

Die Si—C-Abstände betragen im Mittel 1.871 Å. Die erfolgreiche Lokalisierung aller H-Atome zeigt, daß die Methylgruppen sterisch fixiert sind.

Eine ergänzende Tieftemperaturuntersuchung ist im Gange.

Eingegangen am 27. November 1974 [Z 168]

CAS-Registry-Nummern:

Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran: 52111-28-1.

[1] Für pentakoordinierten Phosphor mit spirocyclischer Konstitution wurde auch eine quadratisch-pyramidale Geometrie beobachtet: J. A. Howard, D. R. Russell u. S. Trippett, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 856.

[2] J. Wiseman u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4262 (1974); zit. Lit.

[3] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).

[4] H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York 1972.

[5] D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. 17, 671 (1964).

Konformation sterisch behinderter Benzyl-Radikale und -Kationen; ESR-Befunde im Vergleich zu Schlüssen aus Kalottenmodellen^[1]

Von Kurt Schreiner und Armin Berndt^[*]

Zur Deutung unerwarteter Solvolysengeschwindigkeiten der *p*-Nitrobenzoate von α,α -Dialkylbenzylalkoholen wurde – gestützt auf Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen – angenommen, daß in den entstehenden Benzyl-Kationen (1a)–(1d) die Ebenen des aromatischen Rings und des sp^2 -Zentrums infolge sterischer Hinderung „in eine orthogonale Anordnung gezwungen“ werden, „so daß die Mesomerie völlig unterdrückt ist“^[2]. Sterische Hinderung der Mesomerie soll auch die Geschwindigkeit der Bildung der α,α -Dialkylbenzyl-Radikale (2e) und (2f) durch Azoalkan-Thermolyse wesentlich beeinflussen^[2].

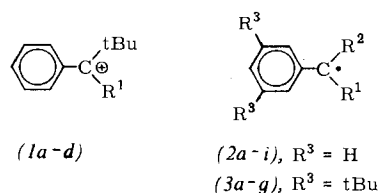


Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten von Benzyl-Radikalen [G].

Radikal	R ¹	R ²	$a_{H_1}^H$	$a_{H_2}^H$	a_o^H	a_p^H	Verdrillungs- winkel [°] [a]	T [°C]
(2i) [b]	H	H	16.5	16.5	5.2	6.0	0	–70
(2h) [b]	Me	Me	16.5	16.5	5.2	6.0	0	–70
(3g)	H	t-Bu	16.35	0.26	4.93	5.75	0–10	–55
(3e)	Me	i-Pr	16.2 [c]	4.9 [c, d]	4.9 [c]	4.9 [c]	0–10	–45
(3f)	i-Pr	i-Pr	2.30, 0.36 [e]	2.30, 0.36 [e]	4.56	4.87	25	+20
(3a)	Me	t-Bu	17.8	[d]	4.4 [f]	4.4 [f]	25	–45
(3b)	Et	t-Bu	8.0	0.23	4.40	5.03	25	–55 [g]
(3c)	i-Pr	t-Bu	4.30, 0.46 [e]	0.46	1.95	2.18	55	+20
(2d)	t-Bu	t-Bu	0.47	0.47	0.91	0.31	90	+20

[a] $\pm 5^\circ$; [b] Lit. [3]; [c] ± 0.9 G, Linienbreite 2–3.5 G; [d] Feinstruktur der γ -Protonen nicht aufgelöst; [e] γ -Protonen; [f] ± 0.4 G, Linienbreite 1.6 G; [g] bis +20°C nachweisbar.

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Schreiner
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Diese Annahmen lassen sich im Falle der Radikale (2e) und (2f) direkt, im Falle der Kationen (1a)–(1d) anhand der entsprechenden Benzyl-Radikale, die nach Kalottenmodellen die gleiche Konformation haben wie die Kationen, ESR-spektroskopisch überprüfen, da ESR-Kopplungskonstanten ein direktes Maß für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons, also die Mesomerie, sind.

Die für das α,α -Dimethylbenzylkation aus Kalottenmodellen abgelesene ebene Konformation^[2] wird durch die ESR-Kopplungskonstanten des α,α -Dimethylbenzylradikals (2h), die mit denen des unsubstituierten ebenen Benzylradikals (2i) übereinstimmen^[3], bestätigt. Für das α,α -Di-tert.-butylbenzylradikal (2d) haben wir kürzlich die orthogonale Konformation bewiesen^[4]. Zur Konformationsbestimmung der in ihrer sterischen Behinderung zwischen diesen beiden Extremen liegenden Radikale haben wir jetzt die Radikale (3a)–(3c) und (3e)–(3g) hergestellt (vgl. Tabelle 1).

