

## 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<sup>[1]</sup>. 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)<sup>[2]</sup> wurden bis heute nur die Strukturen von zwei Verbindungen mit B-As-Bindungen beschrieben<sup>[3, 4]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von **1** (Mes = Mesityl) und dem Ionenpaar **2** (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin). **1** und **2** weisen eine B-As-Doppelbindung auf. Wie temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zeigen, beträgt die Barriere für die Rotation um diese Bindung etwa 21 kcal mol<sup>-1</sup>.



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

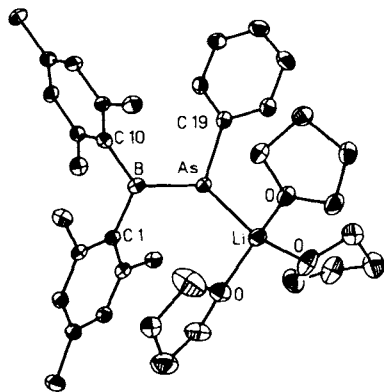
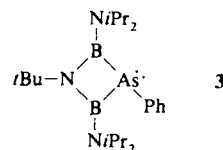


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weglassen). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-As 1.926(6), As-C19 1.957(5), As-Li 2.670(9), B-C1 1.613(7), B-C10 1.588(7), Li-O 1.939–1.945(10); B-As-C19 107.8(2), B-As-Li 122.7(2), Li-As-C19 110.9(2), C1-B-C10 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<sup>2</sup>-hybridisierten Arsenzentren enthalten. Damit sind sie wie ihre Phosphor-Analoga aufgebaut<sup>[6]</sup>. Die B-As-Bindungslängen betragen 1.926(6) (**1**) und 1.936(11) Å (**2**), was beträchtlich kürzer ist als die für Borarsenid<sup>[2]</sup> 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<sub>3</sub>BAs<sub>2</sub>, in der das Bor in der linearen Anordnung [As-B-As]<sup>3-</sup> zweifach



koordiniert ist und die Länge der B-As-Bindungen 1.868 Å beträgt<sup>[4]</sup>. Die Differenz zwischen diesem Wert und den Werten von **1** und **2** kann hauptsächlich auf die unterschiedliche Hybridisierung (sp bzw. sp<sup>2</sup>) 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<sup>[7]</sup>.

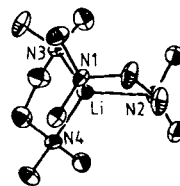
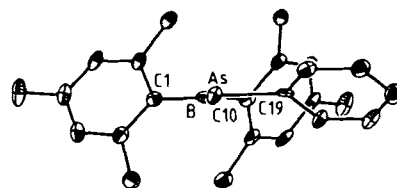


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weglassen). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-As 1.936(11), As-C19 1.925(9), B-C1 1.612(16), B-C10 1.595(13), Li-N 2.085–2.146(19); B-As-C19 107.1(4), C1-B-C10 118.7(8), C1-B-As 114.8(6), C10-B-As 126.4(8).

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<sup>+</sup>-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 <sup>11</sup>B-NMR-chemische Verschiebung durch die Eliminierung des Li<sup>+</sup>-Ions praktisch unbeeinflusst. Die Vorstellung von einer ionischen Bindung wird durch theoretische Berechnungen<sup>[8]</sup> für die verwandte Phosphor-Spezies LiPHBH<sub>2</sub>, in der das Li<sup>+</sup>-Ion ebenfalls außerhalb der [PHBH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Ebene liegt, gestützt.

Einen überzeugenden Beweis für den Mehrfachbindungscharakter der B-As-Bindung liefert die dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[9]</sup> von **1** und **2** in [D<sub>10</sub>]Xylol zeigen bei etwa 297 K zwei getrennte Signalgruppen für die Protonen der Mesitylsubstituenten<sup>[10]</sup>. 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 ( $\Delta\nu = 13.9$  Hz für *m*-H und 64 Hz für *o*-Me) in eine Näherungsformel<sup>[11]</sup> wurde die Rotationsbarriere der B-As-Bindung in **1** zu 20.9 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Dieser unerwartet hohe Wert ist mit den bei Aminoboranen<sup>[12]</sup> gefundenen vergleichbar. Die Rotationsbarrieren entsprechender Bor-Phosphor-Spezies wie **4**<sup>[6]</sup> sind noch nicht genau bekannt. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen<sup>[13]</sup> deuten jedoch darauf hin, daß die Rotationsbarriere der B-P-Bindung von **4**

[Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PhPBMe<sub>2</sub>] **4**

mindestens 24 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt. Die Untersuchungen an diesen und anderen Mehrfachbindungssystemen zwischen Bor und Elementen der fünften Hauptgruppe werden fortgesetzt.

### Experimentelles

**1** wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz durch Zusatz von Mes<sub>2</sub>BF<sup>[14]</sup> (1 g, 3.72 mmol) zu einer Lösung von Li<sub>2</sub>AsPh<sup>[15]</sup> (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 Et<sub>2</sub>O (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; <sup>1</sup>B-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.); <sup>1</sup>B-NMR:  $\delta = 74.9$ .

Eingegangen am 2. Mai 1990 [Z 3940]

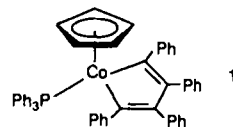
Spektrum von **2** zwei „*para*“-Signale für die Mesitylgruppen beobachtet werden und d) die Röntgenstrukturanalyse für eine  $\pi$ -Wechselwirkung spricht.

- [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] Mes<sub>2</sub>BF wurde nach der Methode von Pelter synthetisiert. Die Synthese ist identisch mit der für (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF 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 $\eta^4$ -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<sup>[1]</sup>. Kinetische Untersuchungen<sup>[2]</sup> am Cobaltkomplex **1** (Me statt Ph im Metallacyclopentadien) zeigen, daß in der Anfangsphase dieser Reaktionen das Abdissoziieren des Phosphanliganden wichtig ist. Gleiches gilt für die Reaktion von **1** mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>[3]</sup> und N<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>Et<sup>[4]</sup> unter Bildung von [Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>BH)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] bzw. [Co( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>CHCO<sub>2</sub>Et)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], wobei ein Überschuß der Lewis-Säure zum Abfangen 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 Ring-schlußreaktionen führt.



Wird **1**<sup>[5]</sup> bei -78 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem leichten Überschuß von HSBF<sub>6</sub> oder CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt, so erfolgt rasche Protonierung. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemischs (Silicagel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF, -30 °C) ergibt die thermolabilen, grünen Salze des Kations **2** (Schema 1) in 70% Ausbeute, die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O ausgefällt werden können. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren<sup>[6]</sup> sowie das Reaktionsverhalten legen nahe, daß stereospezifisch an einem Kohlenstoffatom des Metallacyclus von der dem  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden abgewandten Seite protoniert wird. Die Struktur des Kations **2** in Lösung kann durch die Resonanzstrukturen **2** und **2'** wiedergegeben

- [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 Schnering, 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 $\alpha$ -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, *P2<sub>1</sub>/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] <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>10</sub>]Xylol, 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, Me<sub>2</sub>N), 1.896 (s, CH<sub>2</sub>N), 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- $\pi$ -Wechselwirkung), würde man ebenfalls inäquivalente „*ortho*-H“- und „*meta*-H“-Resonanzsignale beobachten. Dies ist unwahrscheinlich, da a) entsprechende Untersuchungen<sup>[1]</sup> 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<sup>-1</sup> extrem hoch und mit einer Rotationsbarriere um eine B-C-Bindung nicht vereinbar ist, c) im <sup>1</sup>H-NMR-

[\*] 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.