

Die Cp-Resonanzsignale bei tiefer Temperatur erstrecken sich über unerwartet große Bereiche ($\Delta\delta$ -Werte von 1: ^{13}C 22.5, ^1H 2.47; von 2: ^{13}C 23.9, ^1H 2.18; siehe Tabelle 1). Dies deutet darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse zwischen dem Metallatom und den einzelnen Kohlenstoffatomen des Cp-Rings recht unterschiedlich sind, was z. B. durch Ringkippen^[11] verursacht sein könnte. Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen zeigen jedoch eindeutig, daß noch alle Ring-C-Atome an der Komplexierung beteiligt sind. Obwohl wir die hohe Rotationsbarriere hauptsächlich sterischen Faktoren zuschreiben, läßt sich nicht ausschließen, daß auch elektronische Faktoren zur Höhe der Barriere in 1 und 2 beitragen. Deshalb untersuchen wir zur Zeit weitere mit 1 verwandte Verbindungen.

Experimentelles

Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden an einem Bruker-WM-300-NMR-Spektrometer bei 75.5 bzw. 121.4 MHz durchgeführt (δ _p bezogen auf 85proz. wäßrige Phosphorsäure). Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Bruker-AM-200- und -WH-400-Spektrometern gemessen.

1: 3.99 g (5.49 mmol) $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{RuCl}]$, 1.07 g (5.49 mmol) AgBF_4 und 0.63 mL (5.49 mmol) Styrol in 50 mL CH_2Cl_2 wurden 15 min bei 20°C gehalten. Nach Filtrieren engte man das Filtrat auf 20 mL ein und fällte durch Zugabe von 200 mL Et_2O 4.62 g (5.24 mmol; 95%) 1 als gelben Feststoff aus. ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): δ = 7.8–6.6 (m, Ph), 4.42 (s, Cp), 4.37 (m, teilweise durch Cp-Signal verdeckt, H-2(Styrol)), 3.65 (m, H-1(Z)), 2.36 (m, H-1(E)). ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

2: Zu 0.23 g (1.16 mmol) AgBF_4 und 1 mL (8.73 mmol) Styrol in 10 mL CH_2Cl_2 tropfte man eine Lösung von 1.0 g (1.16 mmol) $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{OsBr}]$ in 20 mL CH_2Cl_2 . Sofort anschließend wurde das ausgefallene AgBr durch Filtrieren abgetrennt, das Filtrat auf ca. 5 mL eingengt und mit 50 mL Et_2O versetzt. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag (2) wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 2 betrug 1.1 g (1.13 mmol; 97%). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 27°C): δ = 7.8–7.0 (m, Ph), 4.66 (s, Cp), 3.77 (m, H-2(Styrol)), $^3J(\text{H-2,H-1(Z)})$ = 10.7, $^3J(\text{H-2,H-1(E)})$ = 8.4, $J(\text{P,H})$ = 10.1 Hz), 3.21 (m, H-1(Z)), $^2J(\text{H-1(E),H-1(Z)})$ = 1.8, $J(\text{P,H})$ = 7.1, 4.5 Hz), 2.74 (m, H-1(E)), $J(\text{P,H})$ = 13.0, ca. 1 Hz). ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

3: Durch Einleiten von Ethylen wurden aus 2.05 g (2.82 mmol) $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{RuCl}]$ und 0.55 g (2.83 mmol) AgBF_4 in 150 mL CH_2Cl_2 1.94 g (2.41 mmol; 85%) 3 als gelber Feststoff erhalten; Vorgehen sonst ähnlich wie für 1 und 2 beschrieben. ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C): δ = 7.48 (o-H(Ph)), 7.33 (m, p-H(Ph)), 6.89 (m, m-H(Ph)), 4.85 (s, Cp), 3.12 (t, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tabelle 1.

