

- mann, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 157; d) *ibid.* **1966**, *70*, 521; e) *ibid.* **1967**, *71*, 160; f) *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1608; f) J. Brickmann, H. Zimmermann, *Z. Naturforsch. A* **1968**, *23*, 11; g) J. Laane, *Appl. Spectrosc.* **1970**, *24*, 73.
- [10] a) D. Wallach, W. A. Steele, *J. Chem. Phys.* **1976**, *52*, 2534; b) National Bureau of Standards, Tables relating to Mathieu functions, Columbia University Press, New York, **1951**.
- [11] J. Brickmann, *Z. Naturforsch. A* **1973**, *28*, 1759.
- [12] L. Meschede, H. H. Limbach, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10267.
- [13] a) B. Wehrle, H. Zimmermann, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7014; b) B. Wehrle, H. H. Limbach, *Chem. Phys.* **1988**, *136*, 223.
- [14] J. D. McDonald, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1979**, *30*, 29.
- [15] R. A. Harris, R. Silbey, *J. Phys. Chem.* **1983**, *78*, 7330.
- [16] G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1304.
- [17] Für die Berechnung der mittleren Werte für J wurde die folgende Gleichung verwendet [18], wobei E_n^i , $i = 1,4$, die bekannten Energiezustände

$$J = v_{12} - v_{34} \text{ mit } v_{ij} = \sum_n (E_n^i - E_n^j) \{ \exp[-E_n^i/RT] - \exp[-E_n^j/RT] \} / \sum_n \{ \exp[-E_n^i/RT] - \exp[-E_n^j/RT] \}$$

eines AX-, AB- oder A_2 -Zweispinsystems in der n -ten Umgebung sind, hier des n -ten aufgespaltenen Zustandspaares nach Abbildung 2. Solange J sehr viel kleiner als die Zeeman-Energie ist, kann diese Gleichung auf folgende einfache Form [6] gebracht werden, wobei E_n die mittlere

$$J = \sum_n J_n \exp[-E_n/RT] / \sum_n \exp[-E_n/RT]$$

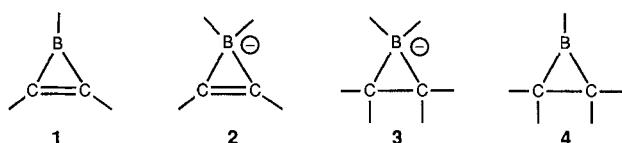
Energie des n -ten Zustandspaares ist. Die Energien wurden unter Verwendung von Literaturangaben [9, 10] berechnet, unter Annahme von drei Zustandspaaaren unterhalb der Energiebarriere.

- [18] D. H. Jones, N. D. Kurur, D. P. Weitekamp, 33rd Experimental NMR Conference Asilomar, Pacific Grove, USA, **1992**, Book of Abstracts, S. 79.
- [19] Wir danken Dr. H. P. Trommsdorf (Grenoble) für den Hinweis auf die Gemeinsamkeit mit dem Methylrotationsproblem: Siehe beispielsweise E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 388; S. Clough, A. Heidemann, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 761; J. Haupt, *Z. Naturforsch. A* **1971**, *26*, 1578; W. Müller-Warmuth, R. Schüler, M. Prager, A. Kollmar, *J. Magn. Reson.* **1979**, *34*, 83; H. Langen, A. S. Montjoie, W. Müller-Warmuth, H. Stiller, *Z. Naturforsch. A* **1987**, *42*, 1266.
- [20] H. H. Limbach, *Dynamic NMR Spectroscopy in the Presence of Kinetic Hydrogen Deuteron Isotope Effects*, Kap. 2 in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 26, Springer, Berlin, **1990**.

Borirane: Strukturen und thermische Ringöffnungen**

Von Peter Willershausen, Günter Schmidt-Lukasch, Claudia Kybart, Jürgen Allwohn, Werner Massa, Michael L. McKee, Paul von Ragué Schleyer und Armin Berndt*

Während Borirene **1**^[1], Boratirene **2**^[2] und Boratirane **3**^[2] spektroskopisch und strukturchemisch vollständig charakterisiert sind, wurden einfache^[3] Borirane **4** bisher nur rechnerisch^[6] behandelt.



