

- mann, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 157; d) *ibid.* **1966**, *70*, 521; e) *ibid.* **1967**, *71*, 160; *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. Limbach, *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

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

eines AX-, AB- oder A<sub>2</sub>-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 einfachere Form [6] gebracht werden, wobei  $E_n$  die mittlere

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

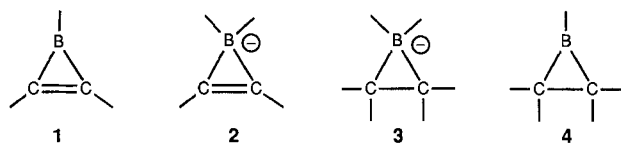
Energie des  $n$ -ten Zustandspaares ist. Die Energien wurden unter Verwendung von Literaturangaben [9, 10] berechnet, unter Annahme von drei Zustandspaares unterhalb der Energiebarriere.

- [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. Praeger, 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 Deuterium 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**<sup>[1]</sup>, Boratirene **2**<sup>[2]</sup> und Boratirane **3**<sup>[2]</sup> spektroskopisch und strukturell vollständig charakterisiert sind, wurden einfache<sup>[3]</sup> Borirane **4** bisher nur rechnerisch<sup>[6]</sup> behandelt.



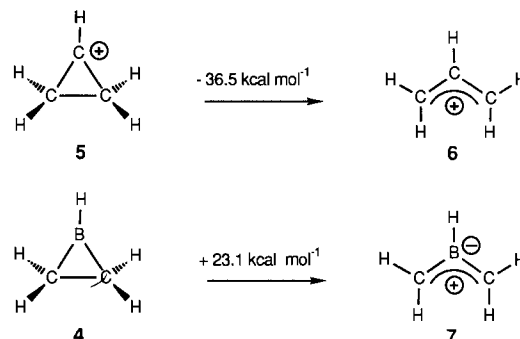
[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. P. Willershausen, Dr. G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, Dr. J. Allwohn, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Prof. Dr. P. von R. Schleyer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Henkestraße 42, W-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<sup>[6, 7]</sup>. Die entsprechende, nach Rechnungen<sup>[6]</sup> endotherme Ringöffnung **4** → **7** (Schema 1) konnte experimentell bisher nicht nachgewiesen werden<sup>[8]</sup>. Wir beschreiben hier die ersten Strukturen im Kristall und thermischen Ringöffnungen der C-C- und C-B-Bindungen von Borirane.



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 HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. HCl an die B-C-Doppelbindung der Borandiyborirane **8a**<sup>[9]</sup> bzw. **8b**<sup>[5]</sup>. **4b** reagiert mit Methylthium zu **4c**.

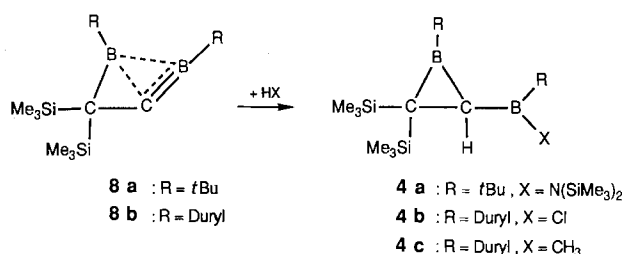


Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **4a** und **4c** im Kristall<sup>[10]</sup>. In Tabelle 1 sind wichtige Abstände und Winkel von **4a** und **4c** den berechneten für *B*-Methylboriran **4d**<sup>[6c]</sup> (MP2/6-31G\*) und **4e** (6-31G\*) gegenübergestellt.

Tabelle 1. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] in **4a**, **4c** und **4d**.

	<b>4a</b>	<b>4c</b>	<b>4d</b>	<b>4e</b> (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.

