

Eigenschaften des ersten (insbesondere die gewinkelte Geometrie) auch für den letzteren gelten.

Schließlich führten die Rotationskonstanten B_0 und C_0 von (C_2H_4 , BrCl) unter der Annahme einer unveränderten Geometrie der Komponenten^[18, 19] zu einem Wert von 2.979(1) Å für den Abstand des Mittelpunkts der C=C-Bindung zum Br-Atom in 1.

Experimentelles

Rotationsspektren von (C_2H_4 , BrCl) wurden mit Hilfe eines mit einer schnellmischenden Düse ausgerüsteten FT-Mikrowellenspektrometers [20] aufgenommen [7]. Ein Gemisch aus annähernd 2% Ethen (Argo International) in Argon wurde durch die äußere der zwei konzentrischen Röhren der Düse bei einem Druck von 3 atm mit einer Frequenz von 2 Hz gepulst und mit einem kontinuierlichen Fluss eines äquimolaren Gemisches aus Chlor und Brom (Aldrich), der aus dem Ausgang der inneren Röhre herausströmt, gemischt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Halogengemisches wurde so geregelt, daß sich in der Vakuumzelle des Spektrometers ein konstanter Druck von 1×10^{-4} Torr einstellte. Die Spektren wurden im Frequenzbereich 8–13 GHz beobachtet. Für jedes Isotopomer wurden in Verbindung mit sechs Rotationsübergängen ungefähr 75 Hyperfeinkomponenten mit einer geschätzten Genauigkeit von 2 kHz gemessen.

Eingegangen am 15. März 1994 [Z 6762]

- [1] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Aufl., G. Bell, London, 1969, Kap. XIII, S. 964–982, zit. Lit.
- [2] P. B. D. de la Mare, R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsevier, London, 1966, Kap. 6, S. 71–112, zit. Lit.
- [3] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* 1952, 56, 801–822.
- [4] I. Roberts, G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 947–948.
- [5] A. J. Downs, C. J. Adams in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, New York, 1971, Kap. 26, S. 1216.
- [6] A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* 1990, 19, 197–237.
- [7] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86, 1915–1921.
- [8] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra [Techniques of Organic Chemistry]*, Vol. 9 (Hrsg.: A. Weissberger), Interscience, New York, 1970.
- [9] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 4517–4524.
- [10] F. Herlemont, M. Lyszyk, J. Lemaire, C. Lamheau, M. de Vleeschouwer, A. Fayt, *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 94, 309–315.
- [11] A. C. Legon, P. D. Aldrich, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 625–630.
- [12] A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* 1993, 215, 554–560.
- [13] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 1477–1479.
- [14] A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 356–358.
- [15] P. D. Aldrich, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 2126–2134.
- [16] A. C. Legon, D. J. Millen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1982, 73, 71–77; *Chem. Soc. Rev.* 1987, 16, 467–498.
- [17] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2018–2025.
- [18] E. Hirota, Y. Endo, S. Saiko, K. Yoshida, I. Yamaguchi, K. Machida, *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 89, 223–231.
- [19] Der für BrCl verwendete Wert $r_0 = 2.1388$ Å wurde aus $r_0 = (\hbar/8\pi^2\mu B_0)^{1/2}$ berechnet, der B_0 -Wert stammt aus Lit. [10].
- [20] A. C. Legon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1983, 34, 275–300.

Ein stark verzerrtes und ein unverzerrtes Boriran; durch C-B-Hyperkonjugation induzierte C-Si-Hyperkonjugation**

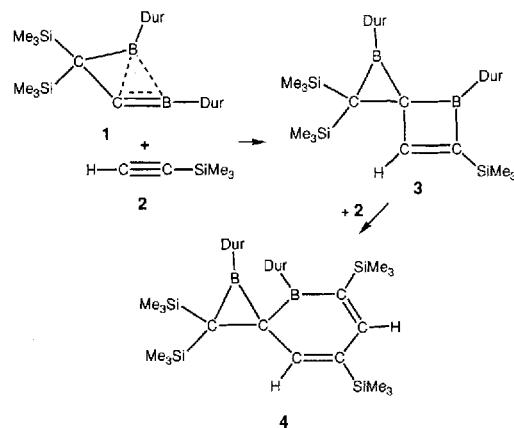
Christian Balzereit, Claudia Kybart,
Heinz-Jürgen Winkler, Werner Massa und
Armin Berndt*