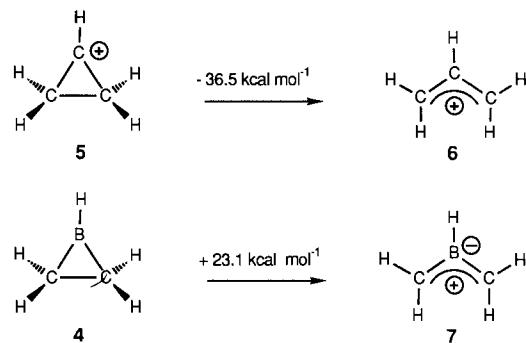
[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. P. Willershausen, Dr. G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, Dr. J. Allwohn, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. M. L. McKee
Department of Chemistry, Auburn University
Auburn, AL 36849 (USA)

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

Borirane sind isoelektronisch zu Cyclopropyl-Kationen **5**, deren exotherme Ringöffnung zu Allyl-Kationen **6** gut untersucht ist^[6, 7]. Die entsprechende, nach Rechnungen^[6] endotherme Ringöffnung **4** → **7** (Schema 1) konnte experimentell bisher nicht nachgewiesen werden^[8]. Wir beschreiben hier die ersten Strukturen im Kristall und thermischen Ringöffnungen der C-C- und C-B-Bindungen von Boriranen.



Schema 1. Die relativen Energien sind auf dem Niveau MP2(Full)/6-31G*//MP2(Full)/6-31G* berechnet.

Die Borirane **4a** und **4b** erhält man durch Addition von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. HCl an die B-C-Doppelbindung der Boranilborirane **8a**^[9] bzw. **8b**^[5]. **4b** reagiert mit Methylolithium zu **4c**.

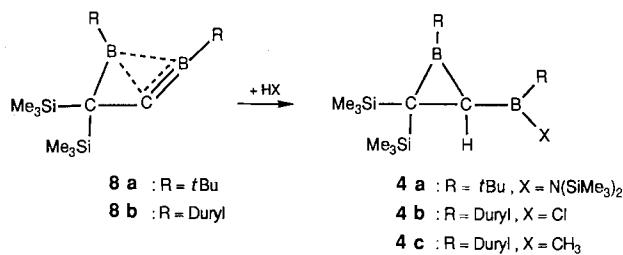


Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **4a** und **4c** im Kristall^[10]. In Tabelle 1 sind wichtige Abstände und Winkel von **4a** und **4c** den berechneten für *B*-Methylboriran **4d**^[6c] (MP2/6-31G*) und **4e** (6-31G*) gegenübergestellt.

Tabelle 1. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in **4a**, **4c** und **4d**.

	4a	4c	4d	4e (6-31G*)
C1-C2	163.6(5)	162.0(5)	155.1	156.4
C1-B1	150.0(5)	149.5(5)	153.4	151.9
C2-B1	153.9(5)	158.0(5)	153.4	155.6
C2-B2	156.8(5)	152.9(5)	–	155.1
C5-B1 [a]	155.6(5)	154.8(5)	154.9	156.2
B2-C2-B1	139.2(3)	115.0(3)	–	–
B2-C2-C1	139.4(3)	129.3(3)	–	–
C6-B2-C2-B1 [b]	–98.8(5)	–44.8(5)	–	–49.6
X-B2-C2-C1 [c]	–5.2(6)	–163.4(3)	–	–162.2
C6-B2-C2-C1 [b]	168.5(4)	20.3(6)	–	18.9
X-B2-C2-B1 [c]	87.5(5)	131.6(3)	–	129.3

[a] **4c**: C50 statt C5, **4d**, **4e**: C3 statt C5. [b] **4e**: C5 statt C6. [c] **4a**: X = N1, **4c**: X = C60, **4e**: X = C4.

Die großen Winkel B2-C2-B1 und B2-C2-C1 von 139.2 bzw. 139.4° gegenüber 115.0 bzw. 129.3° in **4c** und der lange C2-B2-Abstand (156.8(5) pm gegenüber 152.9 pm in **4c**) deuten auf eine sehr starke sterische Hinderung in **4a** hin.

Diese Daten sprechen gegen nennenswerte elektronische Wechselwirkungen des Borylsubstituenten mit dem Boriranring in **4a**. Die gegenüber **4d** um 3.4 pm kürzere Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom mit den beiden Trimethylsilylsubstituenten und dem B1-Atom führen wir auf C-Si-Hyperkonjugation mit dem leeren p-Orbital am Boratom des Dreirings, die deutlich längere C1-C2-Bindung ($\Delta = 8.5$ pm, **4a** gegenüber **4d**) auf sterische Hinderung zwischen den großen *cis*-ständigen Substituenten an C1 und C2 zurück.

