

funde stützen diese Theorie und ermöglichen es, diese Katalysatoren nun gezielt zu untersuchen.

Eingegangen am 8. August 1988 [Z 2917]

- [1] K. Weiss, W. Guthmann, S. Maisuls, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 275.
 [2] K. Weiss, W. Guthmann, M. Denzner, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 341.
 [3] K. Weiss, M. Denzner, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 273.
 [4] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. I. Pedersen, *Organometallics* 1 (1982) 1645.
 [5] K. Weiss, *Angew. Chem.* 98 (1986) 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 359.
 [6] K. Weiss, G. Löbel, R. Goller, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 267.
 [7] H. L. Krauss, B. Rebendorf, U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 97.
 [8] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* 4 (1985) 1937.
 [9] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 249.
 [10] M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1488.
 [11] V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerisation of Cycloolefins*, Wiley, New York 1985.

Methylboroxid $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}^{**}$

Von Hans Bock*, Lorenz S. Cederbaum*, W. von Niessen, Peter Paetzold*, Pavel Rosmus und Bahman Solouki
 Professor Heinz Georg Wagner zum
 60. Geburtstag gewidmet

Organoboroxide (Organo(oxo)borane) RBO sind gegenüber ihren cyclischen Trimeren kinetisch instabil^[2-4] und deshalb im Gegensatz zu den isoelektronischen Iminoborane RBNR^[5] oder Methylenboranen RBCR₂^[6] bislang unbekannt. Von besonderem Interesse hinsichtlich der Elektronenverteilung ist die Titelverbindung, welche mit 16 Valenzelektronen ein lineares CBO-Gerüst aufweisen muß^[7] und mit einer Vielzahl wohl bekannter Verbindungen wie $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ^[8] sowie $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ^[9] verglichen werden kann.

Durch Pyrolyse von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion bei 1100 K, optimiert mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik^[1] (Abb. 1), und digitale Subtraktion der Ionisierungsmuster der thermodynamisch günstigen Fragmentierungsmoleküle CO und CO₂ ist es gelungen, das PE-Spektrum „reinen“ Methylboroxids zu erhalten^[10] (Abb. 1 unten). Die Radikalkation-Zustände wurden anhand der von einer hochkorrelierten Rechnung nach dem „algebraic diagrammatic construction(3)“-Verfahren (ADC(3)-Verfahren) ermittelten Gesamtenergiedifferenzen^[11] zugeordnet.

Ein Vergleich der Radikalkation-Zustände von $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ mit äquivalenten Zuständen^[12] der iso(valenz)elektronischen Moleküle $\text{Cl}-\text{B}\equiv\text{S}$ ^[4], $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ^[8], $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ^[8] und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ^[9] (Schema 1) bestätigt die ADC(3)-Zuordnung (Abb. 1) und bietet darüber hinaus anhand von Störungsargumenten 1. und 2. Ordnung Einblicke in die Elektronenverteilung (JT: Schwerpunkt Jahn-Teller-gespaltener Banden).

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. P. Rosmus, Dr. B. Solouki
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Prof. Dr. W. von Niessen
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. P. Paetzold
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 Templergraben 55, D-5100 Aachen

[**] Gasphasen-Reaktionen, 70. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 69. Mitteilung: [1].