Das Methylenboran 1^[1] addiert bei –30 °C Trimethylsilylacetylen 2 unter Bildung des 1,4-Diboraspido[2.3]hex-5-ens 3, dessen

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. C. Balzereit, Dipl.-Chem. C. Kybart, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Vierring bereits bei dieser Temperatur durch ein weiteres Molekül 2 zum Sechsring des 1,4-Diboraspido[2.3]hex-5-ens 4 erweitert wird (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).



Einige physikalische Daten von 3 und 4 finden sich in Tabelle 1; Abbildung 1 zeigt die Strukturen von 3 und 4 im Kristall^[2].

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von 3, 4 und 8.

3: farblose Kristalle, Schmp. 100 °C (Zers.), Ausbeute (NMR-spektroskopisch): quantitativ. – 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃, –30 °C): δ = 0.02, 0.39 (je s, je 9H, SiMe₃ am Dreiring), 0.23 (s, 9H, SiMe₃ am Vierring), 2.28, 2.35, 2.38, 2.39, 2.49, 2.77 (je s, zus. 24H, σ - und m -CH₃), 7.05, 7.44 (je s, je 1H, p -H), 8.11 (s, 1H, CH im Vierring); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃, –30 °C): δ = –1.3 (q, 3C, SiMe₃ am Vierring), 2.1, 3.0 (je q, je 3C, SiMe₃ am Dreiring), 19.3, 19.5, 19.95, 20.0, 20.5, 20.8 (je q, zus. 8C, σ - und m -CH₃), 24.7 (s, 1C, CSi₂), 53.1 (s, 1C, CB₂), 129.9 (d, 1C, p -C), 131.7 (s, 1C, i -C), 132.3, 132.5, 133.7, 134.5 (je s, je 1C, σ - und m -C), 137.5 (d, 1C, p -C), 138.4 (s, 1C, i -C), 146.0 (br s, 2C, σ -C im Dreiring), 154.3 (d, $^1J(C,H)$ = 168 Hz, 1C, CH im Vierring), 176.1 (s, 1C, =CB im Vierring); ^{11}B -NMR (96 MHz, Pentan, –10 °C): δ = 32, 69.

4: farblose Kristalle, Schmp. 143 °C (Umwandlung in 8), Ausbeute: 60 %. – 1H -NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = –0.23, –0.03, 0.21, 0.29 (je s, je 9H, SiMe₃), 1.40, 1.44, 1.79, 2.03, 2.13, 2.18, 2.26, 2.49 (je s, je 3H, σ - und m -CH₃), 6.79, 7.16 (je s, je 1H, p -H), 7.12, 7.91 (je d, $^4J(H,H)$ = 0.7 Hz, je 1H, CH im Sechsring); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃, –30 °C): δ = –0.8, 0.5, 3.8, 4.0 (je q, je 3C, SiMe₃), 17.7, 19.8, 20.0, 20.2, 20.3, 20.8, 21.5, 23.1 (je q, je 1C, σ - und m -CH₃), 42.3 (s, 1C, CSi₂), 71.7 (s, 1C, CB₂), 129.4, 136.4 (je d, je 1C, p -C), 130.9 (s, 1C, BCSi), 131.8, 132.5, 132.8, 133.0, 133.3, 134.1, 136.1, 142.2, 143.6 (je s, je 1C, σ - und m -C sowie CSi im Sechsring), 143.9, 147.2 (je s, je 1C, i -C), 152.5 (d, $^1J(C,H)$ = 148 Hz, 1C, CH im Sechsring), 161.4 (d, $^1J(C,H)$ = 152 Hz, 1C, CH im Sechsring); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 57, 69.

