1-Phenylborinato)-Metall-Gruppierungen: [2b, 4a]; 1H -NMR-Spektrum von $Rh(1,5-C_8H_{12})(C_5H_5)$: J. Lewis u. A. W. Parkins, J. Chem. Soc. A 1967, 1150; MS-Spektrum von $Rh(1,5-C_8H_{12})(C_5H_5)$: R. B. King, J. Organometal. Chem. 14, P19 (1968); Appl. Spectrosc. 23, 148 (1969).

Extreme Störung von π -Systemen durch Ylid-Substituenten^[1, 2]

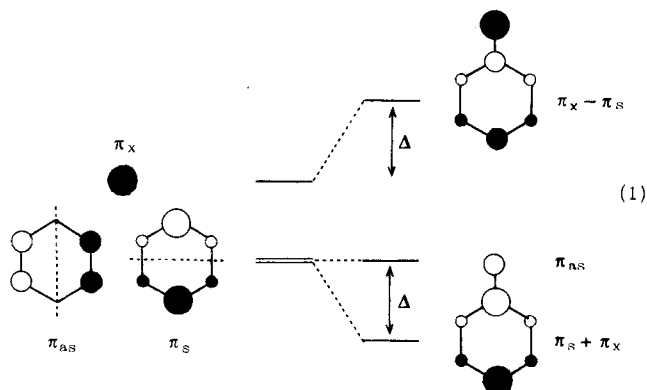
Von Karl-Heinz A. Ostoja Starzewski, Hans Bock und Heindirk tom Dieck^[*]

Das einfachste Phosphor-Ylid $(H_3C)_3P=CH_2$ ^[3] reagiert explosionsartig mit Luft oder Wasser – im Einklang mit der

[*] Dipl.-Chem. K.-H. A. Ostoja Starzewski, Prof. Dr. H. Bock und Prof. Dr. H. tom Dieck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7

niedrigen ersten Ionisierungsenergie von nur 6.81 eV^[2] und dem bei hohem Feld auftretenden $^{13}CH_2$ -Signal^[4]. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften veranlaßten uns, Wechselwirkungen der Ylid- π_{PC} -Bindung mit dem Benzol- π -System zu untersuchen.

Benzol-Derivate sind für die Charakterisierung von Substituenteneffekten besonders geeignet, da die im Benzol entarteten obersten besetzten π -Niveaus π_s und π_{as} unterschiedlich beeinflusst werden^[5]:



Während π_s mit einem gleichsymmetrischen Substituentenorbital π_x mischt, bleibt π_{as} mit Knotenebene durch das Substitutionszentrum ungestört (1) und ermöglicht so, die Aufspaltung Δ abzulesen^[5a, b].

Obwohl die erste Ionisierungsenergie von Benzol bekanntlich 9.24 eV beträgt^[5], wird entgegen der Erwartung (1) im Photoelektronen(PE)-Spektrum von Benzyliden-trimethylphosphoran (Abb. 1) zwischen 9.0 und 10.5 eV keine Bande gefunden.

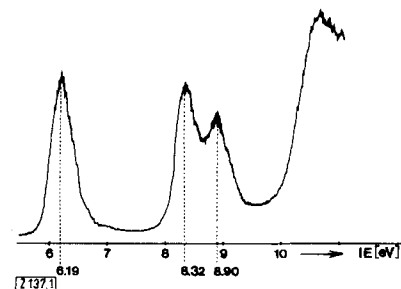


Abb. 1. PE-Spektrum (5–12 eV) von Benzyliden-trimethylphosphoran, geeicht mit der $^{23}P_{3/2}$ -Xe-Bande bei 12.13 eV.

Um das Rätsel der „verschwundenen“ Benzol- π -Ionisierungen zu lösen und zugleich das Benzyliden-PE-Spektrum zuzuordnen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen: Berechnungen

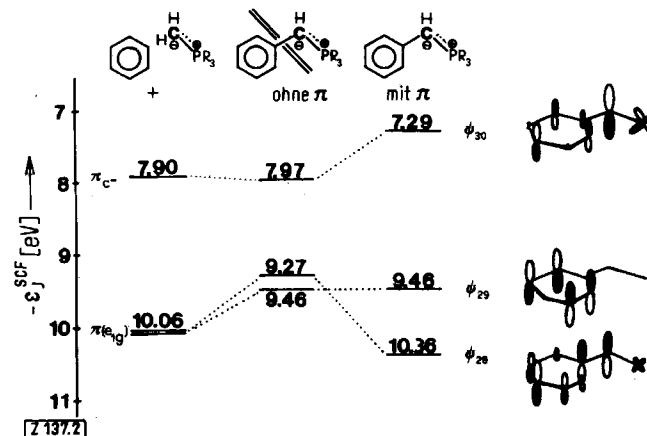


Abb. 2. CNDO-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten π -Orbitale von Benzol und Methyliden-trimethylphosphoran ohne und mit π -Wechselwirkungen.

mit einem modifizierten CNDO/2-Programm, reparametrisiert zur optimalen Anpassung an PE-Daten^[6], ergeben für die drei obersten besetzten Molekülorbitale ψ_{30} , ψ_{29} , ψ_{28} die in Abbildung 2 wiedergegebene Zusammensetzung.

