

($Cp = C_5H_5$ bzw. C_5Me_5) in den polymeren Verbindungen (C_5H_5) Tl (137°)^[4] und (C_5Me_5) Tl (145° , Mittelwert)^[5]. Die $C-Tl$ -Abstände in 1 (Tl1-Ringmittelpunkt 2.490 \AA) sind kleiner als die Abstände in (C_5H_5) Tl (3.19 \AA) und (C_5Me_5) Tl (2.71 \AA), was für einen erhöhten Kovalenzcharakter der $Cp-Tl$ -Bindung in 1 spricht. Bemerkenswert ist, daß sich in 1 von den fünf Benzylgruppen eines Cyclopentadienytringes drei zu den Thalliumatomen hin orientieren. Die in einer „dimeren“ Einheit von insgesamt sechs Phenylgruppen aufgespannten Flächen ergeben ein Paralleliped, das die beiden Thalliumatome umschließt (Abb. 1 unten). Die kleinsten Phenylkohlenstoff-Thallium-Ab-

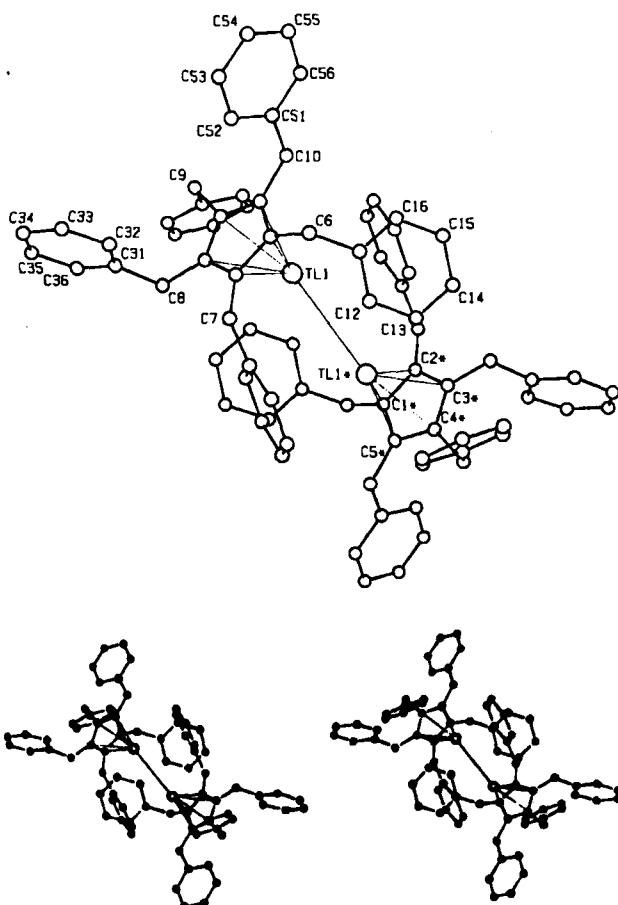


Abb. 1. Oben: Struktur von 1 im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Tl1-C1 2.753(6), Tl1-C2 2.808(7), Tl1-C3 2.816(6), Tl1-C4 2.749(7), Tl1-CS 2.704(6), Tl1-Ringmittelpunkt 2.490, Tl1-Tl1* 3.632, Ringmittelpunkt-Tl1-Tl1* 131.82. – Unten: Stereobild der Struktur von 1.

stände sind dabei mit 3.495 (Tl1*-C13) und 3.410 \AA (Tl1*-C23) jene der *meta*-C-Atome zum jeweils anderen Thalliumatom der quasi-dimeren Einheit. Eine vergleichbare Schutzschild-Anordnung der Benzylgruppen fanden wir auch in den luftstabilen Komplexen Decabenzylgermanocen, -stannocen und -plumbocen^[14].

Eingegangen am 23. März 1987 [Z 2155]

[1] A. G. Lee, *Organomet. React.* 5 (1975) 1.

[2] G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* 37 (1984) 517.

[3] D. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4228.

[4] E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature London* 199 (1963) 1087; J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* 8 (1975) 386.