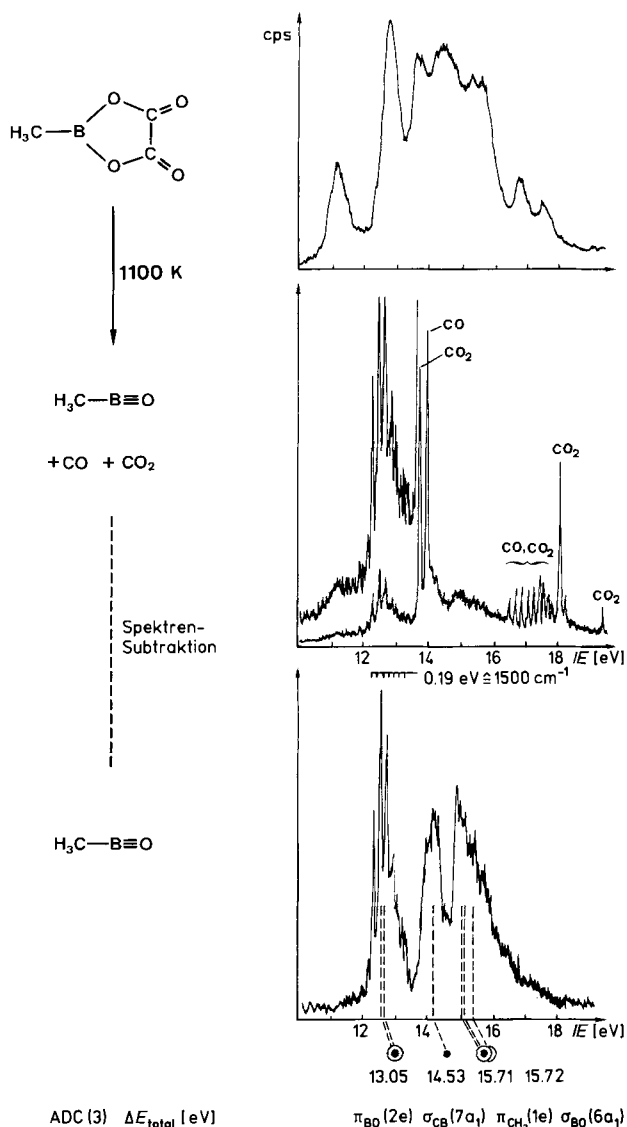


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion bei 330 K (oben), der Produkte seiner Pyrolyse bei 1100 K (Mitte) und – nach digitaler Subtraktion der Ionisierungsmuster von CO und CO₂ – von Methylboroxid (unten) [10]. Zuordnung der sechs Radikalkation-Zustände im Meßbereich anhand von ADC(3)-Gesamtenergiedifferenzen [11].

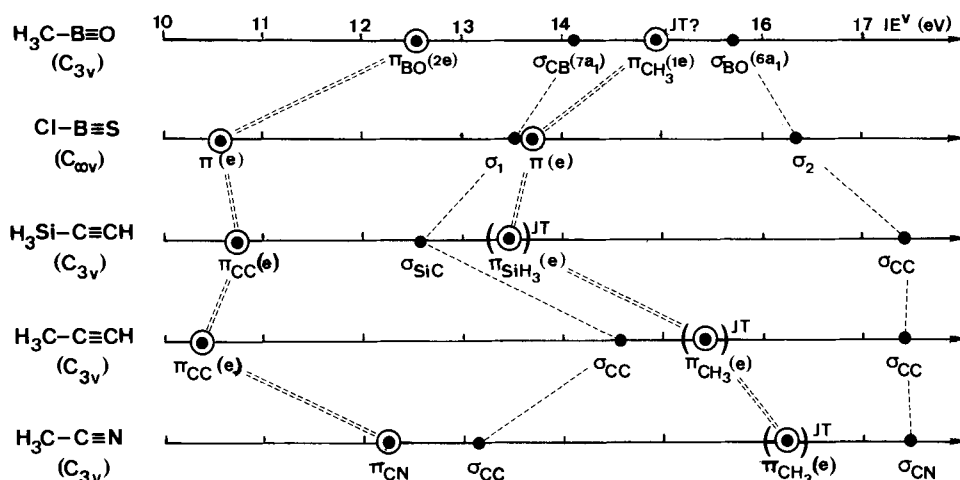
Die Sequenzen der Radikalkation-Zustände der iso(valenz)elektronischen Moleküle $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ und $\text{Cl}-\text{B}\equiv\text{S}$ stimmen erwartungsgemäß überein und stützen so die unabhängig getroffenen Zuordnungen^[4,11]; die niedrigeren $\pi(e)$ -Ionisierungsenergien lassen sich mit den Unterschieden der effektiven Kernladungen $Z_{\text{eff}}(\text{S}) < Z_{\text{eff}}(\text{O})$ und die größeren π - und σ -Aufsplittings mit den Differenzen $\Delta Z_{\text{eff}}(\text{Cl}-\text{S}) < \Delta Z_{\text{eff}}(\text{O}-\text{C})$ sowie den hierdurch verstärkten Störungen 2. Ordnung ($\Delta E \approx 1/\Delta Z_{\text{eff}}$)^[12] erklären. Ein analoges Argument, $Z_{\text{eff}}(\text{Si}) \ll Z_{\text{eff}}(\text{C})$, erlaubt den Vergleich mit und zwischen den H_3Si - und H_3C -Acetylen-Derivaten, für die sich aus den Ionisierungsenergien die „hyperkonjugativen“ $\pi_{\text{CC}}/\pi_{\text{EH}_3}$ -Wechselwirkungen nach^[8,12]

$$\beta_{\text{CC/EH}_3}^{\pi} = \sqrt{(IE_1(\text{HC}\equiv\text{CH}) - IE_1)(IE(e, \text{H}_3\text{EEH}_3) - IE_1)}$$

$$\text{zu } \beta_{\text{CC/CH}_3}^{\pi} = -2.1 \text{ eV} \gg \beta_{\text{CC/SiH}_3}^{\pi} = -1.4 \text{ eV}$$

abschätzen lassen. Für $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ wird ohne Störungskorrekturen 1. Ordnung^[8,12]

