

Die Borinate (2) lassen sich analog den Alkalimetallcyclopentadieniden<sup>[7]</sup> zu vielfältigen Komplexierungsreaktionen verwenden. Beispielsweise erhalten wir aus dem Kaliumsalz (2a), M=K, mit Di- $\mu$ -chlorodi(1,5-cyclooctadien)dirhodium<sup>[8]</sup> als erstes komplexes Borabenzol-Derivat des Rhodiums (1-Phenylborinato)-(1,5-cyclooctadien)rhodium (4)<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

- a) Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 267 mg (0.73 mmol) (3a)<sup>[2b]</sup> und 1 g (15 mmol) KCN in 15 ml Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren der schwerlöslichen Cyanide erhält man durch Abziehen des Solvens K[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>B—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] (2a), M=K, als hellbraunes, pulveriges Rohprodukt. Unter N<sub>2</sub> beständig, gut löslich in CH<sub>3</sub>CN und THF, wasserempfindlich; wird in Methanol langsam zersetzt.
- b) Dieses Rohprodukt wird mit 630 mg (1.28 mmol) [Rh(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)Cl]<sub>2</sub><sup>[8]</sup> in 15 ml THF 16 h unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (luftfrei, mit 4% H<sub>2</sub>O desaktiviert) ergibt eine hellgelbe, rasch wandernde erste Zone. Deren Eluat engt man weitgehend ein, überschichtet mit Pentan und läßt durch schrittweises Kühlen auf -78°C kristallisieren. Man erhält 347 mg (4) (65% Ausbeute, bezogen auf (3a)), Fp = 161–162°C; luftbeständig; kristallisiert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan in hellgelben, quadratischen Blättchen, gut löslich in Benzol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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 aprotonische Medien können ebenfalls verwendet werden. Selbst in siedendem Methanol wird (2a) noch als Hauptprodukt erhalten; daneben entstehen Abbauprodukte durch Methanolysen, wie <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch erkennbar. Demnach scheint (2a) schwächer basisch als das [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Ion zu sein; vgl. dazu pK<sub>a</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)=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]; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Rh(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>): J. Lewis u. A. W. Parkins, J. Chem. Soc. A 1967, 1150; MS-Spektrum von Rh(1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>): R. B. King, J. Organometal. Chem. 14, P19 (1968); Appl. Spectrosc. 23, 148 (1969).

#### Extreme Störung von $\pi$ -Systemen durch Ylid-Substituenten<sup>[1, 2]</sup>

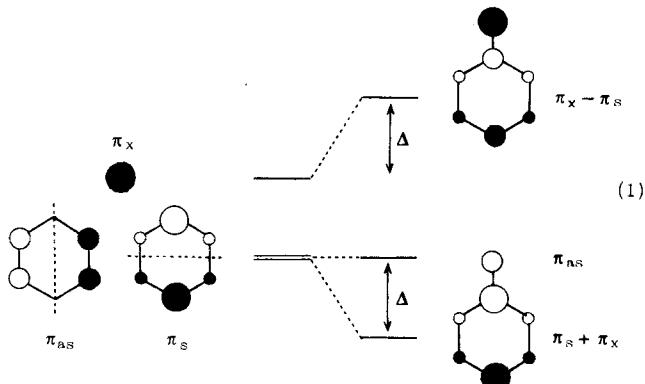
Von Karl-Heinz A. Ostoja Starzewski, Hans Bock und Heindirk tom Dieck<sup>[\*]</sup>

Das einfachste Phosphor-Ylid (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub><sup>[3]</sup> 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<sup>[2]</sup> und dem bei hohem Feld auftretenden <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>-Signal<sup>[4]</sup>. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften veranlassen uns, Wechselwirkungen der Ylid- $\pi_{PC}$ -Bindung mit dem Benzol- $\pi$ -System zu untersuchen.