- [5] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) C57.
[6] *Arbeitsvorschrift*: 0.68 g (2.70 mmol) Thalliummethoxid in 1 mL Hexan werden innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.40 g (2.70 mmol) Pentabenzylcyclopentadien [7] in 40 mL Hexan getropft. Die Lösung wird gelb, und ein leichter Niederschlag fällt aus. Nach weiteren 10 min Rühren läßt man absetzen und dekantiert die klare gelbe Lösung. Nach vorsichtigem Einengen der Lösung und Eiskühlung kristallisieren 0.95 g (49%) nadelförmige Kristalle. Nach vorsichtigem Einengen der Mutterlauge kristallisieren nach einigen Tagen 0.51 g (26%) große gelbe Parallelepipede. Diese sind auch durch langsame Umkristallisation der Nadeln aus Toluol/Hexan zu erhalten. Beide Modifikationen werden bei 60°C dunkel, erweichen bei 80°C , die Nadeln schmelzen bei 133 – 136°C , die Parallelepipede bei 137 – 140°C . Charakterisierung durch vollständige Elementaranalysen, IR-, Raman- und Massenspektren. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 3.93$ (d, 10 H, CH_2 , $^3J(\text{TH}) = 10.7 \text{ Hz}$), 7.19 (m, 25 H, C_6H_5).

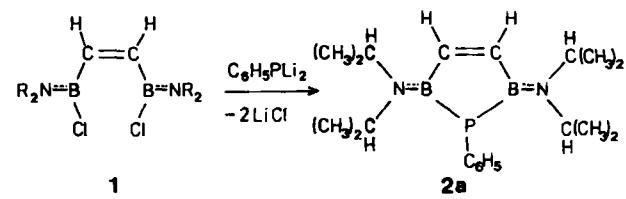
- [7] S. S. Hirsch, W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4090.
[8] H. Schumann, C. Janiak, M. Khan, J. J. Zuckerman, unveröffentlicht.
[9] 1: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.288(3)$, $b = 15.858(4)$, $c = 18.890(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91.23(3)^\circ$, $V = 3081.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Mo K_α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Scans, Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. 7415 unabhängige Reflexe, davon 3473 mit Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet. $R = 0.0386$, $R_w = 0.0350$. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52453, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] O. T. Beachley, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4666.
[11] A. Camus, N. Marsig, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 131; J. P. Fackler, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 55.
[12] H. Schmidbaur, T. Pollock, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566.
[13] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *ibid.* 24 (1985) 749.
[14] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* 97 (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 773; H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2656.

Synthese und Struktur von 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborol-Derivaten**

Von Matthias Drieß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Reinhard Schliebs zum 60. Geburtstag gewidmet

2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborole wie 2a interessieren hinsichtlich möglicher B-P-Wechselwirkungen. Versuche, sie durch Austausch des Schwefels in einem 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborol-Derivat^[1] oder durch Insertion von Phenylphosphandiyl in die B-B-Bindung des 1,2-Dihydro-1,2-diborets^[2] $(\text{HC})(i\text{Pr}_2\text{NB})_2$ darzustellen, verliefen ebenso erfolglos^[3] wie die Umsetzung von 1,2-Bis(dichlorboryl)ethen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan^[4]. Uns gelang nun die Synthese von 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborolen. Die Reaktion von (Z)-1,2-Bis(chlor(diisopropylamino)boryl)ethen 1a ($R = i\text{Pr}$) mit Dilithiumphenylphosphid führt zu 2a^[5]. Aus 1b ($R = \text{Et}$) und 1c ($R = \text{Me}$) entstehen die entsprechenden Analoga von 2a.



