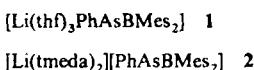


Eine Verbindung mit Bor-Arsen-Doppelbindung **

Von *Mark A. Petrie, Steven C. Shoner, H. V. Rasika Dias*
und *Philip P. Power**

Im Vergleich zu Bor-Stickstoff-Verbindungen sind Spezies mit Bindungen zwischen Bor und den schwereren Elementen der fünften Hauptgruppe wenig untersucht. Neuere Ergebnisse lassen jedoch darauf schließen, daß Bor-Phosphor-Verbindungen ebenso wie ihre Bor-Stickstoff-Analoga eine Fülle unterschiedlicher Strukturen aufweisen können^[1]. Höhere Homologe mit B-As-, B-Sb- oder B-Bi-Bindungen wurden von dieser neueren Entwicklung jedoch nicht erfaßt: gut charakterisierte Verbindungen mit derartigen Struktureinheiten sind extrem selten. Mit Ausnahme von Borarsenid (BAs)^[2] wurden bis heute nur die Strukturen von zwei Verbindungen mit B-As-Bindungen beschrieben^[3, 4]. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von **1** (Mes = Mesityl) und dem Ionenpaar **2** (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin). **1** und **2** weisen eine B-As-Doppelbindung auf. Wie temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen zeigen, beträgt die Barriere für die Rotation um diese Bindung etwa 21 kcal mol⁻¹.



Die Strukturen von **1** (Abb. 1) und **2** (Abb. 2) wurden röntgenkristallographisch bestimmt^[5]. Sie sind aus mehreren Gründen interessant. Es sind die ersten Verbindungen,

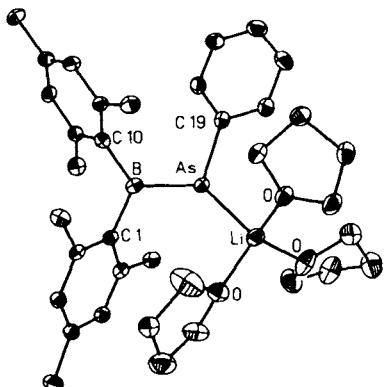
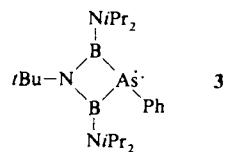


Abb. 1. Struktur von I im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Wichtige Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B-As 1.926(6), As-C19 1.957(5), As-Li 2.670(9), B-C1 1.613(7), B-C10 1.588(7), Li-O 1.939–1.945(10); B-As-C19 107.8(2), B-As-Li 122.7(2), Li-As-C19 110.9(2), C1-B-C10 120.3(4), C1-B-As 115.1(3), C10-B-As 124.6(4).

die Bindungen zwischen dreifach koordinierten, planaren Bor- und annähernd sp^2 -hybridisierten Arsenzentren enthalten. Damit sind sie wie ihre Phosphor-Analoga aufgebaut^[6]. Die B-As-Bindungslängen betragen 1.926(6) (1) und 1.936(11) Å (2), was beträchtlich kürzer ist als die für Borarsenid^[12] und die cyclische Spezies 3 publizierten B-As-Abstände (2.069 bzw. 2.063(4) Å). Sie sind jedoch länger als die

B-As-Bindungen in der Zintl-Verbindung K_3BaS_2 , in der das Bor in der linearen Anordnung $[As-B-As]^{3\ominus}$ zweifach



koordiniert ist und die Länge der B-As-Bindungen 1.868 Å beträgt^[4]. Die Differenz zwischen diesem Wert und den Werten von **1** und **2** kann hauptsächlich auf die unterschiedliche Hybridisierung (sp bzw. sp²) und die Koordinationszahl des Bors (2 bzw. 3) zurückgeführt werden. Die längeren Abstände (ca. 2.06–2.07 Å) bei Borarsenid und **3** sind mit einer Bindungsordnung von 1 in Einklang, da die Summe der Radien von B und As etwa 2.06–2.07 Å beträgt^[7].