Die tert.-Butylsubstituenten in *meta*-Stellung dienen der Vereinfachung der ESR-Spektren, sie haben keinen Einfluß auf die Konformation^[5]. Die kurzlebigen Radikale (3a), (3b), (3e) und (3g) wurden mit photochemisch erzeugten Triäthylsilyl-Radikalen^[6] bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen aus den zugehörigen Bromiden erhalten, die mehrere Tage bzw. mehrere Stunden beständigen Radikale (3c) bzw. (3f) durch reduktive Spaltung der Oxalsäurediester^[4] der zugehörigen Benzylalkohole. Die ESR-Kopplungskonstanten aller genannten Radikale sind in der Tabelle zusammengestellt.

ESR-Kopplungskonstanten von Protonen, die direkt an ein C-Atom der Spindichte p_i gebunden sind, und von Protonen von Methylgruppen an einem C-Atom der Spindichte p_i sind dieser Spindichte, d. h. praktisch der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an diesem C-Atom, direkt proportional^[7, 8] (vgl. $a_p^H = 6.0$ G im ebenen (2i) und $a_p^H = 0.31$ G im orthogonalen (2d)). Ein Vergleich der Kopplungskonstanten der Ringprotonen der Radikale (3a)–(3c) mit denen des um 90° verdrehten Radikals (2d) zeigt daher unmittelbar, daß keines dieser Radikale orthogonale Konformation besitzt. Aus der mit 17.8 G gegenüber 16.5 G beim ebenen (2h) nur geringfügig erhöhten Kopplungskonstante der Methylprotonen an C₂ des Radikals (3a) folgt, daß (3a) nur schwach verdreht sein kann. (3e) muß nahezu planar sein, da $a_{CH_3}^H$ praktisch genau so groß ist wie im ebenen (2h). Sterische Hinderung der Mesomerie kann also bei der Bildung von (3e), (3f), (1a) und (1b) nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Durch Vergleich mit den für verdrehte Benzyl-Radikale nach dem INDO-Verfahren berechneten^[9] Kopplungskonstanten lassen sich für die Radikale (3a)–(3c), (3e) und (3f) die in Tabelle 1 aufgeführten Verdrillungswinkel abschätzen.

Die Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten und den anhand von Kalottenmodellen hergeleiteten Verdrillungswinkeln, die wir inzwischen auch bei sterisch behinderten

Allyl-Radikalen nachweisen konnten^[10], zeigt, daß die Konformation eines Moleküls an seinem Kalottenmodell nur unzureichend abgelesen werden kann.

Eingegangen am 29. November 1974 [Z 172]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] W. Duisman u. Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 106, 1083 (1973).

[3] A. Hudson u. H. A. Hussain, J. Chem. Soc. B 1969, 793.

[4] K. Schreiner u. A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 144 (1974).

[5] K. Schreiner, A. Berndt u. F. Bär, Mol. Phys. 26, 929 (1973).

[6] A. Hudson u. R. A. Jackson, Chem. Commun. 1969, 1323.

[7] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 632, 764 (1956).

[8] A. D. McLachlan, Mol. Phys. 1, 233 (1958).

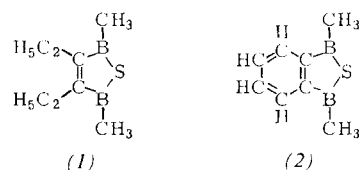
[9] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. 49, 4725 (1968).

[10] H. Regenstein, W. Ahrens u. A. Berndt, Tetrahedron, im Druck.

1-5-η-Benzothiadiaborolen-tricarbonylisen – ein Komplex mit fixiertem π-Elektronensystem im Benzolring^[1]

Von Walter Siebert, Gunther Augustin, Roland Full, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

1,2,5-Thiadiborolene haben sowohl Lewis-Säure- als auch -Base-Charakter. (1)^[2] und (2)^[3] reagieren mit Fe₂(CO)₉ sowie Fe₃(CO)₁₂ zu roten Thiadiborolen-carbonylisen-Komplexen, die aufgrund analytischer und massenspektroskopischer Daten als Tricarbonylisen-Derivate (1)·Fe(CO)₃ und (2)·Fe(CO)₃ zu formulieren sind. Dies impliziert jedoch für (2)·Fe(CO)₃, daß der „Aromat“ als ungewöhnlicher Zweielektronendonator wirkt, wodurch ein Verlust an π-Elektronendelokalisierung und eine Fixierung der π-Bindungen im anellierten Benzolring auftreten sollte.



Die spektroskopischen Befunde (Tabelle 1) bestätigen die Beteiligung von zwei π-Elektronen des Benzolrings an der Komplexbindung. Aus der starken Hochfeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals um 51 ppm folgt, daß die Boratome mit der Fe(CO)₃-Gruppe in Wechselwirkung treten, die damit stärker ausgeprägt ist als in den bisher bekannten Thioboranol-Metall-Komplexen B(SCH₃)₃·Cr(CO)₃ (41 ppm)^[4] und (CH₃)₂BSCH₃·Cr(CO)₅ (21 ppm)^[5].