Benzol-Derivate sind für die Charakterisierung von Substituenteneffekten besonders geeignet, da die im Benzol entarteten obersten besetzten  $\pi$ -Niveaus  $\pi_s$  und  $\pi_{as}$  unterschiedlich beeinflußt werden<sup>[5]</sup>:



Während  $\pi_s$  mit einem gleichsymmetrischen Substituentenorbital  $\pi_x$  mischt, bleibt  $\pi_{as}$  mit Knotenebene durch das Substitutionszentrum ungestört (1) und ermöglicht so, die Aufspaltung  $\Delta$  abzulesen<sup>[5a, b]</sup>.

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

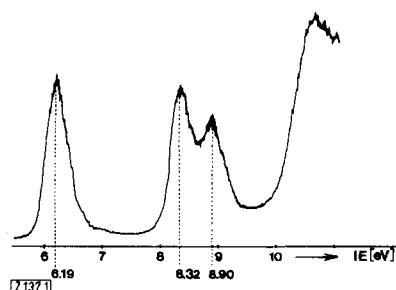


Abb. 1. PE-Spektrum (5–12 eV) von Benzyliden-trimethylphosphoran, geeicht mit der <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Xe-Bande bei 12.13 eV.

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

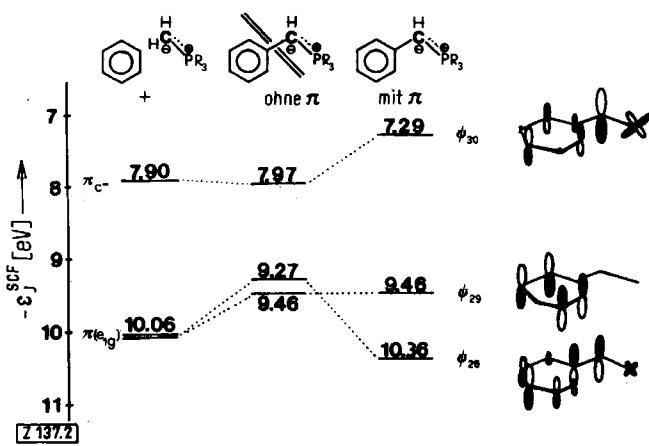


Abb. 2. CNDO-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale von Benzol und Methylen-trimethylphosphoran sowie von Benzyliden-trimethylphosphoran ohne und mit  $\pi$ -Wechselwirkungen.

mit einem modifizierten CNDO/2-Programm, reparametrisiert zur optimalen Anpassung an PE-Daten<sup>[16]</sup>, ergeben für die drei obersten besetzten Molekülorbitale  $\psi_{30}$ ,  $\psi_{29}$ ,  $\psi_{28}$  die in Abbildung 2 wiedergegebene Zusammensetzung.

Die berechnete Orbitalreihenfolge wird auch nach qualitativen Störungsargumenten erwartet – wie aus (1) ersichtlich. Hingewiesen sei insbesondere auf  $\psi_{29}$  (Abb. 2), dessen Erscheinungsbild dem des ungestörten Benzolorbitals  $\pi_a$  in (1) entspricht. Darüber hinaus zeigt das Korrelationsdiagramm (Abb. 2), wie sich die einzelnen Orbitale beim schrittweisen Koppeln der Teilsysteme bewegen: Bleiben  $\pi$ -Wechselwirkungen zunächst abgeschaltet<sup>[17]</sup>, so wird die unterschiedliche induktive Anhebung beider Benzolorbitale deutlich. Berücksichtigung der  $\pi$ -Wechselwirkungen in einer weiteren Rechnung zeigt, daß nahezu ausschließlich  $\pi_s$  und das „Carbanion“-Orbital  $\pi_{CE \perp P^{\oplus}}$  mischen. Somit spiegelt das relativ zu Benzol um etwa 1 eV angehobene  $\pi_{as}$  die extreme induktive Störung<sup>[5c]</sup> durch das „Carbanion“-Zentrum wider.

