

Im Massenspektrum (50 eV) von (1) erscheinen neben dem Molekülion $C_5H_5Mn(CO)_2AsF_3^+$ ($I_{rel.} = 6.3$) folgende charakteristische Fragmente: $C_5H_5Mn(CO)_2AsF_2^+$ (0.6), $C_5H_5Mn(CO)AsF_3^+$ (1.7), $C_5H_5Mn(CO)AsF_2^+$ (2.5), $C_5H_5MnAsF_3^+$ (5.7), $C_5H_5MnAsF_2^+$ (3.7), $C_5H_5Mn(CO)_2^+$ (7.8), $C_5H_5MnCO^+$ (18), $C_5H_5Mn^+$ (78), MnF^+ (5.4) und Mn^+ (100). Die vergleichsweise hohen Intensitäten der $C_5H_5Mn(CO)_n^+$ -Ionen sind ein Hinweis darauf, daß AsF_3 in seiner Donor-Acceptor-Stärke dem CO-Liganden ähnlich sein muß^[5].

Die symmetrische AsF -Streckschwingung des komplexbundenen AsF_3 liegt bei 694 cm^{-1} (KBr-Preßling); sie ist gegenüber der des freien Liganden nur um 11 cm^{-1} langwellig verschoben.

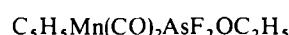
Tabelle 1. Spektroskopische Eigenschaften der AsF_3 - und PF_3 -Komplexe (1) und (3).

	$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$	$k_{CO}(\text{mdyn/}\text{\AA})$	$\tau_{C_5H_5}$	IP (eV)
(1)	2006	15.83	4.90	8.34
	1953			
(3)	1996	15.63	5.02	8.24
	1938			

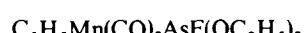
Um genauere Aussagen über das Donor-Acceptor-Verhalten des AsF_3 -Liganden machen zu können, haben wir einige spektroskopische Eigenschaften von (1) mit denen des PF_3 -Komplexes $C_5H_5Mn(CO)_2PF_3$ (3)^[5] verglichen. Tabelle 1 enthält die ν_{CO} -Schwingungen (n-Hexan) und CO-Valenzkraftkonstanten (berechnet nach^[6]), ferner die chemische Verschiebung der 1H -NMR-Signale der C_5H_5 -Liganden (gemessen in Deuteroaceton) und die Ionisierungspotentiale (gemessen nach der Elektronenstoßmethode) von (1) und (3). Die Werte zeigen, daß die Elektronendichte am zentralen Mn-Atom in (1) niedriger ist als in (3). Daraus folgt, daß AsF_3 eine noch stärker elektronenziehende Wirkung hat als der schon starke Acceptor PF_3 .

Diese bemerkenswerte Eigenschaft läßt sich zumindest teilweise auf den gegenüber PF_3 schwächeren Donorcharakter des AsF_3 -Liganden zurückführen. Die von uns gemessenen Ionisierungspotentiale der freien Liganden betragen 11.7 eV für PF_3 und 12.8 eV für AsF_3 ; das freie Elektronenpaar, aus dem heraus die Ionisation erfolgt, liegt also im Falle von AsF_3 energetisch tiefer.

Die Fluoratome in (1) lassen sich bereits bei Raumtemperatur sehr leicht nucleophil austauschen, ohne daß dabei die Mn—As-Bindung angegriffen wird. Versetzt man eine benzolische Lösung von (1) bei 20°C mit Äthanol, so entsteht in sehr rascher Reaktion



neben einer geringen Menge an



Der PF_3 -Komplex ist unter diesen Bedingungen inert.

Eingegangen am 26. März 1971 [Z 405]

[1] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

[2] E. W. Abel, M. A. Bennet u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 2323.

[3] G. Bouquet u. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 433.

[4] R. J. Angelici u. W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1962).

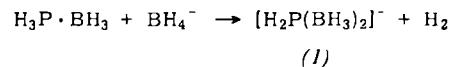
[5] J. Müller, K. Fenderl u. B. Mertschenk, Chem. Ber. 104, 700 (1971).

