

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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ gegen O zum entsprechenden 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-oxadiborol-Derivat. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2a** sind durch weitreichende PH- bzw. PC-Kopplungen charakterisiert^[6], was durch $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Doppelresonanz und ^{13}C -DEPT-NMR-Experimente bestätigt wird. Wie bei Phosphinoboranen^[7] lassen sich die unterschiedlichen $^4J_{\text{PH}}$ - und $^3J_{\text{PC}}$ -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 $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ein Dublett bei $\delta = 0.86$ sowie ein breites Signal bei $\delta = 0.65$ beobachtet. Temperaturerniedrigung ergibt bei 223 K vier Dubletts (je zwei Dubletts 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 Dubletts^[8] ergibt wie bei Phosphol^[9] 10–15 kcal mol⁻¹. Zwei Multipletts für die Methinprotonen der Diisopropylaminogruppe bis 380 K zeigen, daß die Rotation um die BN-Bindung gehindert ist. Das breite ^{11}B -NMR-Signal liegt bei $\delta = 47.7$ (Halbwertsbreite $b_{1/2} = 320$ Hz). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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).

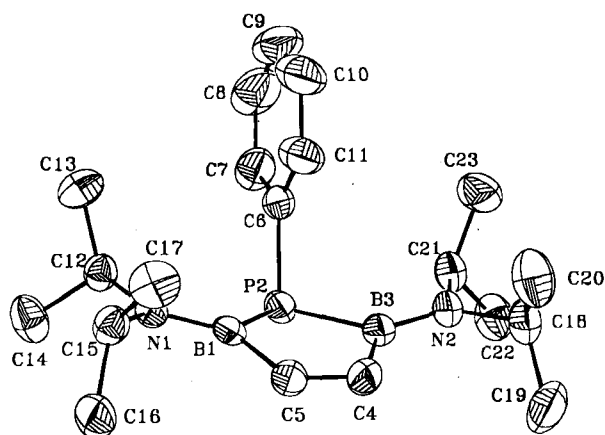


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: P-B 1.949(2), B-C 1.557(2), C-C 1.344(2), B-N 1.391(2), P-C 1.840(1); B-P-B 88.8(1), C-P-B 103.5(1), P-B-C 107.5(1), B-C-C 116.3(1).

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. Rothermel, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1976.
- [2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759.
- [3] M. Drieß, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1985.
- [4] W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3352.
- [5] *Arbeitsvorschrift: 2a*: Zu 190 mg (1.6 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PLi}_2$ 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 ($96^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) wird **2a** aus CH_2Cl_2 bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 470 mg (84%), $\text{Fp} = 133\text{--}134^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse (C, H, P).
- [6] ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.65$ (br. s, 6 H), 1.21 (d, 6 H, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 2.9 (d, sept., 2 H, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz), 4.09 (d, sept., 2 H, $^4J_{\text{PH}} = 4$ Hz), 6.99 (m, 2 H), 7.05 (m, 1 H), 7.54 (m, 2 H), 7.71 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.2$ Hz); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 21.17$ (s, 4 C, CH_3), 25.83 (s, 4 C, CH_3), 45.7 (d, 2 C, NCH, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 56.56 (d, 2 C, NCH, $^3J_{\text{PC}} = 13$ Hz), 128.35 (d, CH_{PH} , $J_{\text{PC}} = 15$ Hz), 138.05 (d, CH_{PH} , $J_{\text{PC}} = 13$ Hz), 140.38 (d, CH_{PH} , $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz), 160.0 (br, BCH); MS: m/z 356 (M^+ , 23%); 313 ($M^+ - i\text{Pr}$, 56%), 249 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{P}$, 36%), 44 (C_3H_8^+ , 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 $P2_1/n$, $a = 18.584(10)$, $b = 16.265(10)$, $c = 7.599(5)$ 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**