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

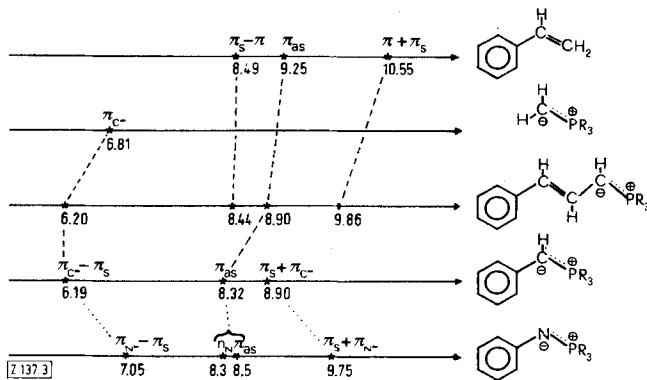


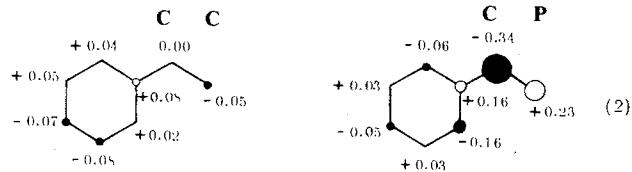
Abb. 3. Ionisierungsenergie-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten  $\pi$ -Niveaus von Benzyliden-trimethylphosphoran und geeigneter Modellverbindungen.

Ausgangspunkt des Vergleichs sind Styrol<sup>[5b, 9]</sup>, dessen  $\pi$ -Orbitalsequenz mit lagekonstantem  $\pi_{as} = 9.25\text{ eV}$  nach (1) durch Mischen  $\pi_s \pm \pi_x$  ( $X: C=C$ ) abzuleiten ist, und das einfachste Ylid mit  $IE_1 = 6.81\text{ eV}$ . Bereits im Cinnamyliden-phosphoran, wo drei Bindungen den Phenylring vom ylidischen Zentrum trennen, wird die  $\pi_{as}$ -Ionisierungsenergie durch die relativ hohe Ladungsdichte im benachbarten „Allyl-Anion“ um 0.35 eV erniedrigt. Die  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Ylid-System zeigt sich in der erniedrigten ersten Ionisierungsenergie  $\Delta IE_1 = -0.6\text{ eV}$ . 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  $\pi_{as}$  bis auf 8.32 eV.

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

Zusammenfassend betrachtet, stört der Ersatz der endständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Styrols durch die  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Einheit die ursprüngliche Ladungsverteilung drastisch und erzwingt be-

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



Vergleichbare Ladungsverschiebungen werden auch für alle anderen angeführten Ylid-Systeme berechnet – in völliger Übereinstimmung mit gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 6. August 1974 [Z 137]

[1] 40. Mitteilung über Photoelektronen-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. Ostoja 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  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von  $\delta = +200\text{ ppm}$  relativ zu  $\text{CS}_2$  [H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzow, Chem. Ber. 106, 1251 (1973)] kommt der von  $\text{H}_3\text{CMgJ}$  ( $\delta = +207\text{ ppm}$ ) oder  $\text{LiCH}_3$  (+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 Nichtdiagonalelemente in der CNDO-Hartree-Fock-Matrix, vgl. z. B. W. Enßlin, 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.

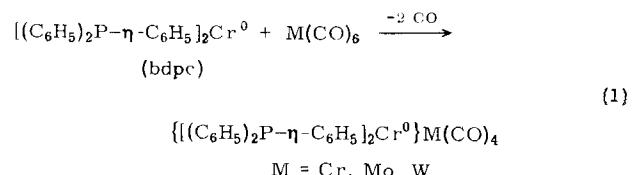
[9] Vgl. z. B. [5b] oder T. Kobayashi, K. Yokata u. S. Nagakura, J. Electron Spectry. 2, 449 (1973).

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

### [Bis(diphenylphosphino- $\eta$ -benzol)chrom]-tetracarbonylmetall-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram<sup>[1] [\*\*]</sup>

Von Christoph Elschenbroich und Felix Stohler<sup>\*</sup>

Zweizähnige Phosphan-Chelatliganden gelten als wohluntersuchte Verbindungsklasse<sup>[3]</sup>. Ein neuer Aspekt ist jedoch die Überführung eines derartigen Liganden in eine paramagnetische Form. Sie gelingt am Beispiel von Bis(diphenylphosphino- $\eta$ -benzol)chrom(0)<sup>[2]</sup> (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.