

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. 100* (1988); *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. Lößel, R. Goller, *J. Mol. Catal. 46* (1988) 267.
- [7] H. L. Krauss, B. Rebendorff, 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 Iminoboranen 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 wohlbekannter 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 Gesamtenergiendifferenzen^[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 Cl-B=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].

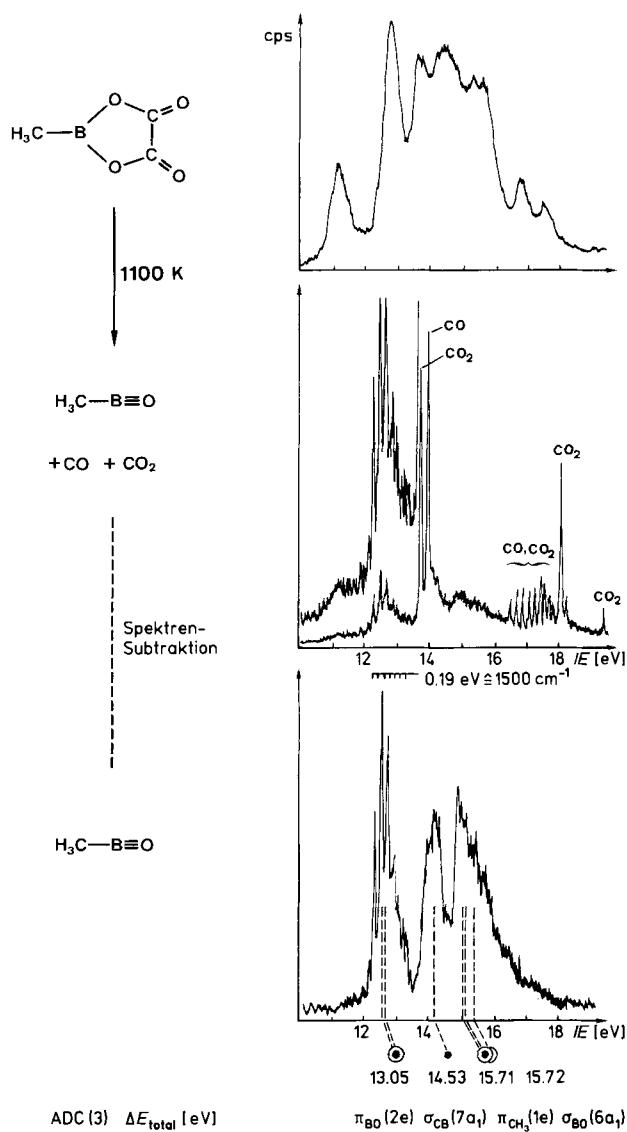


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2-Methyl-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dion bei 330 K (oben), der Produkte seiner Pyrolyse bei 1100 K (Mitte) und – nach digitaler Subtraktion der Ionisierungsmuster von CO und CO₂ – von Methylboroxid (unten) [10]. Zuordnung der sechs Radikalkation-Zustände im Meßbereich anhand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

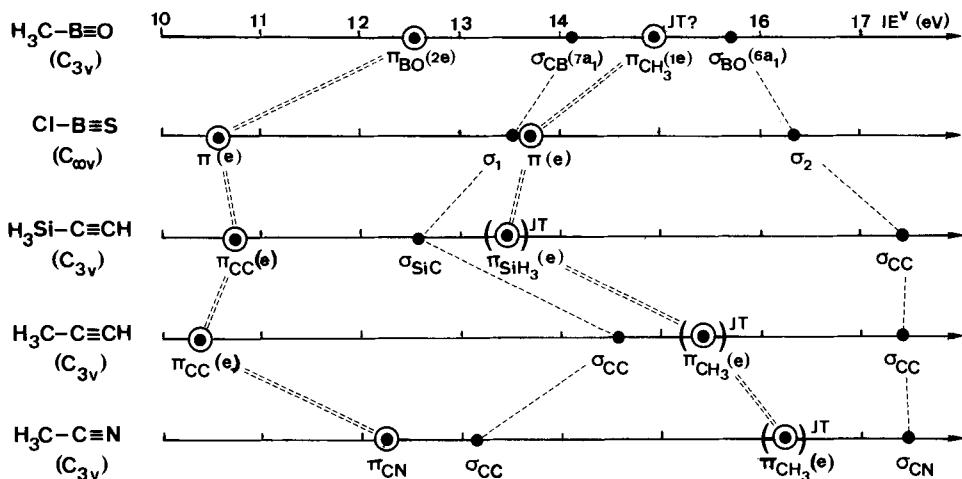
Die Sequenzen der Radikalkation-Zustände der iso(valenz)elektronischen Moleküle $\text{H}_3\text{C}-\text{B}\equiv\text{O}$ und Cl-B=S stimmen erwartungsgemäß überein und stützen so die unabhängig getroffenen Zuordnungen^[4, 11]; die niedrigeren $\pi(\text{e})$ -Ionisierungsenergien lassen sich mit den Unterschieden der effektiven Kernladungen $Z_{\text{eff}}(\text{S}) < Z_{\text{eff}}(\text{O})$ und die größeren π - und σ -Aufspaltungen 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]