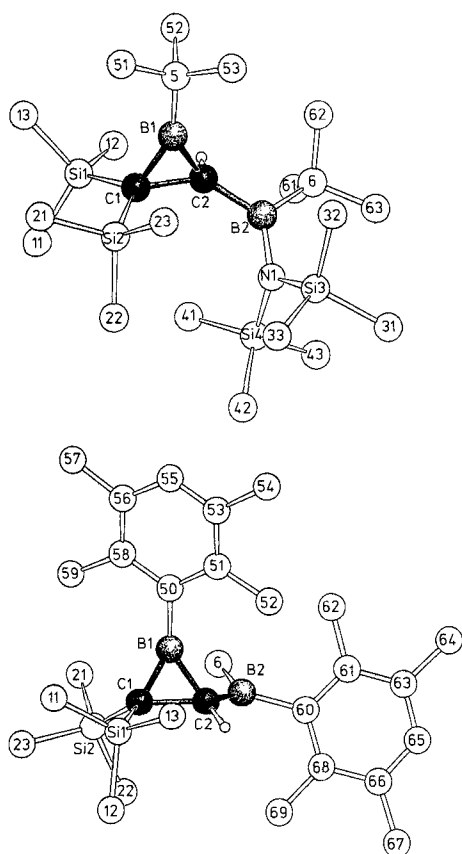


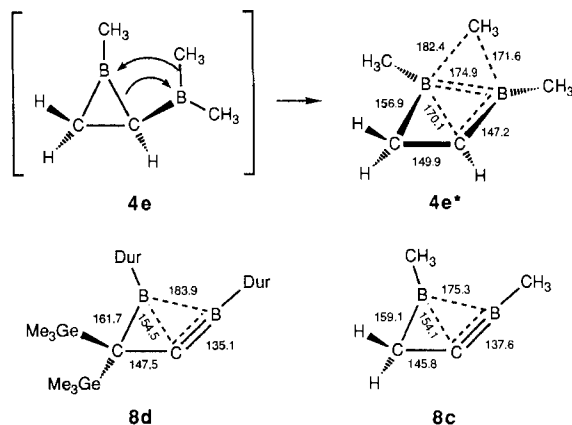
Abb. 1. Oben: Schalkezeichnung der Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Projektion etwa 30° zur Ebene B1, C1, C2. Unten: Schalkezeichnung der Molekülstruktur von **4c** im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene B1, C1, C2.

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 Cyclopropylcarbinyli-Kationen<sup>[11]</sup> und Cyclopropylboranen<sup>[6c]</sup>, in denen die distalen Bindungen im Dreiring verkürzt, die vicinalen verlängert sind. Im Gegensatz zu den Cyclopropylcarbinyli-Kationen und Cycloborylboranen sind die vicinalen Bindungen des Dreirings in Borylboriranen **4** nicht äquivalent. Die Bindung zu dem elektropositiven Boratom tritt stärker in  $\sigma$ - $\pi$ -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°.

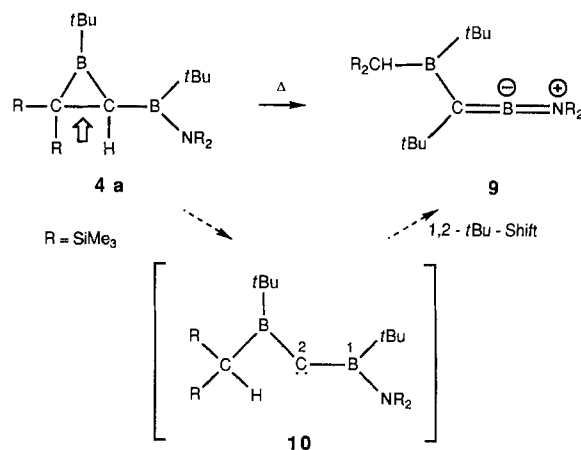
Um den elektronischen Einfluß eines Diorganylborylsubstituenten auf die Struktur eines Boriranrings frei von sterischen und zusätzlichen elektronischen Effekten durch Trimethylsilyl- und Arylgruppen zu ermitteln, haben wir ab-initio-Rechnungen für Dimethylboryl-*B*-methylboriran **4e** durchgeführt. Bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (MP2/6-31G\*) erhält man die verbrückte 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 nicht als Modell für **4c** verwendet werden, der Elektronenmangel am Boratom des Dreirings ist durch C-Si-Hyperkonjugation und  $\pi$ - $\pi$ -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  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -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-Winkeln (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<sup>[6c]</sup>) 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  $\pi$ - $\pi$ -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 Arylringes zu erkennen ist.