8: farblose Kristalle, Schmp. 134 °C, Ausbeute: quantitativ. – 1H -NMR (500 MHz, CDCl₃, –30 °C): δ = –0.34, 0.04, 0.16, 0.31 (je s, je 9H, SiMe₃), 1.68, 2.02, 2.16, 2.26, 2.28, 2.29, 2.46, 2.51 (je s, je 3H, σ - und m -CH₃), 4.01 (d, $^3J(H,H)$ = 4.6 Hz, 1H, HCSi), 6.95, 7.02 (je s, je 1H, p -H), 7.23 (d, $^3J(H,H)$ = 4.6 Hz, 1H, =CH im Sechsring); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃, –30 °C): δ = –0.9, 0.6, 1.1, 3.6 (je q, je 3C, SiMe₃), 19.8, 20.1, 20.4, 21.0, 21.1, 22.2, 25.5 (je q, zus. 8C, σ - und m -CH₃), 48.6 (s, 1C, CSi₂), 62.6 (d, $^1J(C,H)$ = 117 Hz, 1C, CHSi), 130.5, 130.9 (je d, je 1C, p -C), 132.2, 132.51, 132.54, 132.8, 133.6, 133.9, 134.2, 134.9, 135.5, 136.0 (je s, je 1C, σ - und m -C sowie =CSi), 138.5 (s, 1C, BCCSi₂), 146.0, 146.7 (je s, je 1C, i -C), 151.4 (d, $^1J(C,H)$ = 153 Hz, =CH), 198.1 (s, 1C, BCCSi); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 43, 72.

Der Vierring in 3 ist längs der kurzen^[3] (186.9 pm) B-C-Diagonale um 30° gefaltet. Dies war wegen der NMR-spektroskopisch festgestellten Abschirmung des Boratoms ($\delta(^{11}B)$ = 32) und der Entschirmung des benachbarten trikoordinierten C-Atoms ($\delta(^{13}C)$ = 176.1), die eine starke 1,3-Wechselwirkung^[4] anzeigen, zu erwarten.

HF/STO-3G- oder 6-31G*- und MP2/6-31G*-Rechnungen für das unsubstituierte 1,4-Diboraspido[2.3]hex-5-en bzw. für

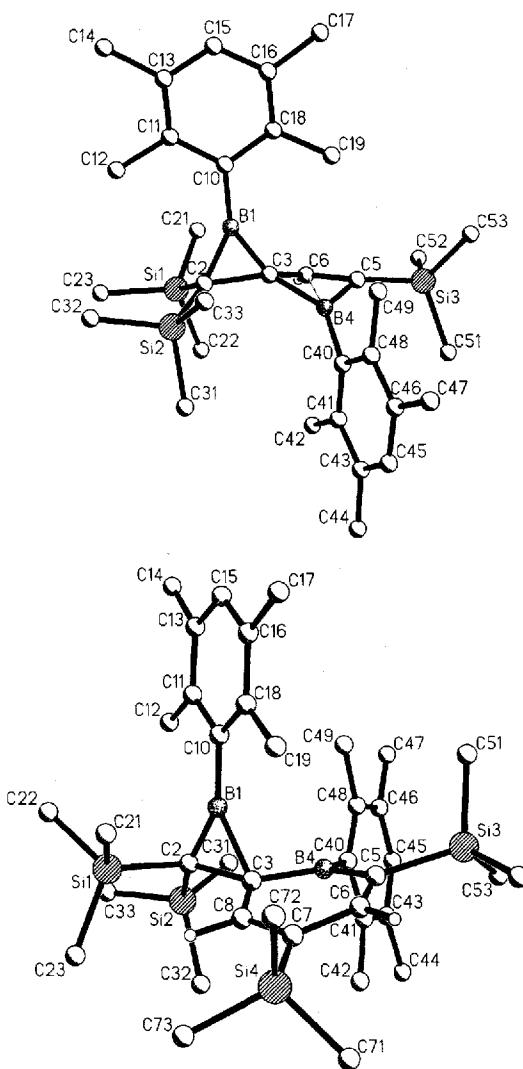
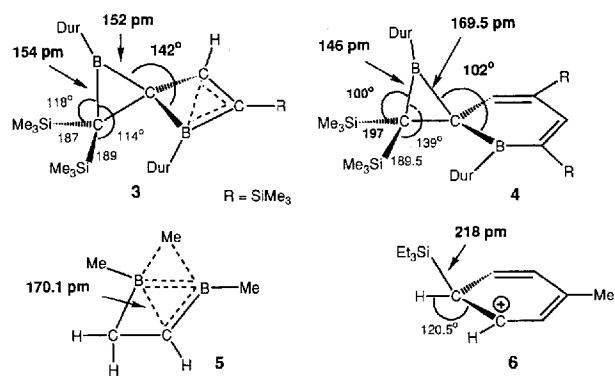