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

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

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

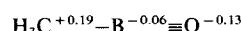
$$\beta_{\text{BO/CH}_3}^{\pi} = \sqrt{(\approx 13.4 - 12.5)(14.3 - 12.5)} \approx -1.3 \text{ eV}$$



Schema 1.

erhalten – übereinstimmend mit der geringen π -Aufspaltung $\Delta\pi(e) = 2.5$ eV (vgl. Schema 1: $H_3C-C\equiv CH$ 5 eV; $H_3Si-C\equiv CH$ 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 $\beta_{CN/CH_3}^\pi \approx -1.8$ eV^[9] um 0.5 eV größer.

Der Vergleich der Radikalkation-Zustände (Schema 1) ergibt somit: Das C_{3v} -Molekül $H_3C-B\equiv O$ enthält nach chemischem Sprachgebrauch eine „echte BO-Dreifachbindung“^[5] und gleicht bezüglich seines Ionisierungsmusters cum grano salis dem isoelektronischen $H_3C-C\equiv N$ ^[13]. Auch bezüglich der in der 1. Ionisierungsbande sichtbaren (Abb. 1) und vermutlich einer H_3C -Deformation zuzuordnenden Schwingungsfeinstruktur ($\tilde{\nu}^0 \approx 1500$ cm⁻¹; H_3C-CN : $\tilde{\nu}^0 \approx 1430$ cm⁻¹^[9]) ähneln sich die beiden Verbindungen. MNDO-Rechnungen^[14] sagen eine weitgehend ausgeglichenene Ladungsverteilung



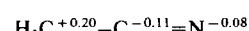
und eine negative Bildungsenthalpie $\Delta H_f \approx -90$ kcal mol⁻¹ voraus. Angesichts der experimentell nachgewiesenen thermodynamischen Stabilität von $H_3C-B\equiv O$ (Erzeugungstemperatur $T \approx 1100$ K) muß die kinetische Instabilität von Organoboroxiden^[2] somit durch die energetisch günstige 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. Groeteklas, 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, CIBO 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_m 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, CIBS und BrBS (vgl. H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* **11** (1982) 457, zit. Lit.); geringe Mengen H_3CBS lassen sich im Reaktionsgemisch von $H_3CSSCH_3 + B_m$ 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 RBC_2 mit $R = OCH_3, N(CH_3)_2$.
- [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. Endlin, 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 Elektronenbombardement-Kurzwegofen [1], on-line-Registrierung mit PDP 11/40, Meßdruck: 10^{-4} mbar; Auflösung: 20 meV, Intensität: 10^5 cps (Ar); Eichung: ${}^2P_{3/2}(Ar) = 15.76$ eV sowie ${}^2S^+(CO) = 14.01$ eV und ${}^2\Pi_g(CO) = 13.78$ 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 Schwingungsfeinstruktur 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 Nessen, 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): $d_{BO} = 121.6$ pm, $d_{CB} = 153.2$ pm, $d_{CH} = 108.6$ pm, $\angle HCB = 110.8^\circ$; 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⁻¹, 0.899), 14.529 (7a₁⁻¹, 0.902), 15.172 (1e⁻¹, 0.922), 15.724 (6a₁⁻¹, 0.892), 25.079 (5a₁⁻¹ sowie 3(2h⁻¹p)), 34.921 und 34.955 (4a₁⁻¹ und 4(2h⁻¹p), 0.179 bzw. 0.178); Ionisierungenergien 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 H_3C-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 ($\mu_{exp} = 3.9$ D [9]).

- [14] MNDO-Geometrieoptimierung für $H_3C-B\equiv O$ liefert $d_{CB} = 153$ pm, $d_{BO} = 118$ pm, $d_{CH} = 111$ pm, und $\angle HCB = 110^\circ$ 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.* **B42** (1987) 1027).