Erhitzt man **4a** in Chloroform 46 Stunden unter Rückfluß (60 °C), so erhält man als einziges  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbares Reaktionsprodukt das C-Borylamino-methylenboran **9**, dessen Strukturdaten<sup>[12]</sup> gut mit denen bekannter Aminomethylenborane<sup>[13]</sup> 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<sup>[14]</sup> **10** gebildet wird. 1,2-Wanderung der *tert*-Butylgruppe vom Boratom, das den Aminosubstituenten trägt, zum benachbarten Carben-C-Atom würde dann zu **9** führen.

**4c** wandelt sich beim Erhitzen in siedendem Toluol (4 h) in das Tetrahydridiboranaphthalin **11** (ca. 80%) und ein Produkt unbekannter Struktur um. Spaltung der  $\text{Si}_2\text{C}$ -Bindung des Boriranrings durch Addition der C-H-Bindung einer *ortho*-Methylgruppe des Durylrestes am exocyclischen Boratom ist hier und bei ähnlichen Borirane<sup>[16]</sup> die bevorzugte Reaktion.

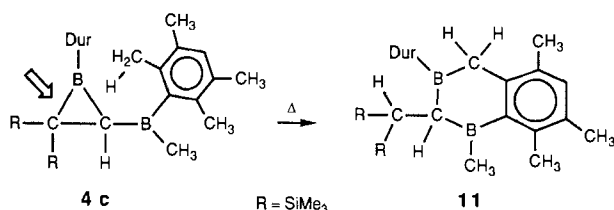


Tabelle 2. Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen **4a**, **4c**, **9**, **11** und **13b**.

**4a**: farblose Kristalle, Fp = 180 °C (Zers.), Ausbeute: 65%. –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.20 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.08, 0.29 (je s, je 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.05, 1.18 (je s, je 9 H, *t*Bu), 1.54 (s, 1 H, BCH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , –40 °C):  $\delta$  = 2.2, 3.5, 4.7, 4.9 (je q, je 3 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 16.3 (s, 1 C,  $\text{CSi}_2$ ), 23.6, 29.7 (je br.s, je 1 C,  $\text{CMe}_3$ ), 27.5, 30.7 (je q, je 3 C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.4 (br.d, 1 C, BCH,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 115 Hz);  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 69, 77.

**4c**: farblose Kristalle, Fp = 128 °C (Zers.), Ausbeute: 55%. –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.20, 0.44 (je s, je 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.04 (s, 3 H,  $\text{B-CH}_3$ ), 2.14, 2.35, 2.39, 2.65 (je s, 24 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 7.02, 7.33 (je s, je 1 H, *p*-H), das Signal für  $\text{B}_2\text{CH}$  war nicht zu lokalisieren;  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , –40 °C):  $\delta$  = 1.4, 5.2 (je q, je 3 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 15.1 (br.q, 1 C,  $\text{B-CH}_3$ ), 19.4, 20.2, 20.3, 20.5, 20.9, 21.3 (je q, 8 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 22.3 (s, 1 C,  $\text{CSi}_2$ ), 38.6 (br.d, 1 C,  $\text{B}_2\text{CH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 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):  $\delta$  = 72, 78.

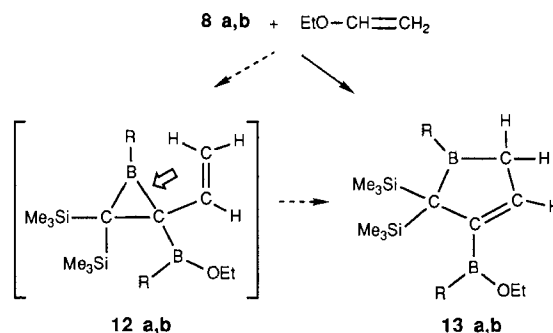
**9**: farblose Kristalle, Fp = 184 °C (Zers.), Ausbeute: 68%. –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.10, 0.32 (je s, je 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.00, 1.20 (je s, je 9 H, *t*Bu), 1.47 (s, 1 H,  $\text{Si}_2\text{CH}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$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

