

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).

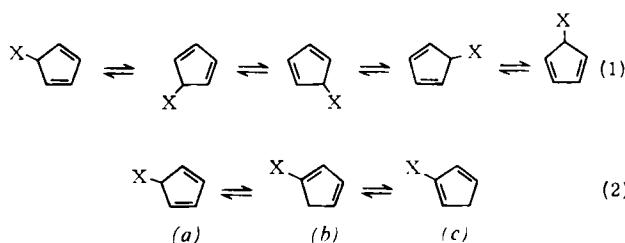
[6] E. Mayer u. R. E. Hester, Spectrochim. Acta 25 A, 237 (1969).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Cyclopentadienylborane

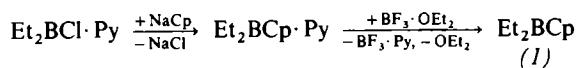
Von Hans Grundke und P. I. Paetzold (Vortr.)^[1]

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.