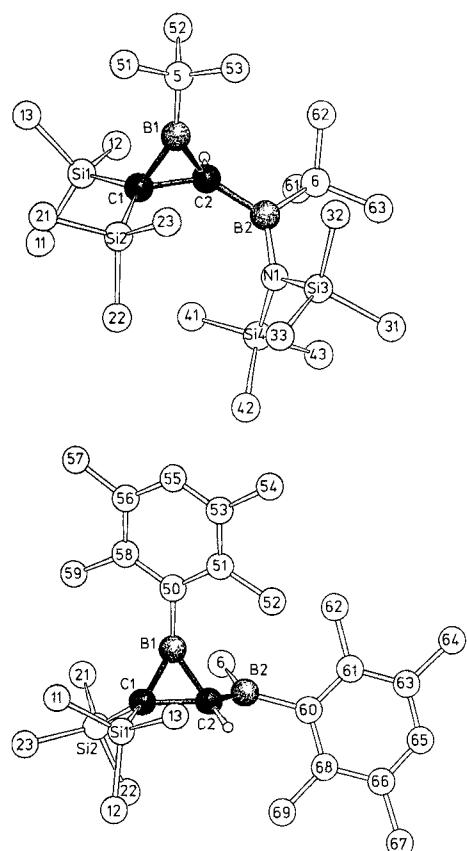


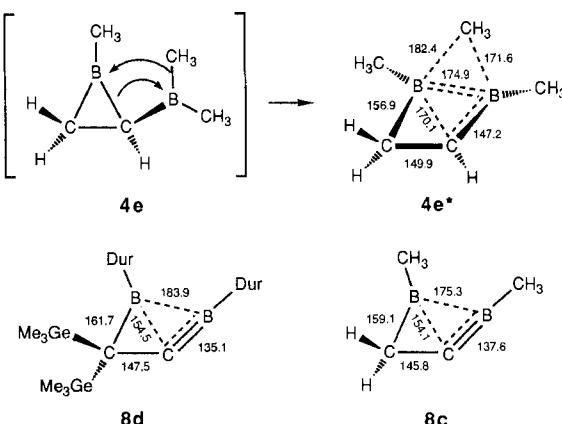
Abb. 1. Oben: Schakalzeichnung der Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Projektion etwa 30° zur Ebene B1, C1, C2. Unten: Schakalzeichnung der Molekülstruktur von **4e** im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene B1, C1, C2.

In **4c** ist die C2-B1-Bindung mit 158.0 pm deutlich länger als in **4d** (153.4) und die C1-B1-Bindung noch kürzer als in **4a**. Dies erinnert an die Verhältnisse in Cyclopropylcarbinyl-Kationen^[11] und Cyclopropylboranen^[16c], in denen die distalen Bindungen im Dreiring verkürzt, die vicinalen verlängert sind. Im Gegensatz zu den Cyclopropylcarbinyl-Kationen und Cycloborylboranen sind die vicinalen Bindungen des Dreirings in Borylboranen **4** nicht äquivalent. Die Bindung zu dem elektropositiven Boratom tritt stärker in σ - π -Wechselwirkung mit dem exocyclischen Zentrum mit Elektronenmangel als die zu dem elektronegativeren C-Atom. In **4c** bildet die C2-B1-Bindung mit der Achse des p-Orbitals des exocyclischen Boratoms einen Torsionswinkel von 40°, die C2-C1-Bindung dagegen einen von 72°.

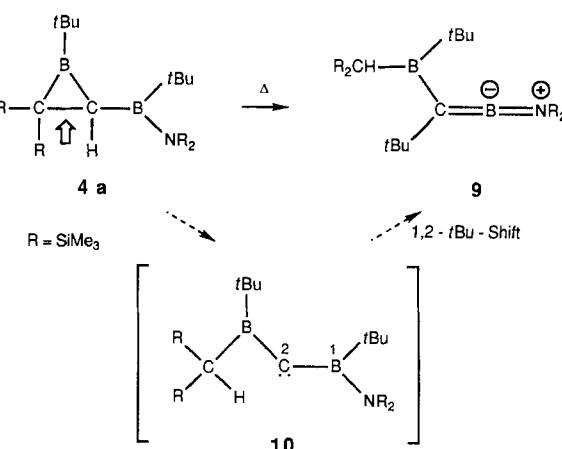
Um den elektronischen Einfluß eines Diorganylborylsubstituenten auf die Struktur eines Boriranrings frei von sterischen und zusätzlichen elektronischen Effekten durch Trimethylsilyl- und Arylgruppen zu ermitteln, haben wir ab-initio-Rechnungen für Dimethylboryl-*B*-methylboriran **4e** durchgeführt. Bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (MP2/6-31G*) erhält man die verbündete Struktur **4e***, die man als an der C2-B2-Bindung gesättigte Form der ver-

brückten Methylenborane **8** mit einer zusätzlichen Methylverbrückung ansehen kann.