Eingegangen am 26. Mai,
veränderte Fassung am 30. November 1989 [Z 3358]

- [1] B. E. Mann in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, S. 111, zit. Lit.
- [2] B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. Yavari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2027.
- [3] L. N. Mulay, A. Attalla, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 702; M. K. Makova, E. V. Leonova, Yu. S. Karimov, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) 185.
- [4] D. F. R. Gilson, G. Gomez, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 41.
- [5] Beispiele für weitere Untersuchungen: Linienformanalyse der Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$: D. E. Wemmer, D. J. Ruben, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 28; die Aktivierungsenthalpien in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{PtR}_3]$, R = Me, Et oder Ac, wurden durch Mechanische Spektroskopie auf 20.5–25.9 kJ mol⁻¹ geschätzt. A. Eisenberg, A. Shaver, T. Tsutsui, *ibid.* 102 (1980) 1416; aus Elektronenbeugungsexperimenten an Ferrocen in der Gasphase wurde eine Barriere von 3.8 kJ mol⁻¹ berechnet: A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2653; die Dynamik der Ringrotation wurde durch inkohärente quasi-elastische Neutronenstreuung (IQENS) studiert; beispielsweise A. B. Gardner, J. Howard, T. C. Waddington, R. M. Richardson, J. Tomkinson, *Chem. Phys.* 57 (1981) 453; für die Cp-Rotation in CpML_3 -Komplexen wurde eine sehr niedrige Barriere berechnet: T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7546.
- [6] E. Maverick, J. D. Dunitz, *Mol. Phys.* 62 (1987) 451; sie verwendeten die thermischen Parameter aus Röntgenstrukturanalysen (ADPs, Atomic Displacement Parameters), um die Rotationsbarriere in Cyclopentadienylkomplexen abzuschätzen, und berichten, daß diese Barriere in orthorhombischem Ferrocen wesentlich größer ist (z. B. für einen Ring 33 ± 16 kJ

mol⁻¹) als in der triklinen oder monoklinen Form, so daß sterische Wechselwirkungen bei geeigneter Packung eine hohe Rotationsbarriere verursachen können. Die Autoren danken einem der Gutachter dafür, daß er sie auf diese Beobachtung aufmerksam gemacht hat.

- [7] W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 795; W. D. Luke, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3241; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 321.
- [8] H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth, R. Benn, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1050.
- [9] D. S. Stephenson, G. Binsch: DNMR5, Program 365 Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University 1978. Es wurde eine Rotation in Schritten von $2\pi/5$ angenommen. Über weitere Untersuchungen, z. B. durch 2D- ^{13}C -NMR-Austauschspektroskopie, wird in einer späteren Publikation berichtet.
- [10] H. Lehmkuhl, T. Wildt, C. Krüger, unveröffentlicht; T. Wildt, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Essen 1987.
- [11] Für eine Diskussion der Verzerrung des Cyclopentadienylrings und der damit verbundenen Änderungen in den Bindungsbeziehungen zum Metall siehe P. J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2852; J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* 87 (1987) 307.
- [12] In Analogie zur Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{L})\text{Ru}]\text{PF}_6$ (L: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$) nach S. G. Davies, F. Scott, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) C41; siehe auch M. I. Bruce, F. S. Wong, *ibid.* 210 (1981) C5; G. Consiglio, P. Pregosin, F. Morandini, *ibid.* 308 (1986) 345; G. Consiglio, F. Morandini, *ibid.* 310 (1986) C66.

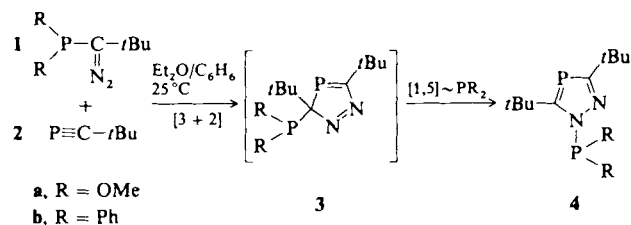
[4 + 2]-Cycloadditionen von Phosphinodiazalkanen: Synthese von 1,2,4λ⁵-Diazaphosphininen**

Von Thomas Facklam, Oliver Wagner, Heinrich Heydt und Manfred Regitz*

Professor Alfred Schmidpeter zum 60. Geburtstag gewidmet

Es gibt keine Reaktion, die aliphatische Diazoverbindungen so verbindlich charakterisiert wie die 1,3-dipolare Cycloaddition. In zahllosen Umsetzungen mit Doppel- und Dreifachbindungssystemen ist dieses Verhalten dokumentiert und zur Heterocyclensynthese herangezogen worden^[1]. Um so mehr überrascht es, daß die erst seit wenigen Jahren bekannten Phosphinodiazalkane^[2] in Abhängigkeit vom Cycloadditionspartner entweder [3 + 2]- oder aber wie hier vorgestellt [4 + 2]-Cycloadditionen eingehen.