Abb. 1. Strukturen von **3** (oben) und **4** (unten) im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: **3**: B1-C2 154.4(7), C2-C3 160.7(6), B1-C3 151.9(7), C3-B4 162.0(7), B4-C5 153.4(7), C5-C6 137.7(6), C6-C3 151.1(7), C6-B4 186.9(7), B1-C10 153.9(7), C2-Si1 188.8(4), C2-Si2 187.1(5), B4-C40 157.6(7), C5-Si3 184.3(5), B1-C3-C2 59.1(3), B4-C3-C6 73.2(3), B1-C3-B4 141.7(4), C2-C3-B4 139.5(4), B1-C3-C6 126.4(4), C2-C3-C6 128.2(4), B1-C2-Si1 118.3(3), B1-C2-Si2 114.4(3). – **4**: B1-C2 146.0(10), C2-C3 163.4(10), B1-C3 169.5(11), C3-B4 157.0(12), B4-C5 155.9(11), C5-C6 132.6(10), C6-C7 145.5(11), C7-C8 138.2(10), C8-C3 144.5(10), B1-C10 152.1(11), C2-Si1 197.1(8), C2-Si2 189.5(7), B4-C40 158.4(11), C5-Si3 189.8(8), C7-Si4 184.5(8); B1-C3-C2 52.0(4), B4-C3-C8 115.4(6), B1-C3-B4 102.3(6), C2-C3-B4 126.4(6), B1-C3-C8 121.9(6), C2-C3-C8 118.0(6), B1-C2-Si1 100.1(5), B1-C2-Si2 139.5(6).

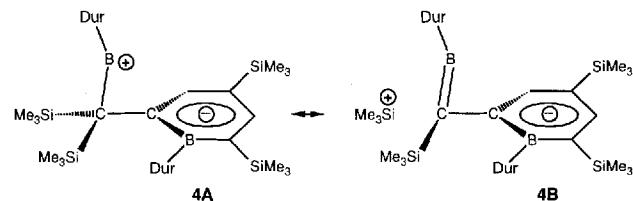
Boracyclobuten hatten Faltungswinkel von 13 bzw. 28^[5] und 33°^[6] ergeben. Die B-C-Abstände im Boriranring von **3** (151.9 und 154.4 pm) entsprechen den für 1-Methylboriran berechneten (153.0 pm^[7]). Die C2-C3- und die B1-C3-Bindungen des Dreirings sind bezüglich der B4-C3-C6-Teilebene des Vierrings gleich stark (um 29.9 bzw. 29.2°) abgewinkelt, der B1-C3-B4-Winkel (141.7°) ist ähnlich groß wie der C2-C3-B4-Winkel (139.5°).