4e kann also nicht als Modell für **4c** verwendet werden, der Elektronenmangel am Boratom des Dreirings ist durch C-Si-Hyperkonjugation und π - π -Delokalisierung durch den Durylring (siehe NMR-Daten) gegenüber dem in **4e** offensichtlich deutlich herabgesetzt, die größeren Substituenten dürften zusätzlich zum Verhindern der Verbrückung beitragen.



In den ^{13}C -NMR-Spektren der Borirane sind die Signale der Ring-C-Atome, die nur an das Boratom des Rings gebunden sind, für borgebundene C-Atome relativ scharf. Dies spiegelt den hohen p-Charakter der Bindungen im Dreiring wider. Der zugehörige hohe s-Charakter der exocyclischen C-H-Bindungen zeigt sich in den für an zwei Boratome gebundene C-H-Gruppen großen ^{13}C -H-Kopplungskonstanten von 115 (**4a**), 143 (**4b**) und 140 Hz (**4c**) (vgl. 96 Hz bei **11**). Die relativ kleine Kopplungskonstante von **4a** korrespondiert mit den großen B1-C2-B2- und C1-C2-B2-Winkel (139.2 bzw. 139.4°), die erhöhtem s-Charakter der C2-B2-Bindung und damit erniedrigtem s-Charakter der C2-H-Bindung entsprechen. Die Abschirmung des Boratoms im Ring von **4a** ($\delta^{(11)\text{B}} = 77$) gegenüber dem in **4d** (berechnet mit IGLO: 93.4 $^{(16)\text{c}}$) kann als weiterer Hinweis auf die oben diskutierte C-Si-Hyperkonjugation angesehen werden. Die Ringboratome von Boriranen mit Arylsubstituenten sind gegenüber solchen mit *tert*-Butylsubstituenten nochmals um $\Delta\delta = 5$ –8 verschoben. Dies zeigt π - π -Wechselwirkung zwischen dem Boratom im Dreiring und dem Arylring an, die auch in der Entschirmung der *ortho*-C-Atome (144.3), der Abschirmung des *ipso*-C-Atoms (131.1) und einem kleinen Winkel (26.1°) zwischen den Ebenen des Boriranrings und des Arylrings zu erkennen ist.



Erhitzt man **4a** in Chloroform 46 Stunden unter Rückfluß (60°C), so erhält man als einziges ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachweisbares Reaktionsprodukt das *C*-Borylaminomethylenboran **9**, dessen Strukturdaten^[1,2] gut mit denen bekannter Aminomethylenborane^[1,3] übereinstimmen.

Bei der Umwandlung von **4a** in **9** wird die C-C-Bindung des Boriranrings gespalten. Wir nehmen an, daß unter Wanderung des Protons am C-Atom zwischen den beiden Boratomen zum C-Atom mit den beiden Trimethylsilylgruppen zunächst das Diborylcarben^[14] **10** gebildet wird. 1,2-Wanderung der *tert*-Butylgruppe vom Boratom, das den Amino-substituenten trägt, zum benachbarten Carben-C-Atom würde dann zu **9** führen.

4c wandelt sich beim Erhitzen in siedendem Toluol (4 h) in das Tetrahydrometallboranaphthalin **11** (ca. 80%) und ein Produkt unbekannter Struktur um. Spaltung der Si₂C-B-Bindung des Boriranrings durch Addition der C-H-Bindung einer *ortho*-Methylgruppe des Durylrestes am exocyclischen Boratom ist hier und bei ähnlichen Boriranen^[16] die bevorzugte Reaktion.

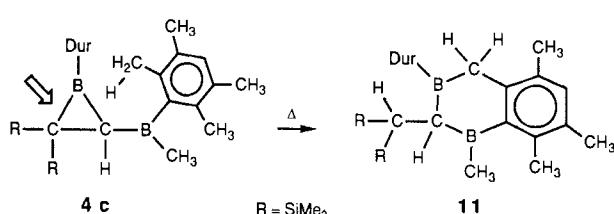


Tabelle 2. Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen **4a**, **4c**, **9**, **11** und **13b**.