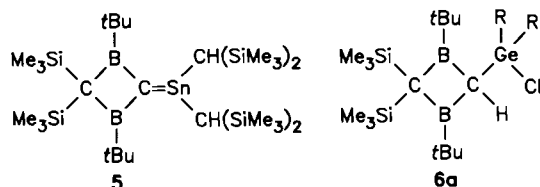
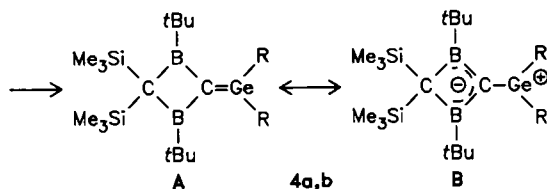
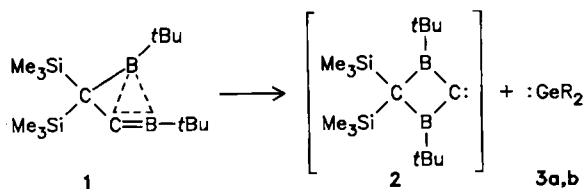
Von Harald Meyer, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt*

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 Germandiolen **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 zersetzt 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 -, ^{13}C - und ^{11}B -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.



a, R = N(SiMe₃)₂; b, R, R = NtBu(Si(CH₃)₂)NtBu

stärker abgeschirmt als die B-Atome des 1,3-Diboretans **6a** ($\delta = 82$), was auf einen ähnlich großen Anteil negativer π -Ladung an den B-Atomen und damit auf vergleichbaren Ylid-Charakter (Grenzformel **B**) der CGe-Doppelbindungen in **4a** und **4b** wie in **5** hindeutet.

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **4a** (Abb. 1 oben) bestätigt mit kleinen Abständen C2-B1 (1.534(7) Å) und C2-B3 (1.523(6) Å) die Bedeutung der Ylid-Grenzformel **B**. Der Abstand des Ge-Atoms zum trikoordinierten C2-

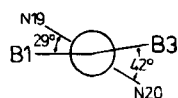
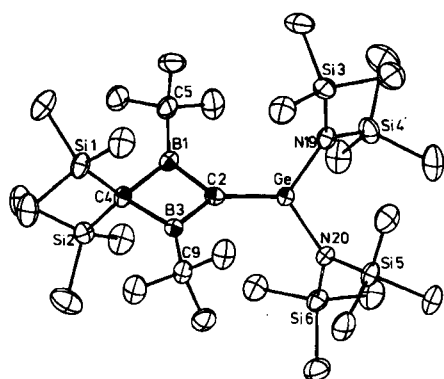


Abb. 1. Oben: ORTEP der Struktur von **4a** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Projektion auf die Ebene C2,N19,N20; H-Atome nicht gezeichnet. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-C2 1.827(4), Ge-N19 1.818(4), Ge-N20 1.835(4), B1-C2 1.534(7), B1-C4 1.626(6), B1-C5 1.586(8), B3-C2 1.523(6), B3-C4 1.628(6), B3-C9 1.604(7), C4-Si1 1.889(4), C4-Si2 1.887(5), B1...B3 2.070(7), C2...C4 2.374(5); C2-Ge-N19 125.3(2), C2-Ge-N20 124.1(2), N19-Ge-N20 110.5(2), Ge-C2-B1 138.6(4), Ge-C2-B3 135.8(4), B1-C2-B3 85.3(4), C2-B1-C4 97.4(4), B1-C4-B3 79.0(3), C4-B3-C2 97.8(4), Si1-C4-Si2 112.6(3). Torsionswinkel: B1-C2-Ge-N19 29.4(6), B1-C2-Ge-N20 -148.3(4), B3-C2-Ge-N19 -140.3(4), B3-C2-Ge-N20 42.0(5), Ge-C2-B1-C4 -178.9(4), Ge-C2-B3-C4 179.3(4). - Unten: Newman-Projektion entlang der C2-Ge-Bindung.

Atom ist mit 1.827(4) Å 3% größer als der für H₂C=GeH₂ (1.773 Å)^[8] berechnete. Die GeC-Einfachbindung in Ge(CH₃)₄ ist mit 1.98 Å^[9] 8.4% länger als in **4a**. Die Torsionswinkel B1-C2-Ge-N19 und B3-C2-Ge-N20 (Abb. 1 unten) betragen 29.4(6) bzw. 42.0(5)°, der mittlere Verdrillungswinkel an der C=Ge-Bindung also 36°. Die Winkel zwischen der C2-Ge-Verbindungsline und den Ebenen N19,Ge,N20 und B1,C2,B3 betragen 1.7 bzw. 4.8°, d. h. das Ge-Atom ist praktisch planar koordiniert, das C2-Atom geringfügig pyramidalisiert. Das Stannaethen **5** weist einen mittleren Verdrillungswinkel von 61° und Faltungswinkel von 5° am Sn- und 16° am C2-Atom auf. Das Germaethen **4a** ist also erheblich weniger verdrillt als das Stannaethen **5**, und insbesondere am C-Atom deutlich schwächer gefaltet.