In **4** liegt die C2-C3-Bindung dagegen nahezu in der B4-C3-C8-Teilebene des Sechsringes (Abweichung 4.7°), d.h. C3 ist von C2, B4 und C8 fast trigonal-planar umgeben. Der B1-C3-B4-Winkel unterscheidet sich mit 102.3° deutlich vom C2-C3-B4-Winkel (126.4°). Die Ebene des Boriranrings bildet mit der Teilebene B4-C3-C8 des Sechsringes einen Winkel von 72.5° und ist um 17.5° in Richtung des Boratoms B4 gekippt. In **3** beträgt der



Winkel zwischen den entsprechenden Ebenen 87.6°. Die B1-C3-Bindung in **4** ist mit 169.5 pm 17 pm länger als in **3**. Eine ähnlich lange B-C-Bindung (170.1 pm) wurde für das nichtklassische Borylboriran **5** berechnet^[8]; experimentell wurden in Boriranen B-C-Abstände von ≤ 158.0 pm bestimmt^[8].

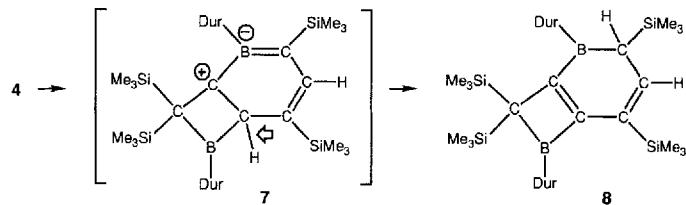
Die Verzerrungen in **4** deuten auf eine starke C-B-Hyperkonjugation der B1-C3-Bindung des Dreirings mit dem Boracyclohexa-2,4-dienring entsprechend der Grenzstruktur **4A** hin. Die



Bildung des 6π-Elektronen-Arens dürfte maßgeblich zur Stärke dieses Effekts beitragen. In **3** wird der Elektronenmangel des Boratoms neben dem Dreiring durch Bildung des 2π-Elektronen-Homoarens behoben.

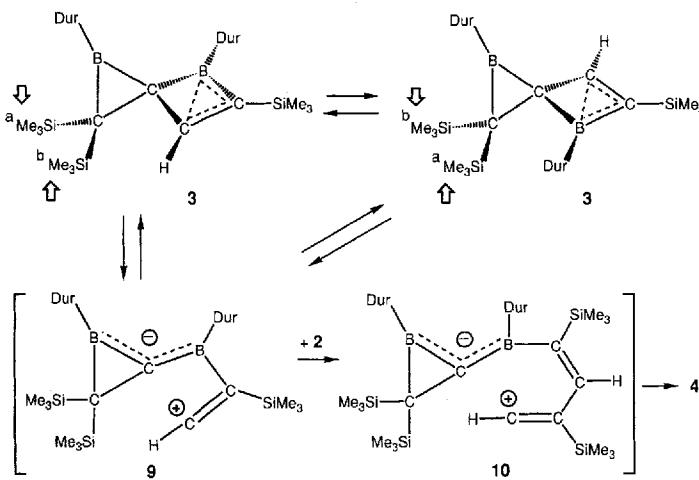
Ähnliche Verzerrungen wie in **4** wurden kürzlich für das bezüglich des Sechsringes isoelektronische Cyclohexadienyl-Kation **6** mit einer C-Si-anstelle der gespannten C-B-Bindung als σ-Donor beschrieben^[9].

Der durch die starke C-B-Hyperkonjugation in **4** erhöhte Elektronenmangel am Boratom des Dreirings (vgl. Grenzstruktur **4A**) führt zu einer starken C-Si-Hyperkonjugation mit der C2-Si1-Bindung (vgl. **4B**), wie die bemerkenswert lange C2-Si1-Bindung (197.1 pm gegenüber 189.5 pm für C2-Si2), der kleine B1-C2-Si1-Winkel (100.0° gegenüber 139.5° für B1-C2-Si2) und der sehr kleine C2-B1-Abstand (146.0 pm) zeigen. In **3** spielt die C-Si-Hyperkonjugation mit B1 als Elektronenmangelzentrum keine Rolle, wie man an der unverzerrten Struktur erkennen kann. Voraussetzung für eine nennenswerte C-Si-Hyperkonjugation in Boriranen ist offensichtlich ein erhöhter Elektronenmangel am Boratom, der in **4** durch die C-B-Hyperkonjugation (Grenzstruktur **4A**) hervorgerufen wird. Die schwache B1-C3-Bindung in **4** wird in Lösung bereits bei Raumtemperatur gebrochen: **4** wandelt sich innerhalb einiger Tage in das isomere 2,7-Diborabicyclo[4.2.0]octa-4,6-dien **8** um (Tabelle 1). Beim