4a: farblose Kristalle, $F_p = 180^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute: 65%. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.20$ (s, 18 H, SiMe₃), 0.08, 0.29 (je s, je 9 H, SiMe₃), 1.05, 1.18 (je s, je 9 H, *t*Bu), 1.54 (s, 1 H, BCH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , -40°C): $\delta = 2.2, 3.5, 4.7, 4.9$ (je q, je 3 C, SiMe₃), 16.3 (s, 1 C, CSi₂), 23.6, 29.7 (je br.s, je 1 C, CMe₃), 27.5, 30.7 (je q, je 3 C, C(CH₃)₃), 33.4 (br.d, 1 C, BCH, $^1\text{J}({}^{13}\text{C}, \text{H}) = 115$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 69, 77$

4c: farblose Kristalle, Fp = 128 °C (Zers.), Ausbeute: 55%. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.20, 0.44 (je s, je 9 H, SiMe₃), 1.04 (s, 3 H, B-CH₃), 2.14, 2.35, 2.39, 2.65 (je s, 24 H, *o*- und *m*-CH₃), 7.02, 7.33 (je s, je 1 H, *p*-H), das Signal für B₂CH war nicht zu lokalisieren; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , –40 °C): δ = 1.4, 5.2 (je q, je 3 C, SiMe₃), 15.1 (br.q, 1 C, B-CH₃), 19.4, 20.2, 20.3, 20.5, 20.9, 21.3 (je q, 8 C, *o*- und *m*-CH₃), 22.3 (s, 1 C, CSi), 38.6 (br.d, 1 C, B₂CH, $J^{13\text{C},\text{B}} = 140$ Hz), 130.6 (d, 1 C, *p*-C), 131.1 (br.s, 1 C, *i*-C), 132.7, 133.2, 133.7, 133.8 (je s, je 1 C, *o*- oder *m*-C), 134.2 (s, 2 C, *m*-C), 137.5 (d, 1 C, *p*-C), 144.3 (s, 2 C, *o*-C), 151.3 (br.s, 1 C, *i*-C); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, Toluol, 90 °C): δ = 72, 78.

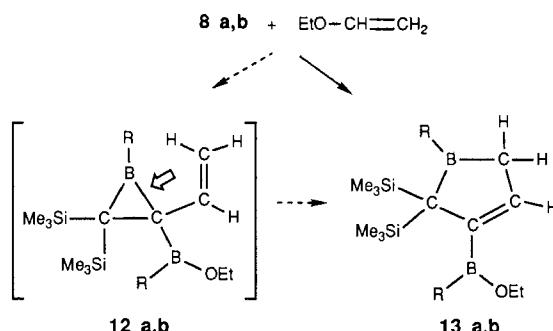
9: farblose Kristalle, $Fp = 184^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute: 68 %. – $^1\text{H-NMR}$ ($300\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, 25^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0.10, 0.32$ (je s, je 18H, SiMe_3), $1.00, 1.20$ (je s, je $9\text{H, }t\text{Bu}$), 1.47 (s, $1\text{H, Si}_2\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($100\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, 25^{\circ}\text{C}$): $\delta = 2.6, 4.4$ (je q, je 6C, SiMe_3), 20.5 (br.d, $1\text{C, BCH, }J(^{13}\text{C,H}) = 91\text{ Hz}$), 25.8 (br.s, 1C, BCM_3), 32.2 (s, 1C, CCM_3), $33.5, 35.9$ (je q, je $3\text{C, C(CH}_3)_3$), 86.8 (br.s, 1C, CB_2); $^{11}\text{B-NMR}$ ($96\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, 25^{\circ}\text{C}$): $\delta = 70, 58$; IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1614, 1662$ (4;1, $^{11}\text{B=C, }^{10}\text{B=C}$).