[*] Prof. Dr. W. Siebert, M. Drieß, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

2a ist eine farblose, kristalline Substanz mit extrem unangenehmem Geruch. Sie wird an Luft nur langsam zersetzt; in Lösung reagiert sie mit Sauerstoff unter Austausch von C₆H₅P gegen O zum entsprechenden 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-oxadiborol-Derivat. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2a** sind durch weitreichende PH- bzw. PC-Kopplungen charakterisiert^[6], was durch ¹H/¹H-Doppelresonanz und ¹³C-DEPT-NMR-Experimente bestätigt wird. Wie bei Phosphinoboranen^[7] lassen sich die unterschiedlichen ⁴J_{PH}- und ³J_{PC}-Kopplungskonstanten zwischen Phosphor und den Methinwasserstoff- bzw. Methinkohlenstoffatomen der Diisopropylaminogruppen aus der Z/E-Anordnung bezüglich der BN- π -Bindung deuten. Unter der Voraussetzung, daß wie bei Alkenen die Relation J_E>J_Z gilt, ist das Signal bei tieferem Feld ($\delta=4.09$) dem „E-Methinproton“ der Diisopropylaminogruppe zuzuordnen^[7].

2a zeigt temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren. Für die Methylprotonen wird bei 283 K in [D₆]Toluol ein Dublett bei $\delta=0.86$ sowie ein breites Signal bei $\delta=0.65$ beobachtet. Temperaturniedrigung ergibt bei 223 K vier Doublets (je zwei Doublets für die Methylprotonen der (E)- und der (Z)-Isopropylreste). Diese dynamischen Effekte führen wir auf eine erniedrigte Inversionsbarriere am pyramidalen Phosphor zurück. Bei tiefer Temperatur erzeugt die starre Konfiguration am Phosphor Diastereotopie aller vier Methylgruppen einer Diisopropylaminogruppe, während bei erhöhter Temperatur (bis 400 K) aufgrund rascher Inversion am Phosphor nur zwei anisochrone Sätze von Methylgruppen vorliegen. Eine Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie für die Inversion am Phosphor aus den Koaleszenztemperaturen nach der Analysenmethode für Doublets^[8] ergibt wie bei Phosphol^[9] 10–15 kcal mol⁻¹. Zwei Multiplets für die Methinprotonen der Diisopropylaminogruppe bis 380 K zeigen, daß die Rotation um die BN-Bindung gehindert ist. Das breite ¹¹B-NMR-Signal liegt bei $\delta=47.7$ (Halbwertsbreite $b_{1/2}=320$ Hz). Im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum tritt bei $\delta=-124.6$ ein Singulett ($b_{1/2}=120$ Hz) auf. Diese chemische Verschiebung deutet auf einen hohen s-Anteil des freien Elektronenpaares des Phosphors hin und ist ein weiteres spektroskopisches Indiz für dessen nichtplanare Koordination, was durch die Röntgen-Strukturanalyse^[10] bestätigt wird (Abb. 1).

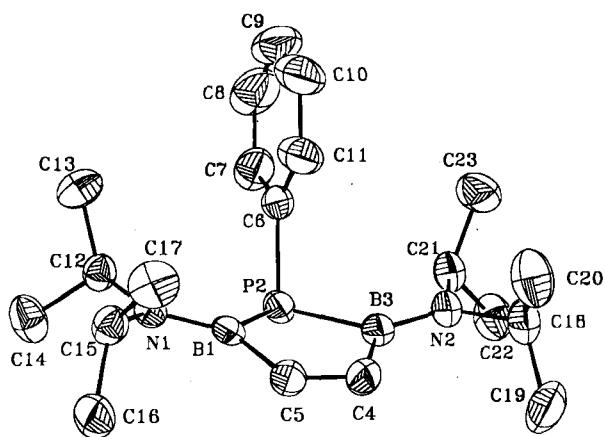


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P-B 1.949(2), B-C 1.557(2), C-C 1.344(2), B-N 1.391(2), P-C 1.840(1); B-P-B 88.8(1), C-P-B 103.5(1), P-B-C 107.5(1), B-C-C 116.3(1).

Das Molekül hat angenähert eine Spiegelebene durch das Phosphoratom und den Phenylring senkrecht zum Fünfring, der nicht planar ist. Der Winkel zwischen den

Ebenen B1-P2-B3 und B1-B3-C4-C5 beträgt 17°. Das Phosphoratom befindet sich 0.4 Å über der Ebene B1-B3-C4-C5 und ist pyramidal koordiniert (Winkelsumme: 295.9°).