Wir verwendeten die Phosphinodiazalkane 1a und 1b^[3], die durch elektrophile Diazalkansubstitution^[4] an Lithium-1-diazo-2,2-dimethylpropan mit dem entsprechenden Chlorphosphan leicht zugänglich sind. Ihre Umsetzung mit



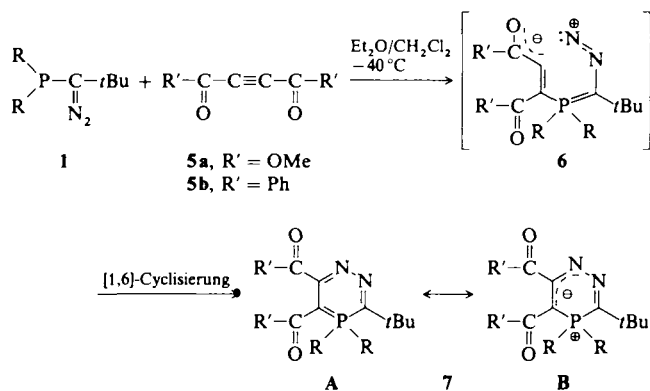
dem Phosphaalkin 2^[5], das eine elektronenreiche Dreifachbindung aufweist, verläuft noch „normal“: der regiospezifischen [3 + 2]-Cycloaddition zu den 3H-1,2,4-Diazaphospho-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. T. Facklam, Dr. O. Wagner, Dr. H. Heydt
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diazoverbindungen, 71. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 70. Mitteilung: M. Regitz, M. Böhshar, S. Arenz, H. Heydt, *Chem. Ber.* 122 (1989) 565.

len **3a, b** folgt durch spontane sigmatrope [1,5]-Verschiebung des R₂P-Restes die Bildung der Isomere **4a, b**^[6]. Da ¹J_{pp}-Kopplungen in den ³¹P-NMR-Spektren fehlen und das ¹³C-NMR-Spektrum von **4a** nur sp²-Ringkohlenstoffatome mit vergleichbar großen Phosphorkopplungen zeigt (δ = 189.2, 199.2, ¹J_{PC} = 59.1 bzw. 63.0 Hz), muß der Phosphinosubstituent an eines der Stickstoffatome gebunden sein^[7].

Ganz anders, und zwar im Sinne einer [4 + 2]-Cycloaddition, reagieren dagegen **1a, b** mit den elektronenarmen Alkinen **5a**: hier entstehen in guten Ausbeuten die bisher unbekannten 1,2,4λ⁵-Diazaphosphinine **7a–d**. Denkbar wäre eine Einleitung der Reaktion durch nucleophilen Angriff des Phosphino-P-Atoms am Alkinkohlenstoffatom (\rightarrow **6**) und ein sich anschließender [1,6]-Ringschluß zu **7**.



Insgesamt ist der Übergang **1** \rightarrow **7** durch eine Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Resonanzsignals gekennzeichnet, die bei Methoxysubstitution am Phosphor besonders auffällig ist (vgl.^[3] und Tabelle 1). In den ¹³C-NMR-Spektren von **7a–d** wird der Ylid-Charakter von C-5 durch die Hochfeld-

Tabelle 1. Charakteristische Daten der 1,2,4λ⁵-Diazaphosphinine **7a**, R = R' = OMe, **7b**, R = OMe, R' = Ph, **7c**, R = Ph, R' = OMe, und **7d**, R = R' = Ph [a].