Die IR-Spektren zeigen im ν(CO)-Bereich für die Fe(CO)₃-Gruppe zwei Banden^[9] sowie Veränderungen im Bereich der C=C-Schwingungen beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt eine Verschiebung aller Signale nach höherem Feld auf, was eine erhöhte Elektronendichte am Bor sowie eine Abschwächung des aromatischen Charakters des Benzolrings signalisiert. Infolge von Relaxationseffekten lassen sich die beiden an der Komplexbindung beteiligten C-Atome sowie das der CH₃-B-Gruppe ¹³C-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (1) und (1)·Fe(CO)₃ sowie (2) und (2)·Fe(CO)₃.

(1)	(1)·Fe(CO) ₃	(2)	(2)·Fe(CO) ₃
¹ H-NMR, δ [ppm] gegen TMS			
(in CCl ₄)		(in CDCl ₃)	
−0.95 (S, 6)	−0.83 (S, 6)	−1.31 (S, 6)	−1.14 (S, 6)
−0.90 (Tr, 6)	−1.17 (Tr, 6)	−7.46 (M, 2)	−7.12 (M, 2)
−2.20 (Qu, 4)	−2.10 (M, 4)	−7.63 (M, 2)	−7.33 (M, 2)
(J = 7.6 Hz)	(J = 7.6 Hz)		
¹¹ B-NMR, δ [ppm] gegen (C ₂ H ₅) ₂ O·BF ₃			
(in CCl ₄)		(in CDCl ₃)	
−66.2	−27.8	−77.2	−26.4
IR, ν(CO) [cm ^{−1}] in C ₂ Cl ₄			
	2068 (st), 1997 (sst)		2060 (st)
	1990 (sst)		1984 (sst)

NMR-spektroskopisch nicht erfassen. Die übrigen C-Atome erfahren eine geringe Hochfeldverschiebung; die ¹³C-Resonanzen für die CO-Gruppen fallen zu einem Signal zusammen: −211.1 bzw. −210.4 ppm bei (2)·Fe(CO)₃ bzw. (1)·Fe(CO)₃ (gegen TMS in CDCl₃).

Unsere aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Strukturvorstellung eines pentahapto-Thiadiborolen-tricarbonylisen-Komplexes wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von (2)·Fe(CO)₃ (Abb. 1) bestätigt.

Kristalldaten: a = 9.221(3), b = 9.322(2), c = 9.529(2) Å; α = 69.66(2), β = 72.08(2), γ = 60.71(3)°; Z = 2; d_{ber} = 1.507 g/cm³; Raumgruppe P1̄. Aus 2848 gemessenen Strukturamplituden (763 unbeobachtet; Nonius-CAD-4-Diffraktometer) einschließlich der Wasserstoffatome bis zum R-Wert 0.0262 (R_w = 0.0364) verfeinert^[6].

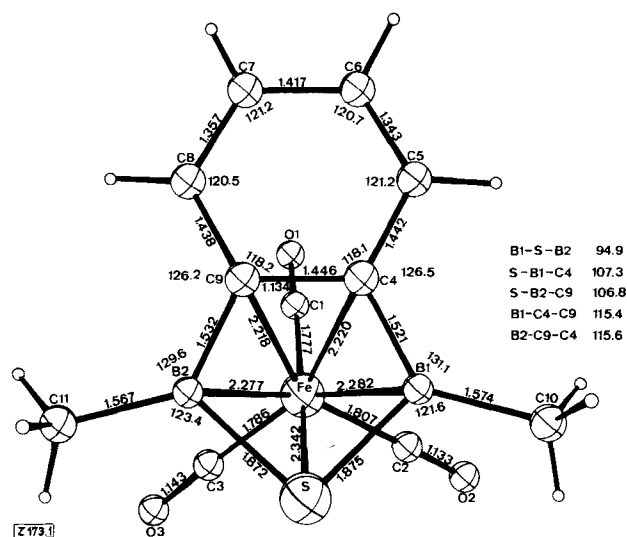


Abb. 1. Molekülstruktur von Benzo-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonylisen. Fehlergrenzen maximal ± 0.004 Å bzw. ± 0.02°.

Die Bindungsabstände im Ringsystem belegen eindeutig die Fixierung des π-Elektronensystems als Cyclohexatrien unter Ausbildung einer langen π-Bindung zum Eisen. In Abbildung 2 ist eine Differenzfouriersynthese durch die beste Ebene (± 0.02 Å) des Thiadiborolen-Rings wiedergegeben, wobei die Fourier-Koeffizienten nach einer Verfeinerung aller Atome außer Wasserstoff mit 1468 Reflexen (sin θ/λ = 0.5, R = 0.0305, λ_{M0} = 0.71069 Å) erhalten wurden. Die π-Elektronendichten sind in Einklang mit den gefundenen Bindungsabständen. Von besonderem Interesse ist das Auftreten von π-Elektronendich-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. G. Augustin und cand. stud. ref. R. Full
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge
Dr. C. Krüger und Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembeckstraße 5