Eingegangen am 24. März,
ergänzte Fassung am 27. April 1987 [Z 2158]

- [1] W. Rothenber, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1976.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759.
- [3] M. Drieb, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1985.
- [4] W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3352.
- [5] Arbeitsvorschript: **2a**: Zu 190 mg (1.6 mmol) C₆H₅PLi₂ in 10 mL Toluol werden 500 mg (1.6 mmol) **1a** [3] in 20 mL Toluol gegeben; es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, der entstandene Niederschlag (LiCl) wird abfiltriert und die hellgelbe Lösung zur Kristallisation bei -30°C belassen. Nach Sublimation des isolierten Rohprodukts (96°C/10⁻³ Torr) wird **2a** aus CH₂Cl₂ bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 470 mg (84%), Fp = 133–134°C; gegenüber Elementaranalyse (C, H, P).
- [6] ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta=0.65$ (br. s, 6 H), 1.21 (d, 6 H, $J_{HH}=7$ Hz), 2.9 (d, sept., 2 H, $J_{HH}=2.1$ Hz), 4.09 (d, sept., 2 H, $J_{PH}=4$ Hz), 6.99 (m, 2 H), 7.05 (m, 1 H), 7.54 (m, 2 H), 7.71 (d, 2 H, $J_{PH}=6.2$ Hz); ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta=21.17$ (s, 4 C, CH₃), 25.83 (s, 4 C, CH₃), 45.7 (d, 2 C, NCH), $J_{PC}=3$ Hz), 56.56 (d, 2 C, NCH), $J_{PC}=13$ Hz), 128.35 (d, CH_{Ph}, $J_{PC}=15$ Hz), 138.05 (d, CH_{Ph}, $J_{PC}=13$ Hz), 140.38 (d, CH_{Ph}, $J_{PC}=13.5$ Hz), 160.0 (br, BCH); MS: m/z 356 (M⁺, 23%), 313 (M⁺–iPr, 56%), 249 (M⁺–C₆H₅P, 36%), 44 (C₁H₈⁺, 100%).
- [7] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 431 (1977) 61.
- [8] H. Shanan-Atidi, R. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 961.
- [9] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6205.
- [10] **2a** kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a=18.584(10)$, $b=16.265(10)$, $c=7.599(5)$ Å, $\beta=95.83(5)^\circ$, $V=2285.1$ Å³, $Z=4$; $R=0.050$ für 3353 unabhängige Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, MoK_α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52395, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Stabile Germaethene**

Von Harald Meyer, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt*

Kurzlebige Germaethene sind durch Abfangreaktionen nachgewiesen worden^[1,2]. Wir haben jetzt stabile Germaethene hergestellt und spektroskopisch, in einem Fall auch durch eine Kristallstrukturbestimmung, charakterisiert. Bei der Umsetzung des elektrophilen Kryptocarbens **1** (2)^[3] mit den Germandiylen **3a**^[4] und **3b**^[5] bei Raumtemperatur in Pentan entstehen als einzige Produkte die Germaethene **4a** bzw. **4b**. Die zitronengelben bzw. blaßgelben Kristalle von **4a** bzw. **4b** entfärben sich an der Luft sehr langsam (**4a** innerhalb von 3 d) und schmelzen unzersetzt bei 167 bzw. 183°C. Das kürzlich beschriebene Stannaethen **5**^[3] entfärbt sich unter gleichen Bedingungen innerhalb von 2 h und zerfällt sich bereits bei 133°C. **4a** addiert HCl unter quantitativer Bildung des farblosen, gut kristallisierten 1,3-Diboretans **6a**.

Die Struktur von **4a**, **4b** und **6a** ergibt sich aus ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren^[6]. Die trikoordinierten C-Atome von **4a** und **4b** sind mit $\delta(^{13}\text{C})=115$ bzw. 93 gegenüber dem in **5** ($\delta=142$) deutlich abgeschirmt, während die B-Atome mit $\delta(^{11}\text{B})=66$ bzw. 65 praktisch die gleiche chemische Verschiebung wie in **5** ($\delta=64$) aufweisen. Sie sind

[*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.