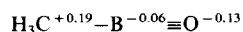
$$\beta_{\text{BO/CH}_3}^{\pi} = \sqrt{(\approx 13.4 - 12.5)(14.3 - 12.5)} \approx -1.3 \text{ eV}$$



Schema 1.

erhalten – übereinstimmend mit der geringen π -Aufspaltung $\Delta\pi(e) = 2.5$ eV (vgl. Schema 1: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 5 eV; $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 2.7 eV). Weitestgehende Vergleichbarkeit besteht wegen der isoelektronischen Beziehung zwischen B/O und C/N mit H_3CCN : die beiden ersten vertikalen Ionisierungsenergien weichen nur um $\Delta IE_1 \approx 0.3$ eV und $\Delta IE_2 \approx 0.9$ eV voneinander ab; die π -Wechselwirkung ist mit $\beta_{\text{CN/CH}_3}^{\pi} \approx -1.8$ eV^[9] um 0.5 eV größer.

Der Vergleich der Radikalkation-Zustände (Schema 1) ergibt somit: Das C_{3v} -Molekül $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ enthält nach chemischem Sprachgebrauch eine „echte BO-Dreifachbindung“^[5] und gleicht bezüglich seines Ionisierungsmusters *cum grano salis* dem isoelektronischen $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ^[13]. Auch bezüglich der in der 1. Ionisierungsbande sichtbaren (Abb. 1) und vermutlich einer H_3C -Deformation zuzuordnenden Schwingungsfineinstruktur ($\tilde{\nu}^{\oplus} \approx 1500$ cm^{-1} ; $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$: $\tilde{\nu}^{\oplus} \approx 1430$ cm^{-1} ^[19]) ähneln sich die beiden Verbindungen. MNDO-Rechnungen^[14] sagen eine weitgehend ausgeglichene Ladungsverteilung



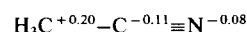
und eine negative Bildungsenthalpie $\Delta H_f \approx -90$ kcal mol^{-1} voraus. Angesichts der experimentell nachgewiesenen thermodynamischen Stabilität von $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ (Erzeugungstemperatur $T \approx 1100$ K) muß die kinetische Instabilität von Organoboroxiden^[2] somit durch die energetisch günstige Oligomerisierung, z. B. zu Sechsring-Verbindungen (RBO)₃, bedingt sein, und es sollten sich Derivate mit sperrigen Alkyl- oder Arylresten isolieren lassen.

Eingegangen am 1. August 1988 [Z 2894]

- [1] Vgl. die Zusammenfassung über den PE-spektroskopischen Nachweis reaktiver Zwischenprodukte in der Gasphase: H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* 173 (1988) 31–49.
- [2] M. Groetklas, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 121 (1988) 809, zit. Lit. Vgl. auch P. Paetzold, P. Bohm, A. Richter, E. Scholl, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 754; P. Paetzold, W. Scheibitz, E. Scholl, *ibid.* 26 (1971) 646.
- [3] In einer Matrix isoliert und/oder in Strömungsexperimenten massenspektrometrisch nachgewiesen wurden HBO sowie FBO, ClBO und BrBO; vgl. D. C. Frost, C. Kirby, W. M. Lau, A. McDowell, N. P. C. Westwood, *J. Mol. Struct.* 100 (1983) 87, zit. Lit.
- [4] Von den iso(valenz)elektronischen Derivaten XBS wurde HBS durch Umsetzung von H_2S mit B_{∞} bei $T > 1300$ K hergestellt (R. W. Kirk, P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1967, 8) und PE-spektroskopisch charakterisiert (T. P. Fehlner, D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7175; H. W. Kroto, R. J. Suffolk, N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* 22 (1973)

495). Die Ionisierungsenergien korrelieren mit denen von FBS, ClBS und BrBS (vgl. H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 457, zit. Lit.); geringe Mengen H_3CBS lassen sich im Reaktionsgemisch von $\text{H}_3\text{CSSCH}_3 + \text{B}_{\infty}$ bei $T > 1300$ K mikrowellenspektroskopisch nachweisen.

