

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 C_6H_5P 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 $^1H/^1H$ -Doppelresonanz und ^{13}C -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 $[D_6]Toluol$ 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 ^{11}B -NMR-Signal liegt bei $\delta = 47.7$ (Halbwertsbreite $b_{1/2} = 320$ Hz). Im $^{31}P(^1H)$ -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).

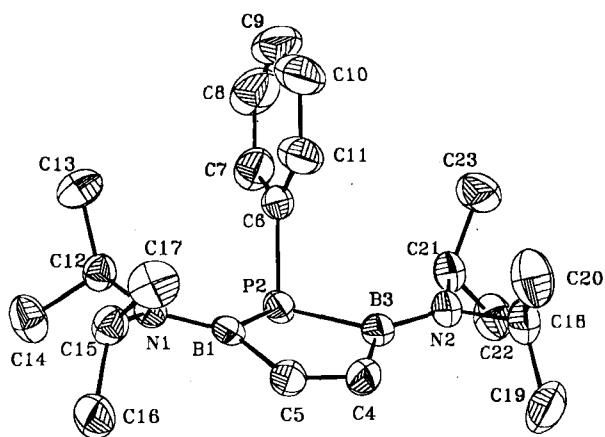


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P-B 1.949(2), B-C 1.557(2), C-C 1.344(2), B-N 1.391(2), P-C 1.840(1); B-P-B 88.8(1), C-P-B 103.5(1), P-B-C 107.5(1), B-C-C 116.3(1).

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) C_6H_5PLi 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%), $F_p = 133-134^\circ\text{C}$; kontrakt 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, $J_{HH} = 7$ 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); ^{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), $^3J_{PC} = 3$ Hz), 56.56 (d, 2 C, NCH), $^3J_{PC} = 13$ 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 ($M^+ - C_6H_5P$, 36%), 44 ($C_1H_8^+$, 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, $\beta = 95.83(5)^\circ$, $V = 2285.1$ Å 3 , $Z = 4$; $R = 0.050$ für 3353 unabhängige Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, Mo K_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**

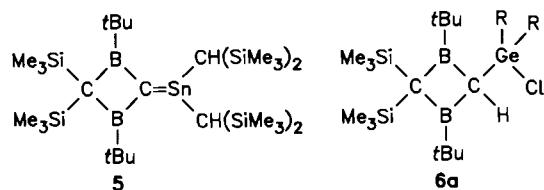
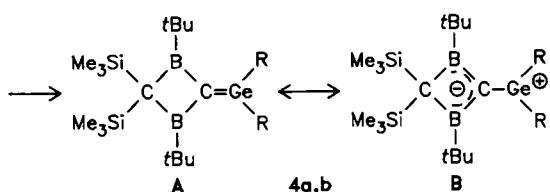
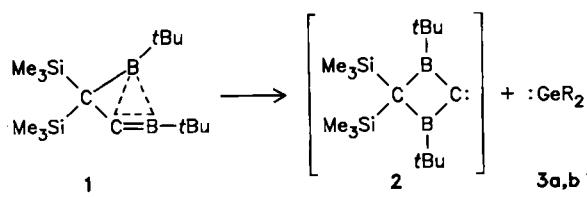
Von Harald Meyer, Gerhard Baum, Werner Massa und Armin Berndt*

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 -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren^[6]. Die trikoordinierten C-Atome von **4a** und **4b** sind mit $\delta(^{13}C) = 115$ bzw. 93 gegenüber dem in **5** ($\delta = 142$) deutlich abgeschirmt, während die B-Atome mit $\delta(^{11}B) = 66$ 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 = $N(SiMe_3)_2$; b, R, R = $NtBu(Si(CH_3)_2)NtBu$

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-

Atom ist mit 1.827(4) Å 3% größer als der für $H_2C=GeH_2$ (1.773 Å)^[8] berechnete. Die GeC-Einfachbindung in $Ge(CH_3)_4$ 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-Verbindungslinie 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 Germanaethen 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 ^{13}C -NMR-spektroskopisch nur noch 4a nachweisbar, das beim Kühlen der Pentanlösung auf -25°C in Form zitronengelber Kristalle ausfällt ($F_p = 167^\circ C$).