7a: 67%, Fp = 106 °C (Zers. farblos). ¹H-NMR[b]: δ = 1.37 (s, tBu), 3.60 (s, OMe), 3.78 (d, ³J(P,H) = 12.4 Hz, P-OMe), 3.80 (s, OMe), 4.96 (s, OMe); ¹³C-NMR: δ = 29.0 [q, ¹J(C,H) = 127.3 Hz, C(CH₃)₃], 39.6 [d, ²J(P,C) = 13.3 Hz, C(CH₃)₃], 44.5 (q, ¹J(C,H) = 142.2 Hz, OCH₃), 52.0 (q, ¹J(C,H) = 148.3 Hz, OCH₃), 52.7 (dq, ²J(P,C) = 7.0, ¹J(C,H) = 147.4 Hz, P-OCH₃), 53.3 (q, ¹J(C,H) = 148.3 Hz, OCH₃), 93.1 (d, ¹J(P,C) = 131.8 Hz, C-5), 150.3 (s, C-6), 161.7 (d, ¹J(P,C) = 104.9 Hz, C-3), 162.4 (d, ¹J(P,C) = 9.7 Hz, CO), 165.1 (s, CO); ³¹P-NMR: δ = -1.5

7b: 50%, Fp = 123 °C (Zers. farblos). ¹H-NMR[b]: δ = 1.35 (s, tBu), 3.26 (d, ²J(P,H) = 11.4 Hz, P-OMe), 3.52 (s, P-OMe), 7.3–8.0 (m, Aren-H); ¹³C-NMR: δ = 29.1 [q, ¹J(C,H) = 127.5 Hz, C(CH₃)₃], 39.4 [d, ²J(P,C) = 12.4 Hz, C(CH₃)₃], 44.7 (q, ¹J(C,H) = 135.0 Hz, P-OCH₃), 52.3 (dq, ²J(P,C) = 5.5, ¹J(C,H) = 135.0 Hz, P-OCH₃), 104.0 (d, ¹J(P,C) = 127.6 Hz, C-5), 127.7–139.5 (m, Aren-C), 154.6 (s, C-6), 161.7 (d, ¹J(P,C) = 101.5 Hz, C-3), 189.2 (d, ¹J(P,C) = 7.3 Hz, CO), 192.2 (s, CO); ³¹P-NMR: δ = 0.3

7c: 57%, Fp = 204 °C (Zers. gelb). ¹H-NMR: δ = 1.07 (s, tBu), 3.45, 4.90 (jeweils s, OMe), 7.5–8.9 (m, Aren-H); ¹³C-NMR: δ = 30.0 [q, ¹J(C,H) = 126.4 Hz, C(CH₃)₃], 41.7 [d, ²J(P,C) = 18.1 Hz, C(CH₃)₃], 50.8, 52.10 (jeweils q, ¹J(C,H) = 146.8 Hz, OCH₃), 65.1 (d, ¹J(P,C) = 102.6 Hz, C-5), 123.7–133.6 (m, Aren-C), 137.1 (d, ¹J(P,C) = 31.5 Hz, C-3), 151.6 (s, C-6), 165.8 (d, ¹J(P,C) = 7.4 Hz, CO), 167.3 (d, ¹J(P,C) = 10.9 Hz, CO); ³¹P-NMR: δ = -27.4

7d: 61%, Fp = 176 °C (Zers. gelb). ¹H-NMR: δ = 1.16 (s, tBu), 7.0–8.1 (m, Aren-H); ¹³C-NMR: δ = 29.9 [q, ¹J(C,H) = 127.6 Hz, C(CH₃)₃], 41.7 [d, ²J(P,C) = 17.9 Hz, C(CH₃)₃], 74.8 (d, ¹J(P,C) = 95.6 Hz, C-5), 121.5–139.8 (m, Aren-C, C-3), 154.3 (s, C-6), 192.8, 192.9 (jeweils s, CO); ³¹P-NMR: δ = -32.0

