

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]

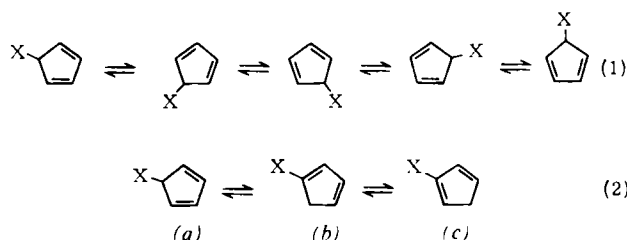
- [1] L. J. Malone u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 6, 817 (1967).
- [2] N. R. Thompson, J. Chem. Soc. 1965, 6290.
- [3] J. W. Gilje, K. W. Morse u. R. W. Parry, Inorg. Chem. 6, 1761 (1967).
- [4] E. Mayer u. A. W. Laubengayer, Mh. Chem. 101, 1138 (1970).
- [5] R. W. Rudolph, R. W. Parry u. C. F. Farran, Inorg. Chem. 5, 723 (1966).
- [6] E. Mayer u. R. E. Hester, Spectrochim. Acta 25 A, 237 (1969).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Cyclopentadienylborane

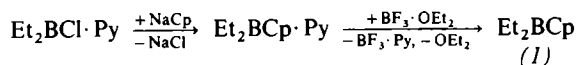
Von Hans Grundke und P. I. Paetzold (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

$\sigma$ -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<sup>[1]</sup>, 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.