**11**: farblose Kristalle, Fp = 162 °C (Zers.), Ausbeute: 45%. –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.00, 0.12 (je s, je 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.97 (s, 1 H,  $\text{Si}_2\text{CH}$ ), 1.38 (s, 3 H,  $\text{B-CH}_3$ ), 1.94, 2.10, 2.25, 2.28, 2.32, 2.37, 2.47 (je s, je 3 H, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 2.78, 3.08 (je 1 H, AB,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 22.3 Hz), 4.04 (s, 1 H,  $\text{B}_2\text{CH}$ ), 7.01, 7.15 (je s, je 1 H, *p*-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , –30 °C):  $\delta$  = 0.0, 2.8 (je q, je 3 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 14.8 (d, 1 C,  $\text{Si}_2\text{CH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 105 Hz), 16.4 (br.q, 1 C,  $\text{B-CH}_3$ ), 19.3, 19.5, 19.8, 20.2, 20.26, 20.29, 21.3 (je q, je 1 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 32.8 (br.t, 1 C,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 116 Hz), 66.3 (br.d, 1 C,  $\text{B}_2\text{CH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 96 Hz), 130.7 (d und s, 2 C, *p*-C und *o*- oder *m*-C), 133.2 (d, 1 C, *p*-C), 131.9, 133.3, 133.9, 134.3, 134.4, 135.5, 138.3 (je s, je 1 C, *o*- und *m*-C), 144.7, 146.3 (je br.s, je 1 C, *i*-C);  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 83.

**13b**: farblose Kristalle, Fp = 167 °C (Zers.), Ausbeute: 67%. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.7 (q, 6 C,  $\text{SiMe}_3$ ), 17.0 (q, 1 C,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 19.4, 19.57, 19.61, 22.1 (je q, je 4 C, *o*- und *m*- $\text{CH}_3$ ), 40.3 (t, 1 C,  $\text{B-CH}_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 119 Hz), 52.6 (s, 1 C,  $\text{Si}_2\text{C}$ ), 63.1 (t, 1 C,  $\text{OCH}_2$ ), 130.1, 130.8 (je d, je 2 C, *p*-C), 131.0, 132.8, 133.4, 134.4 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 141.4, 147.3, 153.3 (je br.s, je 1 C, *i*-C und  $\text{BC}=\text{CH}$ ), 158.5 (d, 1 C,  $\text{BC}=\text{CH}$ ,  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$  = 161 Hz);  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 47, 92.

Die Konstitution von **11** folgt unter anderem aus dem Auftreten breiter Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für borgebundene C-Atome einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta$  = 32.9 (Triplett,  $J(^{13}\text{C}-\text{H})$  = 116 Hz) und einer  $\text{CH}$ -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* borgebundenes 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**<sup>[17]</sup> führt. Zwischenprodukte dürften die Vinylborirane **12a, b** sein, die – unter erheblich mildereren Bedingungen als Vinylcyclopropane<sup>[18]</sup> – zu den entsprechenden Fünfringen reagieren. Bei



geeigneter Substitution lassen sich also alle Ringbindungen von Borirane 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. Kropp, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidapaty, 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  $\sigma$ - $\pi$ -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  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung: **4a**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{B}_2\text{Si}_4\text{N}$ , Raumgruppe *Pccn*;  $Z$  = 8;  $a$  = 977.6(2),  $b$  = 3090.5(13),  $c$  = 2038.4(7) pm,  $\rho$  = 1.009 g cm $^{-3}$ ; 3289 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F)$  bei –100 °C gemessen; keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 17.4 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**:  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Si}_2$ , Raumgruppe *P4*;  $Z$  = 4;  $a$  = 876.85(4),  $c$  = 3901.8(2) pm;  $\rho$  = 1.051 g cm $^{-3}$ ; 1842 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F)$  bei –80 °C gemessen, keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 11.5 cm $^{-1}$ ). Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der Methylgruppe C12 alle lokalisiert, jedoch auf ihren Bindungspartnern rei-

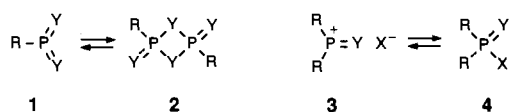
tend miteinberechnet. Für sie wurden gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren. 309 Parameter,  $R = 0.033$ ,  $wR = 0.035$  (Gewichte  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ). Das Vorliegen der enantiomeren Struktur (Raumgruppe  $P4_3$ ) erwies sich nach Verfeinerung von Rogers  $\eta$ -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. Shields, 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 Boraniden 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. Salaün 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)- $\lambda^5$ -phosphane **1**, Y = S, Se, bilden Dimere **2**<sup>[1, 2]</sup>, und Phosphinoylhalogenide **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<sup>[1]</sup> oder bei der  $\text{AlCl}_3$ -katalysierten elektrophilen Substitution mit Thiophosphinoylchloriden<sup>[3]</sup> postuliert.