Arbeitsvorschrift

4a: Zu einer Lösung von 1.42 g (3.6 mmol) **3a** in 10 mL Pentan gibt man bei Raumtemperatur 1.11 g (3.6 mmol) **1**. Nach 2 d ist ¹³C-NMR-spektroskopisch nur noch **4a** nachweisbar, das beim Kühlen der Pentanlösung auf -25°C in Form zitronengelber Kristalle ausfällt (Fp = 167°C).

Eingegangen am 25. März 1987 [Z 2162]

- [1] J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 241.
- [2] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2966, 2980.
- [3] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 546.
- [4] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2004.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1375.
- [6] Spektren in C₆D₆, [D₁₀]Dimethoxyethan (¹³C-NMR von **4a, b** bei -35°C) und CDCl₃ (**6a**) registriert. **4a** (Ausbeute: ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ): ¹H-NMR: $\delta = 1.2$ (s, 18 H, *i*Bu), 0.3 (s, 18 H, SiMe₃), 0.25 (s, 36 H, SiMe₃); ¹³C-NMR: $\delta = 115.0$ (br. s, 1 C, C=Ge), 31.8 (q, 6 C, *i*Bu), 26.3 (br. s, 2 C, CMe₃), 26.1 (br. s, 1 C, Si₂C), 6.5 (q, 6 C, SiMe₃), 5.9 (br. q, 12 C, SiMe₃), das Signal bei $\delta = 5.9$ ist bei Raumtemperatur scharf; ¹¹B-NMR: $\delta = 66$. - **4b** (Ausbeute: ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ): ¹H-NMR: $\delta = 1.3$, 1.2 (s, je 18 H, *i*Bu), 0.4 (s, 18 H, SiMe₃), 0.2 (s, 6 H, SiMe₂); ¹³C-NMR: $\delta = 93.2$ (br. s, 1 C, C=Ge), 54.4 (s, 2 C, NC), 34.6 (q, 6 C, *i*Bu), 31.2 (q, 6 C, *i*Bu), 25.0 (br. s, 2 C, BC), 24.1 (br. s, 1 C, B₂C), 5.3 (q, 6 C, SiMe₃), 4.5 (q, 2 C, SiMe₂); ¹¹B-NMR: $\delta = 65$. - **6a**: farblose Kristalle, Fp = 195°C (Zers.), Ausbeute: ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ; ¹H-NMR: $\delta = 1.57$ (s, 1 H, B₂CH), 1.26 (s, 18 H, *i*Bu), 0.37, 0.30 (s, je 18 H, SiMe₃); ¹³C-NMR: $\delta = 59.3$ (br. d, *J*(¹³C-H) = 99 Hz, 1 C, B₂CH), 52.5 (br. s, 1 C, CSi₂), 31.2 (q, 6 C, *i*Bu), 28.3 (br. s, 2 C, CMe₃), 7.8 (br. q, 12 C, SiMe₃), 7.2, 5.8 (q, je 3 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR: $\delta = 82$.
- [7] Raumgruppe *P*₂/c, *Z* = 4, *a* = 18.727(2), *b* = 9.154(1), *c* = 25.627(2) Å, $\beta = 105.01(1)^\circ$. 4109 unabhängige Reflexe > 3 σ (*F*₀), bei 294 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit MoK α -Strahlung gemessen. Verfeinerung der schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, der H-Atome auf idealisierten Lagen (*d*(C-H) = 0.95 Å) „reitend“ und mit isotropen Temperaturfaktoren. *R*_w = 0.036 (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$), 426 Parameter, *S* = 1.914. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52600, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Organometallics* 5 (1986) 2057, zit. Lit.
- [9] E. G. Rochow, E. W. Abel: *The Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Pergamon, Oxford 1975.

Zur Struktur von Benzol**

Von Otto Ermer*

Eines der zentralen Probleme der frühen Organischen Chemie war die Frage nach der Struktur des Benzolmoleküls, die sich schließlich darauf zuspitzte, ob dessen

[*] Prof. Dr. O. Ermer
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.