11: farblose Kristalle, $F_p = 162^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute: 45%. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.00, 0.12$ (je s, je 9 H, SiMe_3), 0.97 (s, 1 H, Si_2CH), 1.38 (s, 3 H, B- CH_3), 1.94, 2.10, 2.25, 2.28, 2.32, 2.37, 2.47 (je s, je 3 H, σ - und $m\text{-CH}_3$), 2.78, 3.08 (je 1 H, AB, $J(\text{H,H}) = 22.3$ Hz), 4.04 (s, 1 H, B- CH), 7.01, 7.15 (je s, je 1 H, $p\text{-H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , –30°C): $\delta = 0.0, 2.8$ (je q, je 3 C, SiMe_3), 14.8 (d, 1 C, Si_2CH , $J(\text{C,C}) = 105$ Hz), 16.4 (br.q, 1 C, B- CH_3), 19.3, 19.5, 19.8, 20.2, 20.26, 20.29, 21.3 (je q, je 1 C, σ - und $m\text{-CH}_3$), 32.8 (br.t, 1 C, CH_2 , $J(\text{C,C}) = 116$ Hz), 66.3 (br.d, 1 C, B_2CH), $^1\text{J}(\text{C,H}) = 96$ Hz), 130.7 (d und s, 2 C, $p\text{-C}$ und σ - oder $m\text{-C}$), 133.2 (d, 1 C, $p\text{-C}$), 131.9, 133.3, 133.9, 134.3, 134.4, 135.5, 138.3 (je s, je 1 C, σ - und $m\text{-C}$), 144.7, 146.3 (je br.s, je 1 C, $i\text{-C}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 83$,

13b: farblose Kristalle, Fp = 167°C (Zers.), Ausbeute: 67%. - ^{13}C -NMR ($75\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C}$): δ = 3.7 (q, 6 C, SiMe₃), 17.0 (q, 1 C, CH₂-CH₃), 19.4, 19.57, 19.61, 22.1 (je q, je 4 C, σ - und m-CH₃), 40.3 (t, 1 C, B-CH₂, $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ = 119 Hz), 52.6 (s, 1 C, Si₂O), 63.1 (t, 1 C, OCH₂), 130.1, 130.8 (je d, je 2 C, p-C), 131.0, 132.8, 133.4, 134.4 (je s, je 2 C, σ - und m-C), 141.4, 147.3, 153.3 (je br.s, je 1 C, i-C und BC=CH), 158.5 (d, 1 C, BC=CH, $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ = 161 Hz); ^{11}B -NMR ($96\text{ MHz}, \text{CDCl}_3, 25^\circ\text{C}$): δ = 47, 92.

Die Konstitution von 11 folgt unter anderem aus dem Auftreten breiter Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum für borggebundene C-Atome einer CH_2 -Gruppe bei $\delta = 32.9$ (Triplet, $J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 116$ Hz) und einer CH-Gruppe bei $\delta = 66.7$ (Dublett, $J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 96$ Hz) sowie eines scharfen Signals bei $\delta = 15.3$ (Dublett, $J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 105$ Hz) für ein *nicht* borggebundenes Methin-C-Atom einer $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe (Tabelle 2).

Spaltung der C-B-Bindung eines Borirans, die dem exocyclischen Boratom benachbart ist, findet bei der Umsetzung von **8a,b** mit Ethylvinylether statt, die bereits bei Raumtemperatur zu den 2,5-Dihydroborolen **13a,b**^[17] führt. Zwischenprodukte dürften die Vinylborirane **12a,b** sein, die – unter erheblich mildereren Bedingungen als Vinylcyclopropane^[18] – zu den entsprechenden Fünfringen reagieren. Bei



geeigneter Substitution lassen sich also alle Ringbindungen von Boriranen thermisch leicht öffnen.

Eingegangen am 6. April 1992 [Z 5278]

- [1] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853, zit. Lit.; A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 188–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 186–187, zit. Lit.
 - [2] M. A. Kropf, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidipaty, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2155–2163, zit. Lit.
 - [3] Bicyclische Borirane [4] konnten wegen ihrer geringen Stabilität nicht in Form von Einkristallen erhalten werden, Borandiylborirane [5] sind infolge sehr starker σ - π -Wechselwirkung beträchtlich verzerrt.
 - [4] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878.
 - [5] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398–399, zit. Lit.; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773–2779, zit. Lit.
 - [6] a) P. H. M. Budzelaar, A. J. Kos, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1985**, *4*, 429–437, zit. Lit.; b) C. A. Taylor, M. C. Zerner, B. Ramsey, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 1–10; c) M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466–2471, zit. Lit.
 - [7] L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8193–8195; P. von R. Schleyer, M. Bremer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2362–2369, zit. Lit.
 - [8] S. E. Denmark, K. Nishide, A.-M. Faucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6675–6676.
 - [9] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
 - [10] Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung: **4a**: $C_{22}H_{55}B_2Si_4N$, Raumgruppe $Pccn$, $Z = 8$; $a = 977.6(2)$, $b = 3090.5(13)$, $c = 2038.4(7)$ pm, $\rho = 1.009 \text{ g cm}^{-3}$, 3289 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F)$ bei -100°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 17.4 \text{ cm}^{-1}$). Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren, das H-Atom an C2 wurde frei verfeinert. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung mit voller Matrix. 272 Parameter, $R = 0.044$, $wR = 0.043$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$). **4c**: $C_{29}H_{48}B_2Si_2$, Raumgruppe $P4_1$; $Z = 4$; $a = 876.85(4)$, $c = 3901.8(2)$ pm; $\rho = 1.051 \text{ g cm}^{-3}$; 1842 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F)$ bei -80°C vermessen, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 11.5 \text{ cm}^{-1}$). Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der Methylgruppe C12 alle lokalisiert, jedoch auf ihren Bindungspartnern rei-