Für Y = S konnten die Monomere **1** mit R = Me, Et als Produkte der Gasphasen-Thermolyse von **2** nachgewiesen werden<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>; die entsprechende Verbindung mit Y = Se ist ebenfalls bekannt<sup>[6]</sup>. Für **3** gibt es unseres Wissens bislang keine ausreichende Evidenz.

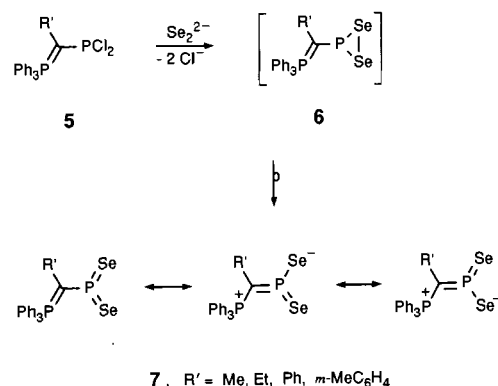
Mit Ylidsubstituenten R liegen nun die beiden obigen Gleichgewichte links, und es können monomere Dithio- und Diseleno- $\lambda^5$ -phosphane **1** und ionische Selenophosphoniumhalogenide **3** isoliert werden.

Dichlor[organo(triphenylphosphonio)methanidyl]dichlorphosphane **5**<sup>[7]</sup> 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 Diseleno- $\lambda^5$ -phosphanen **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 einebnet, entsteht daraus **7**. Im Fall von S anstelle von Se und H anstelle des Ylidsubstituenten werden für die entsprechende Ringöffnung  $-9 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet<sup>[8]</sup>; 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 Molekülteile (Ylid- und  $\text{PSe}_2$ -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  $\text{PS}_2$ -Einheit in der eingangs erwähnten Verbindung **1** mit R = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl und Y = S nahezu senkrecht aufeinander (Diederwinkel =  $80^\circ$ )<sup>[5]</sup>. Damit wird das Phosphoratom sterisch abgeschirmt und bleibt trigonal-planar koordiniert. In **7** hingegen wird die Dreifachkoordination durch den Ylidrest elektronisch stabilisiert.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **7** (bei  $25^\circ\text{C}$ ) zeigen Dubletts mit  $^2J(\text{P},\text{P})$  um 40 Hz bei  $\delta \approx 21$  und 214 für die  $\text{PPh}_3$ - bzw.  $\text{PSe}_2$ -Gruppe. Das  $\text{PSe}_2$ -Signal von **7** liegt damit im gleichen Bereich wie das von  $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PSe}_2$  ( $\delta = 273$ )<sup>[6]</sup>, jedoch bei etwas höherem Feld. Es ist von zwei Satellitenpaaren begleitet. Komplementär dazu zeigt das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum je ein Dublett für das Isotopomer mit  $^{77}\text{Se}$  *trans* und *cis* zu R' bei  $\delta \approx 600$ ,  $^1J(\text{Se},\text{P})$  im Mittel 816 Hz, und bei  $\delta \approx 495$  ( $\text{R}' = \text{Me, Et}$ ) bzw. 575 ( $\text{R}' = \text{Ph, } m\text{-Tolyl}$ ),  $^1J(\text{Se},\text{P})$  im Mittel 844 Hz. Das Isotopomer mit zwei  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{R}' = \text{Et}$ ) liefert dazu Satelliten mit  $^2J(\text{Se},\text{Se}) = 133$  Hz. Die Zuordnung der  $^{77}\text{Se}$ -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<sup>[9]</sup> an einem Einkristall von **7**,  $\text{R}' = \text{Ph}$ , 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