[a] 90 MHz-¹H-, 50.32 MHz-¹³C- und 80.8 MHz-³¹P-NMR-Spektren in CDCl₃ [TMS(int.) oder 85proz. H₃PO₄ (ext.)]. [b] Es fällt auf, daß nur ein P-OMe-Rest die erwartete ³J_{PH}-Kopplung zeigt.

lage bei δ = 65.1–104.0 (¹J_{PC} = 95.6–131.8 Hz) angezeigt (**7A** \leftrightarrow **7B**)^[8]; C-3 ist eindeutig an der Verbreiterung seines Signals im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum (kleine ³J_{HC}-Kopplung) zu identifizieren. Daß der Sechsring nicht eben ist, läßt sich schon am Auftreten von zwei magnetisch verschiedenen P-Methoxygruppen für **7a** und **7b** erkennen, von denen im ¹H-NMR-Spektrum allerdings nur eine deutliche ³J_{PH}-Kopplung aufweist (siehe Tabelle 1).

Die an **7c** durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergibt für den Heterocyclen eine verzerrte Bootkonformation^[9] (Abb. 1); λ⁵-Phosphinine ohne weitere Heteroatome dagegen sind planar^[10].

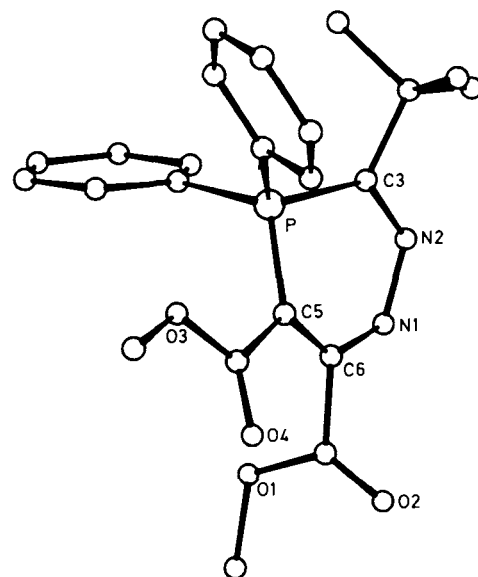


Abb. 1. Struktur von **7c** im Kristall [11]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-C3 1.811(4), P-C5 1.744(4), N1-N2 1.373(5), N1-C6 1.321(5), N2-C3 1.284(5), C5-C6 1.373(5); C3-P-C5 99.3(2), N2-N1-C6 118.9(3), N1-N2-C3 126.5(3), P-C3-N2 120.9(3), P-C5-C6 116.3(3), N1-C6-C5 129.6(4).

Die Abweichungen von der Least-Squares-Ebene für die Atome N2, C3, C5, C6 betragen -0.038, 0.040, 0.044 bzw. -0.047 Å. Die Winkel zwischen dieser Ebene und den Ebenen P-C3-C5 und N1-N2-C6 sind 22.67 bzw. 10.77°. Aus den Abständen zwischen dem Phosphoratom und den ihm benachbarten Kohlenstoffatomen [P-C3 1.811(4), P-C5 1.744(4) Å] läßt sich bereits der Ylid-Charakter von **7c** erkennen; der P-C5-Abstand entspricht ziemlich genau dem P-C-Abstand in acceptorsubstituierten λ⁵,3λ⁵-Diphosphinen^[2b]. Verkürzung der C5-C6-Bindung [1.373(5) Å] und Vergrößerung des N1-C6-Abstandes [1.321(5) Å] sind mit einer Elektronenverteilung gemäß **7B** in Einklang. Im Vergleich zu λ⁵-Phosphininen^[10] ist der Innenwinkel am Phosphoratom gestaucht, während die Innenwinkel an N2 und C6 markant aufgeweitet sind.

Arbeitsvorschrift

7a–d: Zu einer Lösung von 2.5 mmol **1a** oder **1b** in 100 mL Diethylether/Dichlormethan 1/1 gibt man unter Rühren bei -40 °C 2.5 mmol **5a** oder **5b**, läßt auftauen und dampft bei 25 °C/10⁻¹ mbar ein. Chromatographie an 40 g Kieselgel mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch liefert nach Einengen und Köhlen auf -30 °C **7b** oder **7d**; bei **7a** und **7c** entfällt die chromatographische Reinigung.