- [5] Zusammenfassung: P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123–170, zit. Lit.; Derivate RBNH sind ebenfalls unbekannt.
- [6] Vgl. H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 960, zit. Lit., insbesondere für Derivate RBCH_2 mit $\text{R} = \text{OCH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- [7] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2260–2331; vgl. auch R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* 24 (1972) 132.
- [8] W. Enßlin, H. Bock, G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2757. Vgl. auch: H. Bock, B. Solouki: *Photoelectron Spectra of Silicon Compounds* in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, London 1988, im Druck.
- [9] Vgl. hierzu: H. Stafast, H. Bock: *Photoelectron Spectra of Cyano Compounds* in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyano Group*, Wiley, London 1983, S. 137–185, zit. Lit.
- [10] PE-Spektrometer Leybold-Heraeus-UPG-200 mit Elektronenbombardment-Kurzwegofen [1], on-line-Registrierung mit PDP 11/40, Meßdruck: 10^{-4} mbar; Auflösung: 20 meV, Intensität: 10^5 cps (Ar); Eichung: $^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$ eV sowie $^2\Sigma^+(\text{CO}) = 14.01$ eV und $^2\Pi_g(\text{CO})_2 = 13.78$ eV. Die vertikalen He(I)-Ionisierungsenergien von H_3CBO betragen (in eV): 12.54, 14.12, 14.95 (Jahn-Teller 15.7?) und > 15.7 (Abb. 1: überlappende Banden). Die Schwingungsfineinstruktur der 1. Bande zeigt Abstände von 0.19 eV = 1530 cm^{-1} .
- [11] J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 1237; W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *Comp. Phys. Rep.* 1 (1984) 59. Molekülgeometrie von H_3CBO (optimiert nach Hartree-Fock unter Annahme von C_{3v} -Symmetrie): $d_{\text{BO}} = 121.6$ pm, $d_{\text{CB}} = 153.2$ pm, $d_{\text{CH}} = 108.6$ pm, $\angle\text{HCB} = 110.8^\circ$; Basissatz (vgl. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2823; 55 (1971) 3958): C, B, O jeweils 9s/5p kontrahiert zu 3s/2p und H jeweils 4s kontrahiert zu 3s. HF-Energien [eV]: –13.88 (2e), –15.86 (7a₁), –16.72 (1e), –17.08 (6a₁), –27.53 (5a₁), –36.38 (4a₁). ADC(3)-Einteilchenenergien [eV] (in Klammern Konfiguration und Polstärke): 13.051 (2e[–], 0.899), 14.529 (7a₁[–], 0.902), 15.172 (1e[–], 0.922), 15.724 (6a₁[–], 0.892), 25.079 (5a₁[–] sowie 3(2h[–]1p)), 34.921 und 34.955 (4a₁[–] und 4(2h[–]1p)), 0.179 bzw. 0.178; Ionisierungsenergien mit Polstärken < 0.1 werden nicht aufgeführt. An den Berechnungen waren F. Tarantelli und H.-G. Weikert beteiligt.
- [12] H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613, zit. Lit.
- [13] Für $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ werden ausgehend von der Struktur in der Gasphase (bestimmt durch Elektronenbeugung) die MNDO-Eigenwerte –12.8 eV (2e), –14.1 eV (4a₁), –15.5 eV (1e) und –18.5 eV (3a₁) berechnet (vgl. Schema 1). Als Ladungsverteilung resultiert



und als Dipolmoment $\mu = 2.6$ D ($\mu_{\text{exp}} = 3.9$ D [9]).

- [14] MNDO-Geometrieoptimierung für $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ liefert $d_{\text{CB}} = 153$ pm, $d_{\text{BO}} = 118$ pm, $d_{\text{CH}} = 111$ pm, und $\angle\text{HCB} = 110^\circ$ und als Dipolmoment $\mu = 2.4$ D. Die Eigenwerte –13.6 eV (2e), –14.4 eV (4a₁), –15.6 eV (1e) und –17.7 eV (3a₁) spiegeln trotz unterschiedlicher Koopmans'-Defekte [11] das Ionisationsmuster wider (vgl. auch 4-31G-ab-initio-Resultate: G. Raabe, W. Schleker, W. Straßburger, E. Heyne, J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1027).