[6] F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

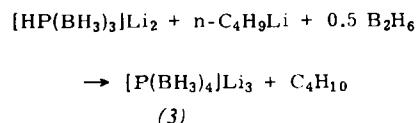
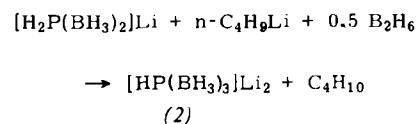
Tris(boran)phosphit und Tetrakis(boran)phosphat

Von Erwin Mayer^[*]

Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle und ihre Anionen zeigen überraschende chemische Ähnlichkeit mit Verbindungen, in denen Sauerstoff durch eine isoelektronische BH_3^- -Gruppe ersetzt ist^[1]. Borancarbonyl, H_3BCO , und das Borancarbonat-Ion $[H_3BCO_2]^{2-}$ reagieren ähnlich wie CO_2 und CO_3^{2-} . Von den einkernigen Phosphor-Sauerstoff-Anionen ist das mit Hypophosphit isoelektronische Bis(boran)hypophosphit (1) bereits bekannt^[2-4]:



Die beiden in (1) an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome reagieren aufgrund ihrer geringen Acidität nicht weiter mit BH_4^- . Durch Reaktion von (1) mit n-Butyllithium ist jedoch die stufenweise Abspaltung der beiden Protonen möglich. Mit Phosphit und Phosphat isoelektronisches Tris(boran)phosphit (2) und Tetrakis(boran)phosphat (3) werden durch anschließende Addition von Diboran gebildet:



Die Reaktion muß schrittweise durchgeführt werden: Zugegabe von 2 mol n-Butyllithium pro mol $Li[H_2P(BH_3)_2]$ und anschließende Addition von einem mol Diboran führt nicht zu (3).

Die Verbindungen (2) und (3) sind schwerlöslich in Diäthyläther, dagegen löslich in Dimethoxyäthan und Acetonitril. Durch Extrahieren mit Äther kann daher das als Nebenprodukt $LiBH_4$ abgetrennt werden.

Die Verbindungen (2) und (3) sind kristalline, in Wasser ohne Zersetzung lösliche Salze, die an der Luft oxidiert werden. Die solvatisierten Salze kristallisieren aus konzentrierten Dimethoxyäthan-Lösungen aus. Die Verbindung (2) wurde als Reinsubstanz isoliert und durch Analyse und 1H -NMR-Spektrum charakterisiert, (3) dagegen konnte nur mit Verunreinigungen an (2) und $LiBH_4$ dargestellt werden.

Das 1H -NMR-Spektrum von (2) in D_2O besteht aus zwei Gruppen von Signalen. Ein 1:1:1:1-Quartett bei $\tau = 9.57$ entsteht durch Kopplung der BH_3 -Protonen mit ^{11}B ($J_{B-H} = 86\text{ Hz}$). Ein Dublett bei $\tau = 8.18$ wird durch Kopplung des PH-Protons mit ^{31}P gebildet ($J_{P-H} = 274\text{ Hz}$). Beide Dublettkomponenten sind durch Kopplung mit den neun an Bor gebundenen äquivalenten Protonen weiter aufgespalten in ein Dezett mit der erwarteten Intensität ($J_{H-H} = 6\text{ Hz}$). Das 1H -NMR-Spektrum von (3)

[*] Dr. E. Mayer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

besteht aus einem 1:1:1:1-Quartett bei $\tau = 9.58$ ($J_{B-H} = 86$ Hz).

In der Reihe $H_3P \cdot BH_3$, $[H_2P(BH_3)_2]^-$, $[HP(BH_3)_3]^{2-}$ bewirkt die zunehmend negative Ladung der Komplexe eine zunehmende Abschirmung der an Phosphor gebundenen Protonen ($\tau = 5.69^{[5]}$, $6.90^{[6]}$ bzw. 8.18). Dagegen ändern sich die chemischen Verschiebungen der BH_3 -Protonen nur geringfügig: $\tau = 9.47^{[5]}$, $9.57^{[6]}$, 9.57 bzw. 9.58 für $H_3P \cdot BH_3$, $[H_2P(BH_3)_2]^-$, $[HP(BH_3)_3]^{2-}$ und $[P(BH_3)_4]^{3-}$.

Experimentelles:

$Li_2[HP(BH_3)_3]$: 8.17 mmol in Äther gelöstes $Li[H_2P(BH_3)_2]$ wurde bei $-196^\circ C$ mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium versetzt und nach Anwärmen auf Raumtemperatur 2 Std. gerührt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Anschließend wurden 4.08 mmol B_2H_6 bei $-196^\circ C$ einkondensiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgepumpt und der

Rückstand mehrmals mit Diäthyläther ausgewaschen. $Li_2[HP(BH_3)_3]$ wurde mit Dimethoxyäthan extrahiert. Ausbeute 3.79 mmol (46%). Das Salz schmilzt bei $200^\circ C$ unter langsamer H_2 -Entwicklung.

$Li_3[P(BH_3)_4]$: Darstellung und Aufarbeitung wie bei $Li_2[HP(BH_3)_3]$. Es wird jedoch $Li_2[HP(BH_3)_3]$ als Ausgangsmaterial verwendet. Ausbeute 37%.

Alle Reaktionen wurden unter Sauerstoffausschluß durchgeführt.

Eingegangen am 10. März 1971 [Z 389]

[1] L. J. Malone u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 6, 817 (1967).

[2] N. R. Thompson, J. Chem. Soc. 1965, 6290.