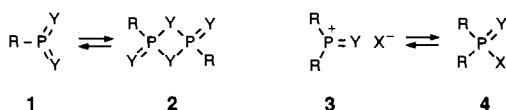
tend miteinberechnet. Für sie wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren. 309 Parameter, $R = 0.033$, $wR = 0.035$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$). Das Vorliegen der enantiomeren Struktur (Raumgruppe $P4_3$) erwies sich nach Verfeinerung von Rogers η -Parameter auf 1.23(9) als unwahrscheinlich. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7515 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56363, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] R. F. Shilds, M. D. Kostyk, C. J. L. Lock, M. Mahendran, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8912–8920, zit. Lit.
- [12] Die Röntgenstrukturanalyse ergab für **9** folgende Abstände und Winkel: C=B 140.8(5) pm, B-N 136.7(5) pm, C=B-N 175.8(4)°, B-C-B 121.3(3)°. J. Allwohn, Diplomarbeit, Marburg, **1988**.
- [13] B. Glaser, E. Hanacker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* **1987**, *120*, 1069–1071.
- [14] Über ähnliche, zweifach borsubstituierte Carbene lassen sich die Produkte der Spaltung der C-C-Bindung von Boriranen erklären [15].
- [15] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238.
- [16] P. Willershausen, Dissertation, Marburg, **1992**.
- [17] **13b** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert; J. Allwohn, Dissertation, Marburg, **1991**.
- [18] J. Salaun in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: Z. Rapport), Wiley, New York, **1987**, S. 809.

Phosphor(v)-selenide mit trigonal-planar umgebenem Phosphor**

Von Alfred Schmidpeter*, Georg Jochem,
Konstantin Karaghiosoff und Christian Robl

In Phosphor(v)-chalcogeniden ist das Phosphoratom in der Regel tetrakoordiniert: Dichalcogeno(organo)- λ^5 -phosphane **1**, Y = S, Se, bilden Dimere **2**^[1, 2], und Phosphinoyl-halogenide **4** zeigen keine Neigung, unter Bildung eines Chalcogeno(diorgano)phosphonium-Ions **3** zu dissoziieren.



Das dreifach koordinierte Phosphoratom in **1** und **3** sollte hoch elektrophil sein. **1** und **3** werden deshalb als reaktive Spezies beim O/S-Austausch mit Lawesson-Reagens^[11] oder bei der AlCl₃-katalysierten elektrophilen Substitution mit Thiophosphinoylchloriden^[3] postuliert.

Für Y = S konnten die Monomere **1** mit R = Me, Et als Produkte der Gasphasen-Thermolyse von **2** nachgewiesen werden^[4]. In kondensierter Phase ist bislang nur eine analog aufgebaute Verbindung, nämlich mit der stark raumerfüllenden 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Gruppe, beschrieben und strukturell gesichert^[5]; die entsprechende Verbindung mit Y = Se ist ebenfalls bekannt^[6]. Für **3** gibt es unseres Wissens bislang keine ausreichende Evidenz.

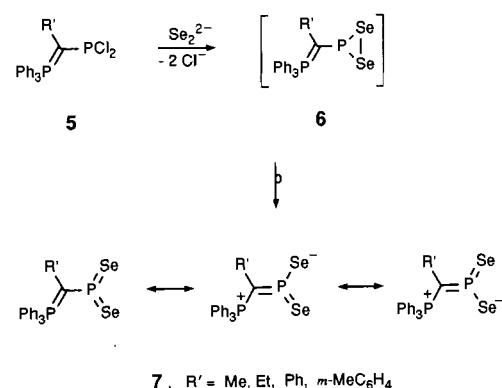
Mit Ylidsubstituenten R liegen nun die beiden obigen Gleichgewichte links, und es können monomere Dithioxo- und Diselenoxo- λ^5 -phosphane **1** und ionische Selenophosphoniumhalogenide **3** isoliert werden.