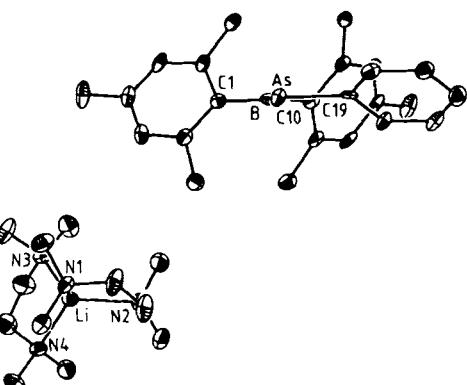


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B-As 1.936(11), As-C1 1.925(9), B-C1 1.612(16), B-C10 1.595(13), Li-N 2.085–2.146(19); B-As-C1 107.1(4), C1-B-C10 118.78, C1-B-As 114.8(6), C10-B-As 126.4(8).

Für eine B-As-Doppelbindung sprechen auch noch andere Strukturmerkmale von **1** und **2**. In beiden Verbindungen ist das leere Bor-p-Orbital parallel zum Arsen-p-Orbital, das das freie Elektronenpaar enthält, ausgerichtet (der Diederwinkel zwischen den B-C10-C1 und As-B-C19-Ebenen beträgt 1.1°), so daß eine größtmögliche Überlappung resultiert. Obwohl das Arsenzentrum in **1** nicht planar koordiniert ist (Winkelsumme am As = 341.4°), sind die *ipso*-C-Atome der Arylsubstituenten an B und As coplanar, während der Li-As-Vektor aus der Molekülebene abweicht. Der lange Li-As-Abstand und die Leichtigkeit, mit der das Li⁺-Ion unter Bildung von **2** entfernt werden kann, lassen darauf schließen, daß die Li-As-Wechselwirkung im wesentlichen ionisch ist. Ferner bleibt die B-As-Bindungslänge ebenso wie die ¹¹B-NMR-chemische Verschiebung durch die Eliminierung des Li⁺-Ions praktisch unbeeinflußt. Die Vorstellung von einer ionischen Bindung wird durch theoretische Berechnungen^[8] für die verwandte Phosphor-Spezies LiPHBH₂, in der das Li⁺-Ion ebenfalls außerhalb der [PHBH₂]²⁻-Ebene liegt, gestützt.

Einen überzeugenden Beweis für den Mehrfachbindungscharakter der B-As-Bindung liefert die dynamische $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[9] von **1** und **2** in $[\text{D}_{10}]\text{Xylol}$ zeigen bei etwa 297 K zwei getrennte Signalgruppen für die Protonen der Mesitylsubstituenten^[10]. Im Falle von **1** koaleszieren bei höheren Temperaturen die Signale der *meta*-ständigen Protonen (400 K) und der Pro-

[*] Prof. P. P. Power, M. A. Petrie, S. C. Shoner, Dr. H. V. Rasika Dias
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.

tonen der *ortho*-Methylgruppen (421 K). Durch Einsetzen dieser und der 10 K unterhalb der Koaleszenztemperatur gemessenen Werte für die Signalabstände ($\Delta v = 13.9$ Hz für *m*-H und 64 Hz für *o*-Me) in eine Näherungsformel^[11] wurde die Rotationsbarriere der B-As-Bindung in **1** zu 20.9 kcal mol⁻¹ bestimmt. Dieser unerwartet hohe Wert ist mit den bei Aminoboranen^[12] gefundenen vergleichbar. Die Rotationsbarrieren entsprechender Bor-Phosphor-Spezies wie **4**^[6] sind noch nicht genau bekannt. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen^[13] deuten jedoch darauf hin, daß die Rotationsbarriere der B-P-Bindung von **4**



mindestens 24 kcal mol⁻¹ beträgt. Die Untersuchungen an diesen und anderen Mehrfachbindungssystemen zwischen Bor und Elementen der fünften Hauptgruppe werden fortgesetzt.