[3] J. W. Gilje, K. W. Morse u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 6, 1761 (1967).

[4] E. Mayer u. A. W. Laubengayer, Mh. Chem. 101, 1138 (1970).

[5] R. W. Rudolph, R. W. Parry u. C. F. Farran, Inorg. Chem. 5, 723 (1966).

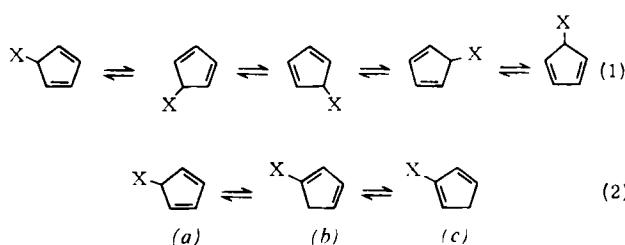
[6] E. Mayer u. R. E. Hester, Spectrochim. Acta 25 A, 237 (1969).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Cyclopentadienylborane

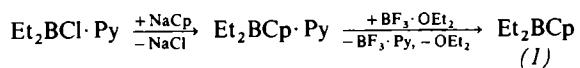
Von Hans Grundke und P. I. Paetzold (Vortr.)^[1]

σ -Cyclopentadienyl-Verbindungen XCp können u. a. zwei Arten von Gleichgewichten unterliegen, nämlich einer Valenztautomerie (1) und einer sigmatropen H-Verschiebung (2):



Im Falle $X=R_2Al$ beobachtet man nur Reaktion (1), im Falle $X=R_3Si$ kommen beide Reaktionen zum Zuge, während im Falle $X=R_3C$ nur Reaktion (2) vorkommt. Wie verhalten sich Cyclopentadienylborane R_2BCp ?

Wir stellten das Cyclopentadienyldiäthylboran Et_2BCp (1) [und analog auch das (Methylcyclopentadienyl)diäthylboran (2)] durch Reaktion von Diäthylchlorboran-Pyridin mit $NaCp$ und anschließende Entfernung des Pyridins mit BF_3 her:



Der Umweg über das Pyridinaddukt ist nötig, da (1) in Gegenwart von Lewis-Säuren wie z. B. freiem Et_2BCl rasch in einer Diels-Alder-Reaktion dimerisiert; diese

Dimerisierung geht auch ohne Katalysator bei Raumtemperatur langsam, bei $75^\circ C$ innerhalb einer Minute vonstatten.

Das 1H -NMR-Spektrum von (1) enthält Signale bei folgenden Verschiebungen gegen TMS (in Klammern die relativen Intensitäten): $\tau = -0.7$ bis -1.6 (10), -3.17 (2), -6.79 (2) und -7.50 ppm (1); aufgrund der allgemeinen Erfahrung lassen sich diese Signale den beiden Äthylgruppen, einer CH_2 -Gruppe und zwei olefinischen CH-Gruppierungen zuordnen. Wegen des CH_2 -Signals scheidet für Et_2BCp die Reaktion (1) aus, und von den drei Isomeren der Gleichgewichte (2) kann (a) nicht vorkommen. (c) scheidet aus, weil beim Bor bekanntlich die Kernresonanzfrequenz *ortho*-ständiger Liganden erniedrigt ist (nämlich bei Verbindungen $C_6H_5BX_2$ und $C_6F_5BX_2$), so daß sich aus dem Spektrum die Existenz nur eines „*ortho*“-ständigen olefinischen Protons ergibt (b); ferner folgt aus einer CNDO-MO-Rechnung^[11], daß (b) um ca. 7 kcal stabiler ist als (c). Die im Spektrum von (2) gefundene Aufspaltung der Signale zweier olefinischer Protonen im Verhältnis 1:1 stimmt mit der Erwartung überein.

Im 1H -NMR-Spektrum des Dimeren von (1) findet man die Signale von nur zwei olefinischen Protonen bei -6.35 und -6.55 ppm sowie die Signale von 28 anderen Protonen bei höheren Verschiebungen; hieraus folgt, daß die beiden sperrigen Borylgruppen an olefinische Zentren, also erwartungsgemäß nicht an die Verknüpfungszentren der Cycloaddition, gebunden sind. Die Dienkomponente kann dann aber nicht die Konstitution (b), sondern nur (c) gehabt haben – ein Hinweis dafür, daß zwischen (b) und (c) durchaus ein Gleichgewicht besteht, innerhalb dessen das stabilere (b) weitaus überwiegt.

[Vortrag beim Tag der Chemie, am 22. Januar 1971 in Aachen]
[VB 287]

[*] Dr. H. Grundke und Prof. Dr. P. I. Paetzold
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] Wir danken Herrn Dr. J. Fleischhauer, Aachen, für die Überlassung der MO-Daten.