Eingegangen am 24. Oktober 1989 [Z 3604]

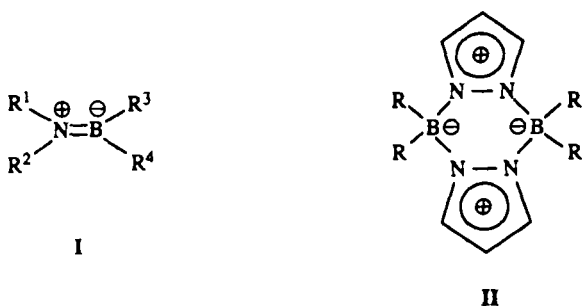
- [1] H. Heydt, M. Regitz in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 393 ff.
- [2] a) A. Baccareddo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4781; b) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.
- [3] **1a**: gelbes Öl; IR(NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2005 cm^{-1} ; 50.32 MHz- ^{13}C -NMR(CDCl_3): δ = 52.1 (d, J_{PC} = 58.7 Hz, C-N₂); 80.8 MHz- ^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = 150.6. **1b**: orangefarbenes Öl; IR(NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2020 cm^{-1} ; 50.32 MHz- ^{13}C -NMR(CDCl_3): δ = 48.5 (d, J_{PC} = 41.7 Hz, C-N₂); 80.8 MHz- ^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = -19.7.
- [4] Übersicht: M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds – Properties and Synthesis*, 1. Auflage, Academic Press, Orlando, FL, USA 1986, S. 436 ff.
- [5] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [6] Übersicht: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [7] Weitere Daten zu **4**: **4a**: 65%, farbloses Öl; 80.8 MHz- ^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = 82.4 (Phosphol-P), 115.6 (Phosphino-P). **4b**: 46%, farblose Kristalle; 80.8 MHz- ^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = 62.8 (Phosphino-P), 84.6 (Phosphol-P).
- [8] H. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 199, 213 und 530.
- [9] Dies trifft auch auf den sterisch anspruchsvoll substituierten 2,4,5,6-Tetra-tert-butyl- λ^3 -phosphinin-3-carbonsäuremethylester zu; dort ist die Bug-/Heck-Abweichung allerdings noch größer: G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 819.
- [10] U. Thewalt, *Angew. Chem.* 80 (1969) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 769; T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Commun.* 8 (1979) 309.
- [11] $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$: $P2_1/n$, a = 9.033(3), b = 26.280(8), c = 10.025(4) Å, α = 90.00°, β = 110.83°, γ = 90.00°, T = 20 °C, Z = 4, ρ_{calc} = 1.27 g cm^{-3} , μ = 1.483 cm^{-1} . Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD4; 3067 gemessene Reflexe. Anisotrope Verfeinerung mit 1804 Reflexen ($I > 3.00\sigma(I)$); R = 0.047, R_w = 0.048 für 271 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54117, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das erste monomere Diorgano(pyrazolyl)boran – ein nichtklassisches Boronium-Ion in Lösung? **

Von Mohamed Yalpani*, Roland Köster, Roland Boese* und Waldemar A. Brett

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Aminoborane **I** haben eine gewisse Tendenz zur Selbstassoziation^[1], doch sind beispielsweise Tetraorgano-Derivate meist reine Monomere^[2]. Diorgano(pyrazolyl)borane existierten dagegen bisher nur als ungewöhnlich stabile Dimere vom Typ **II**^[3,4]. Wir berichten nun über die Synthese und

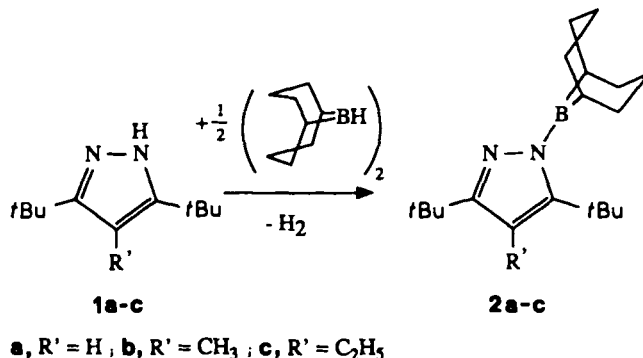


[*] Prof. Dr. M. Yalpani, Prof. Dr. R. Köster
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr
Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. W. A. Brett
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

[**] Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer für Vorschläge und wertvolle Diskussionen.