Experimentelles

1 wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Zusatz von Mes₂BF^[14] (1 g, 3.72 mmol) zu einer Lösung von Li₂AsPh^[15] (0.617 g, 3.72 mmol) in THF (50 mL) hergestellt. Die rote Lösung wurde 3 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O (25 mL) gelöst; die Lösung wurde filtriert und 10 h bei ~ 20 °C gelagert. Die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle von **1** wurden durch Filtration abgetrennt. Ausbeute 59%; Fp = 111–114 °C; ¹¹B-NMR: $\delta = 74.6$.

2 wurde durch Zusatz von zwei Äquivalenten tmeda (0.185 g, 0.24 mL, 3.2 mmol) zu einer Lösung von **1** (0.99 g, 1.59 mmol) in Ether (20 mL) hergestellt. Nach fünfminütigem Rühren trat ein feinverteilter gelber Niederschlag auf, der nach Zugabe von THF (3–4 mL) in Lösung ging. Nach 10 h bei ~ 20 °C war **2** in Form orangefarbener Kristalle ausgefallen. Ausbeute: 0.37 g, 36%; Fp = 140 °C (langsame Zers.); ¹¹B-NMR: $\delta = 74.9$.

Eingegangen am 2. Mai 1990 [Z 3940]

- [1] P. P. Power, *Angew. Chem.* **102** (1990) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 449.
- [2] J. A. Perri, S. La Placa, B. Post, *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 310.
- [3] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1045.
- [4] H. G. von Schnerring, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* **102** (1990) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 65.
- [5] Kristallstrukturdaten von **1** und **2** ($T = 130$ K, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å): **1**: $a = 21.911(3)$, $b = 15.974(3)$, $c = 19.768(4)$ Å, orthorhombisch, *Pbcn*, $Z = 8$, 3817 unabhängige, beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.069$; **2**: $a = 18.398(8)$, $b = 9.276(3)$, $c = 22.868(8)$ Å, $\beta = 106.12(1)$, monoklin, *P2₁/c*, $Z = 4$, 4873 unabhängige, beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.097$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54662, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6817.
- [7] Kovalente Radien, geschätzt nach den Längen homonuclearer Bindungen: L. Sutton (Hrsg.): *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (Spec. Publ. Chem. Soc. **11** (1958); *ibid.* **18** (1965)); J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3199.
- [8] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1930.
- [9] ¹H-NMR ([D₁₀]Xylool, 27 °C): **1**: $\delta = 1.4$ (m, THF), 2.25 (s, *p*-Me), 2.57 (s, *o*-Me), 2.73 (s, *o*-Me), 3.45 (m, THF), 6.77 (s, *m*-H), 6.9 (m, Ph), 7.42 (m, Ph); **2**: $\delta = 1.86$ (s, Me₂N), 1.896 (s, CH₂N), 2.24, 2.25 (s, *p*-Me), 2.663, 2.868 (s, *o*-Me), 6.87, 6.93 (m-CH), 7.06 (m, Ph), 7.76 (d, Ph).
- [10] Denkbar wäre auch, daß die Inäquivalenz der Protonenresonanzsignale der Mesitylsubstituenten auf einer gehinderten Rotation um die B-C-Bindungen beruht. Wären die Mesitylsubstituenten in einer zur B-C10-C1-Ebene senkrechten Stellung konformativ starr und läge die As-C19-Bindung in der Spiegelebene (d.h. keine B-As- π -Wechselwirkung), würde man ebenfalls inäquivalente „*ortho*-H“- und „*meta*-H“-Resonanzsignale beobachten. Dies ist unwahrscheinlich, da a) entsprechende Untersuchungen^[1] an B-P-Systemen zeigen, daß erst bei sehr tiefen Temperaturen (~ -80 °C) die Mesitylsubstituenten als starre Gruppen vorliegen, b) die beobachtete Barriere von 21.9 kcal mol⁻¹ extrem hoch und mit einer Rotationsbarriere um eine B-C-Bindung nicht vereinbar ist, c) im ¹H-NMR-