Die berechnete Orbitalreihenfolge wird auch nach qualitativen Störungsargumenten erwartet – wie aus (1) ersichtlich. Hingewiesen sei insbesondere auf ψ_{29} (Abb. 2), dessen Erscheinungsbild dem des ungestörten Benzolorbitals π_{as} in (1) entspricht. Darüber hinaus zeigt das Korrelationsdiagramm (Abb. 2), wie sich die einzelnen Orbitale beim schrittweisen Koppeln der Teilsysteme bewegen: Bleiben π -Wechselwirkungen zunächst abgeschaltet^[7], so wird die unterschiedliche induktive Anhebung beider Benzolorbitale deutlich. Berücksichtigung der π -Wechselwirkungen in einer weiteren Rechnung zeigt, daß nahezu ausschließlich π_s und das „Carbanion“-Orbital $\pi_{C\equiv P}$ mischen. Somit spiegelt das relativ zu Benzol um etwa 1 eV angehobene π_{as} die extreme induktive Störung^[5c] durch das „Carbanion“-Zentrum wider.

In Anbetracht der oft mäßigen Qualität semiempirischer Rechnungen korrelieren die CNDO/2-Eigenwerte $-\epsilon_i^{SCF}$ (Abb. 2) über Koopmans-Theorem $-\epsilon_i^{SCF} = IE_n$ ^[8] zufriedenstellend mit den PE-Ionisierungsenergien IE_n (Abb. 1). Da aber Koopmans-Theorem insbesondere bei extremer Ladungsumverteilung im resultierenden Radikalkation^[8] – wie bei Yliden denkbar – versagen kann, war die unabhängige Zuordnung durch PE-Spektrenvergleich verwandter Verbindungen (Abb. 3) wichtig.

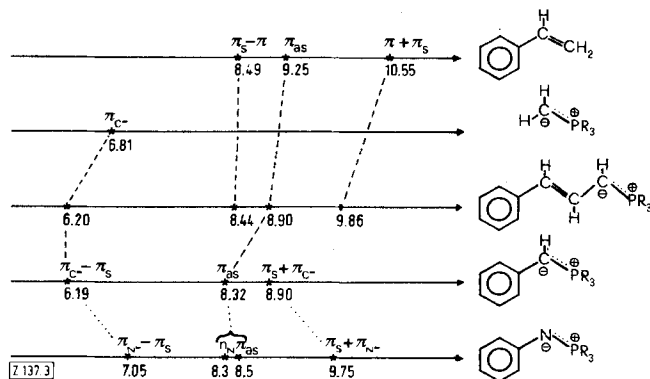


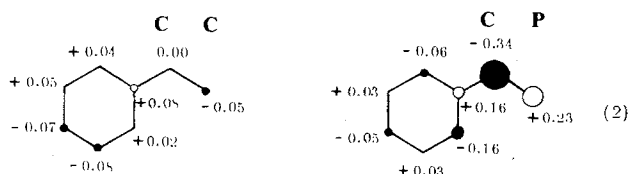
Abb. 3. Ionisierungsenergie-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten π -Niveaus von Benzyliden-trimethylphosphoran und geeigneter Modellverbindungen.

Ausgangspunkt des Vergleichs sind Styrol^[5b,9], dessen π -Orbitalsequenz mit lagekonstantem $\pi_{as} = 9.25$ eV nach (1) durch Mischen $\pi_s \pm \pi_x$ ($X: C \equiv C$) abzuleiten ist, und das einfachste Ylid mit $IE_1 = 6.81$ eV. Bereits im Cinnamyliden-phosphoran, wo drei Bindungen den Phenylring vom ylidischen Zentrum trennen, wird die π_{as} -Ionisierungsenergie durch die relativ hohe Ladungsdichte im benachbarten „Allyl-Anion“ um 0.35 eV erniedrigt. Die π -Wechselwirkung mit dem Ylid-System zeigt sich in der erniedrigten ersten Ionisierungsenergie $\Delta IE_1 = -0.6$ eV. Wesentlich an der Cinnamyliden-Vergleichsverbindung ist jedoch vor allem, daß sterisch kein Anlaß für eine Änderung der Styrol-Geometrie besteht. Im Benzyliden-phosphoran schließlich führt die Ladungsballung am ylidischen Kohlenstoff zu weiterer Verschiebung von π_{as} bis auf 8.32 eV.