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 C_6D_6 , $[D_1]_0$ Dimethoxyethan (^{13}C -NMR von 4a, b bei -35°C) und $CDCl_3$ (6a) registriert. 4a (Ausbeute: ^{13}C -NMR-spektroskopisch quantitativ): 1H -NMR: $\delta = 1.2$ (s, 18 H, tBu), 0.3 (s, 18 H, SiMe₃), 0.25 (s, 36 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR: $\delta = 115.0$ (br. s, 1C, C=Ge), 31.8 (q, 6 C, tBu), 26.3 (br. s, 2C, CMe₃), 26.1 (br. s, 1C, Si₂C), 6.5 (q, 6 C, SiMe₃), 5.9 (br. q, 12 C, SiMe₃), das Signal bei $\delta = 5.9$ ist bei Raumtemperatur scharf; ^{11}B -NMR: $\delta = 66$. - 4b (Ausbeute: ^{13}C -NMR-spektroskopisch quantitativ): 1H -NMR: $\delta = 1.3$, 1.2 (s, je 18 H, tBu), 0.4 (s, 18 H, SiMe₃), 0.2 (s, 6 H, SiMe₂); ^{13}C -NMR: $\delta = 93.2$ (br. s, 1C, C=Ge), 54.4 (s, 2 C, NC), 34.6 (q, 6 C, NtBu), 31.2 (q, 6 C, BtBu), 25.0 (br. s, 2 C, BC), 24.1 (br. s, 1C, B₂C), 5.3 (q, 6 C, SiMe₃), 4.5 (q, 2 C, SiMe₂); ^{11}B -NMR: $\delta = 65$. - 6a: farblose Kristalle, $F_p = 195^\circ C$ (Zers.), Ausbeute: ^{13}C -NMR-spektroskopisch quantitativ; 1H -NMR: $\delta = 1.57$ (s, 1H, B₂CH), 1.26 (s, 18 H, tBu), 0.37, 0.30 (s, je 18 H, SiMe₃); ^{13}C -NMR: $\delta = 59.3$ (br. d, $J(^{13}C-H) = 99$ Hz, 1C, B₂CH), 52.5 (br. s, 1C, CSi₂), 31.2 (q, 6 C, tBu), 28.3 (br. s, 2 C, CMe₃), 7.8 (br. q, 12 C, SiMe₃), 7.2, 5.8 (q, je 3 C, SiMe₂); ^{11}B -NMR: $\delta = 82$.
- [7] Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 18.727(2)$, $b = 9.154(1)$, $c = 25.627(2)$ Å, $\beta = 105.01(1)$ °. 4109 unabhängige Reflexe $> 3\sigma(F_0)$, bei 294 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Mo K_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.

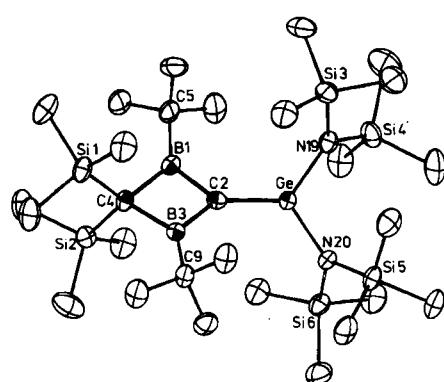


Abb. 1. Oben: ORTEP der Struktur von 4a im Kristall. Die Schwingungselipsoide geben 30% Aufenthalts wahrscheinlichkeit wieder. Projektion auf die Ebene C2,N19,N20; H-Atome nicht gezeichnet. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-C2 1.827(4), Ge-N19 1.818(4), Ge-N20 1.835(4), B1-C2 1.534(7), B1-C4 1.626(6), 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.

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.