Struktur derartiger Donor/Acceptor-Verbindungen, die sogar im festen Zustand als reine Monomere vorliegen.

Läßt man die sterisch anspruchsvoll 3,5-di- und 3,4,5-triorganosubstituierten Pyrazole **1a–c** im Verhältnis 2:1 mit dem äußerst sperrigen und starren Molekül Bis(9H-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9H-9-BBN)₂ in siedendem Toluol reagieren, isoliert man nach 18–24 h die Diorgano(pyrazolyl)-borane **2a–c** nahezu quantitativ.



2a–c sind relativ niedrigschmelzende, kristalline Verbindungen, deren ^{11}B -NMR-Signallagen [**2a**: $\delta(^{11}\text{B})$ = 63.0; **2b**^[5]: $\delta(^{11}\text{B})$ = 64.2; **2c**: $\delta(^{11}\text{B})$ = 65.3] auf monomere Spezies in Lösung hinweisen. Für beide *t*Bu-Gruppen von **2a–c** beobachtet man jeweils ein einziges ^1H - und ^{13}C -NMR-Signal, außerdem treten nur drei Resonanzsignale für die α -, β - und γ -Atome des 9-BBN-Gerüsts auf^[6]. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **2a–c** bleiben beim Abkühlen auf –50 °C praktisch unverändert, was auf einen raschen Borylgruppen-Austausch zwischen den beiden N-Atomen der Pyrazolyl-Gruppen hinweist. Bei –80 °C treten im ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz) des gelösten **2a** einige Linienverbreiterungen auf, bei –100 °C werden schließlich jeweils getrennte scharfe Peaks für beide *t*Bu-Gruppen und für die C3,5-Atome des Pyrazolyl-Rests beobachtet, während die drei Signale des 9-BBN-Rests (2 α , 4 β , 2 γ) verbreitert sind. Die 9-BBN-Gruppe fluktuiert somit bei –100 °C relativ langsam, die Rotation um die B–N-Bindung bleibt dagegen verhältnismäßig rasch. Für die konformativ starren Grenzstrukturen sollten jeweils zwei getrennte Resonanzsignale der beiden α -C- und der vier β -C-Atome des 9-BBN-Rests auftreten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b** beobachtet man bei –110 °C nur zwei scharfe Signale für beide *t*Bu-Gruppen, auch die übrigen Signale sind gegenüber denen des Raumtemperaturspektrums praktisch unverändert. Dies ist entweder ein Hinweis auf den raschen Austausch des 9-BBN-Rests oder aber auf einen Zwischenzustand **4**, bei dem das Bor-Atom praktisch gleichartig an beide Stickstoff-Atome der Pyrazolyl-Gruppe gebunden ist. Denkbar ist, daß eine derartige Spezies **4**, ableitbar aus den Festkörperstrukturen von **2a** und **2c** (siehe unten), durch drastische räumliche Wechselwirkungen des 9-BBN-Gerüsts mit den benachbarten *t*Bu-Gruppen stabilisiert wird.

Die Kristallstrukturanalyse von **2c**^[7] (Abb. 1) ergibt in Übereinstimmung mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum, daß das Bor-Atom nur an ein Stickstoff-Atom des Pyrazolyl-Rests gebunden ist. Die beträchtlichen sterischen Wechselwirkungen werden in den extrem kurzen Abstände H8...H20a, H8...H21a, H15a...H16b und H17b...H19a (Abb. 1, gestrichelte Linien) deutlich. Eine Folge dieser Wechselwirkungen ist, daß der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C1–C2–C3–N1–N2 und C4–B–C4 15.6 (**2a**)^[8] bzw. 44.3° (**2c**)