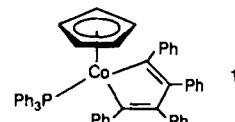
Spektrum von **2** zwei „*para*“-Signale für die Mesitylgruppen beobachtet werden und d) die Röntgenstrukturanalyse für eine π -Wechselwirkung spricht.

- [11] D. Kost, E. H. Carlson, M. Raban, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 656.
- [12] P. A. Barfield, M. F. Lappert, J. Lee, *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 2571.
- [13] D. C. Pestana, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [14] Mes₂BF wurde nach der Methode von Pelter synthetisiert. Die Synthese ist identisch mit der für (2,6-Me₂C₆H₃)₂BF beschriebenen: H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1048.
- [15] A. Tzschach, G. Pacholke, *Chem. Ber.* **97** (1964) 419.

Protonenkatalysierte Umwandlung eines Cobaltacyclopentadiens in einen η^4 -Cyclobutadien-Cobaltkomplex **

Von Lutz Brandt, Michael Green* und Adrian W. Parkins

Metallacyclopentadiene der Übergangsmetalle sind sowohl bei der Cyclotrimerisierung von Alkinen als auch bei der von Nitrilen und anderen ungesättigten Verbindungen von Bedeutung^[1]. Kinetische Untersuchungen^[2] am Cobaltkomplex **1** (Me statt Ph im Metallacyclopentadien) zeigen, daß in der Anfangsphase dieser Reaktionen das Abdissoziieren des Phosphanliganden wichtig ist. Gleicher gilt für die Reaktion von **1** mit B₂H₆^[3] und N₂CHCO₂Et^[4] unter Bildung von [Co(η^5 -C₄Ph₄BH)(η^5 -C₅H₅)] bzw. [Co(η^4 -C₄Ph₄CHCO₂Et)(η^5 -C₅H₅)], wobei ein Überschuß der Lewis-Säure zum Absangen des Phosphanliganden dient. Um einen Zugang zu koordinativ ungesättigten Cobaltacyclopentadienen zu bekommen, haben wir die Reaktion von **1** mit starken Protonensäuren untersucht, die überraschenderweise jedoch zu ungewöhnlichen Ringöffnungs- und Ringschlußreaktionen führt.



Wird **1**^[5] bei ~78 °C in CH₂Cl₂ mit einem leichten Überschuß von HSbF₆ oder CF₃CO₂H versetzt, so erfolgt rasche Protonierung. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Silicagel, CH₂Cl₂/THF, ~30 °C) ergibt die thermolabilen, grünen Salze des Kations **2** (Schema 1) in 70% Ausbeute, die aus CH₂Cl₂ durch Zugabe von Et₂O ausgefällt werden können. Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren^[6] sowie das Reaktionsverhalten legen nahe, daß stereospezifisch an einem Kohlenstoffatom des Metallacyclus von der dem η^5 -C₅H₅-Liganden abgewandten Seite protoniert wird. Die Struktur des Kations **2** in Lösung kann durch die Resonanzstrukturen **2** und **2'** wiedergegeben

[*] Prof. Dr. M. Green [*], L. Brandt, Dr. A. W. Parkins
Department of Chemistry
King's College London
Strand, GB-London WC2R 2LS (Großbritannien)

[+] Neue Adresse:
School of Chemistry
University of Bath
Claverton Down, GB-Bath BA2 7AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein „Partnerschaftsstipendium“ der Europäischen Gemeinschaft für die Zusammenarbeit zwischen dem King's College und der Universität Würzburg gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Werner für seine Unterstützung.