Dichlor[organo(triphenylphosphonio)methanidyl]dichlorophosphane **5**^[7] setzen sich mit Natriumdiselenid in THF

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Dr. K. Karaghiosoff, Priv.-Doz. Dr. C. Robl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

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

glatt zu den entsprechenden Ylid-substituierten Diselenoxo- λ^5 -phosphananen **7** um, die in orangegelben Kristallen isoliert werden können.



Die Reaktion beinhaltet eine Reduktion des Diselenids und eine Oxidation des Phosphors. Das als Zwischenstufe anzunehmende Ylid-substituierte Diselenaphosphiran **6** kann allerdings nicht beobachtet werden. Indem sich seine Se-Se-Bindung öffnet und sich die Umgebung des Phosphors einknetet, entsteht daraus **7**. Im Fall von S anstelle von Se und H anstelle des Ylidsubstituenten werden für die entsprechende Ringöffnung -9 kcal mol^{-1} berechnet^[8]; für die Selenverbindung ist angesichts der vergleichbaren Elektronegativitäten von S und Se ein ähnlicher Wert zu erwarten, durch den Ylidsubstituenten sollte die Bildung von **7** jedoch energetisch erheblich günstiger werden.

Die Struktur der Verbindungen **7** geht aus ihren NMR-Spektren hervor. Deren wichtigste Aussage ist die Inäquivalenz der beiden Selenatome. Sie zeigt, daß die beiden Moleküle (Ylid- und PSe₂-Einheit) planar sind und zueinander coplanar und sich nicht leicht gegeneinander verdrehen lassen, daß also den 1,4-dipolaren Grenzformeln ein hoher Anteil zukommt. Im Gegensatz dazu stehen die Ebenen der Arylgruppe und der PSe₂-Einheit in der eingangs erwähnten Verbindung **1** mit R = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl und Y = S nahezu senkrecht aufeinander (Diederwinkel = 80°)^[5]. Damit wird das Phosphoratom sterisch abgeschirmt und bleibt trigonal-planar koordiniert. In **7** hingegen wird die Dreifachkoordination durch den Ylidrest elektronisch stabilisiert.

Die ³¹P-NMR-Spektren von **7** (bei 25 °C) zeigen Dubletts mit ²J(P,P) um 40 Hz bei $\delta \approx 21$ und 214 für die Ph₃P₂- bzw. PSe₂-Gruppe. Das PSe₂-Signal von **7** liegt damit im gleichen Bereich wie das von *t*Bu₃C₆H₂PSe₂ ($\delta = 273$)^[6], jedoch bei etwas höherem Feld. Es ist von zwei Satellitenpaaren begleitet. Komplementär dazu zeigt das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum je ein Dublett für das Isotopomer mit ⁷⁷Se *trans* und *cis* zu R' bei $\delta \approx 600$, ¹J(Se,P) im Mittel 816 Hz, und bei $\delta \approx 495$ (R' = Me, Et) bzw. 575 (R' = Ph, *m*-Tolyl), ¹J(Se,P) im Mittel 844 Hz. Das Isotopomer mit zwei ⁷⁷Se (R' = Et) liefert dazu Satelliten mit ²J(Se,Se) = 133 Hz. Die Zuordnung der ⁷⁷Se-Signale gründet sich darauf, daß die zweitgenannte Verschiebung stark davon abhängt, ob R' ein Alkyl- oder Arylrest ist, was auf den Anisotropieeffekt eines *cis*-ständigen Arylrests zurückgeführt werden kann. Diese Zuordnung ist aber erst vorläufig.

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] an einem Einkristall von **7**, R' = Ph, ergibt, daß auch hier diskrete Moleküle ohne erkennbare Wechselwirkungen vorliegen (kürzester intermolekularer Se-Se-Abstand 6.04 Å, kürzester intermolekularer P1-Se-Abstand 6.04 Å, Abb. 1). Auch ist der intramolekulare Se-Se-Abstand mit 3.68 Å zu groß, um an eine Bindung denken zu lassen. Sowohl das Ylidkohlenstoffatom wie