Mit aufgenommen in Abbildung 3 wurden die Ionisierungsenergien des isoelektronischen Phenylimino-phosphorans: die π_{as} -Destabilisierung belegt auch hier eine hohe negative Ladung am Nachbar-Stickstoff; die erheblich größere π -Aufspaltung verschiebt π_s auf 9.75 eV – und damit über die entsprechende Ionisierungsenergie des ungestörten Benzol-Systems hinaus.

Zusammenfassend betrachtet, stört der Ersatz der endständigen CH_2 -Gruppe des Styrols durch die $(CH_3)_3P$ -Einheit die ursprüngliche Ladungsverteilung drastisch und erzwingt be-

trächtlichen Benzylianion-Charakter. Dies verdeutlichen die CNDO-Gesamtatomladungen:



Vergleichbare Ladungsverchiebungen werden auch für alle anderen angeführten Ylid-Systeme berechnet – in völliger Übereinstimmung mit gemessenen ^{13}C -NMR-Verschiebungen^[10].

Eingegangen am 6. August 1974 [Z 137]

[1] 40. Mitteilung über Photoelektron-Spektren und Moleküleigenschaften. – 39. Mitteilung: H. Bock, „Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorus compounds“, Pure Appl. Chem., im Druck.

[2] Zugleich 3. Mitteilung über Elektronenstruktur und Reaktivität von Ylid-Systemen. – 2. Mitteilung: K.-H. A. Ostojka Starzewski, H. tom Dieck u. H. Bock, J. Organometal. Chem. 65, 311 (1974).

[3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[4] Die ^{13}C -chemische Verschiebung von $\delta = +200$ ppm relativ zu CS_2 [H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973)] kommt der von $H_3C MgI$ ($\delta = +207$ ppm) oder $LiCH_3$ ($+206$ ppm) gleich.

[5] Einen allgemeinen Überblick über Störungen durch Substituenteneffekte geben L. Libit u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1370 (1974). Charakteristische Einzelfälle beschreiben: a) H. Bock, G. Wagner u. J. Kroner, Chem. Ber. 105, 3850 (1972); b) J. P. Maier u. D. W. Turner, J. C. S. Faraday II 69, 521 (1973); c) C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cobley, D. Kilcast u. I. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc. 95, 928 (1973). Vgl. auch zit. Lit.

[6] J. Kroner, D. Proch, W. Fuß u. H. Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).

[7] Durch Nullsetzen der entsprechenden Nichtdiagonal-Elemente in der CNDO-Hartree-Fock-Matrix, vgl. z. B. W. Enflin, H. Bock u. G. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2757 (1974).

[8] Vgl. z. B. E. Heilbronner in R. Daudel u. B. Pullman: Proc. First Int. Congr. Quantum. Chem. D.Reidel Publ. Co., Dordrecht/Holland 1974.

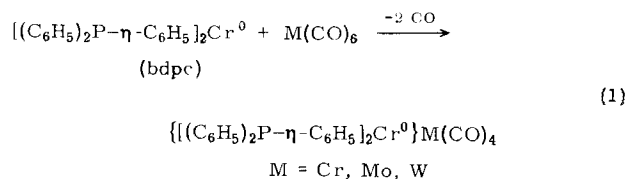
[9] Vgl. z. B. [5b] oder T. Kobayashi, K. Yokota u. S. Nagakura, J. Electron Spectry. 2, 449 (1973).

[10] K.-H. A. Ostojka Starzewski, unveröffentlicht.

[Bis(diphenylphosphino- η -benzol)chrom]-tetracarbonylmetall-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram^{[1][**]}

Von Christoph Elschenbroich und Felix Stohler^[*]

Zweizählige Phosphan-Chelatliganden gelten als wohluntersuchte Verbindungsklasse^[3]. Ein neuer Aspekt ist jedoch die Überführung eines derartigen Liganden in eine paramagnetische Form. Sie gelingt am Beispiel von Bis(diphenylphosphino- η -benzol)chrom(0)^[2] (bdpc) bereits durch Luftoxidation und ermöglicht, das Verhalten dieses „Liganden“ in Substitutions- und Solvolysereaktionen ESR-spektroskopisch zu verfolgen.



[*] Priv.-Doz. Dr. Ch. Elschenbroich und Dipl.-Chem. F. Stohler
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.477.371) unterstützt. Wir danken der Ciba-Geigy AG, Basel, für die Ausführung von Elementaranalysen.