Schmelzen von **4** entsteht **8** als einziges Produkt. Die Konstitution von **8** ist durch eine Kristallstrukturanalyse^[10] gesichert. Zwischenprodukt dieser Umlagerung dürfte das Zwitterion **7** sein, das als σ -Komplex einer intramolekularen elektrophilen Substitution von **4A** verstanden werden kann. Die Wanderung des Protons zum carbanionischen C-Atom neben dem Boratom im Sechsring ergibt **8**.

Für die geminalen Trimethylsilylgruppen in **3** weisen das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum nur unterhalb von -30°C zwei scharfe Signale auf, die sich bei höheren Temperaturen verbreitern und bei 30 bzw. 20°C koaleszieren. Die Barriere des Austauschs wurde zu 14 kcal mol^{-1} abgeschätzt. Als Zwischenstufe schlagen wir das Zwitter-Ion **9** vor, in dem die negative Ladung durch π - π -Delokalisierung in einem 1,3-Diborallyl-Anion und die positive des Vinyl-Kations^[11] durch C-Si- und C-B-Hyperkonjugation stabilisiert werden. Die Bildung von **4** lässt sich zwangsläufig mit der Addition von **9** an **2** und der Cyclisierung des gebildeten **10** erklären.



Arbeitsvorschriften

3: Zu 1.53 g (3.3 mmol) **1** in 20 mL Pentan werden bei -78°C 0.46 mL (3.3 mmol) **2** getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -30°C erwärmt und bei dieser Temperatur im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeeignet. **3** kristallisiert bei -30°C über Nacht. Die Kristalle werden abfiltriert (D3-Umkhertfritte) und mit wenig Pentan gewaschen.

4: Zu einer Lösung von 1.66 g (3.62 mmol) **1** in 20 mL Pentan werden bei -78°C 1.0 mL (7.24 mmol) **2** getropft. Nach Erwärmen auf -10°C und Einengen der Lösung wird **4** abfiltriert (D3-Umkhertfritte).

8: **4** wird durch fünfminütiges Erhitzen auf 143°C quantitativ in **8** umgewandelt.

Eingegangen am 17. März 1994 [Z 6771]

[1] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.

[2] Kristallstrukturanalysen: Farblose Kristalle von **3** und **4** wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei -80°C mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154.178\text{ pm}$) untersucht. – **3:** $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{Si}_4$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.5\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 895.5(2)$, $b = 2088.4(4)$, $c = 1901.2(4)$ pm, $\beta = 95.01(3)^\circ$, $V = 3542.0 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.044\text{ g cm}^{-3}$; 4954 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ (ω -Scans), davon 4446 unabhängig, 3341 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ nach Lorentz- und Polarisationskorrektur für die weiteren Rechnungen verwendet, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 13.6\text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o mit voller Matrix verfeinert. Alle H-Atome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend einbezogen. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. $R = 0.056$, $wR = 0.049$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), maximale Restelektronendichte $0.33\text{ e}\text{\AA}^{-3}$. – **4:** $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Si}_4$, Kristallabmessungen $0.6 \times 0.6 \times 0.3\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1226.0(2)$, $b = 1361.3(3)$, $c = 2545.3(5)$ pm, $\beta = 102.09(3)^\circ$, $V = 4153.8 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.047\text{ g cm}^{-3}$.

5860 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ (ω -Scans), davon 5219 unabhängig, 3760 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ nach Lorentz- und Polarisationskorrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; die Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **3** führte zu $R = 0.080$, $wR = 0.063$ und einer maximalen Restelektronendichte von $0.54\text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58199 angefordert werden.

- [3] Für ein Boracyclobuten ohne starke 1,3-Wechselwirkung wurde ein B1-C3-Abstand von 205.5 pm ermittelt: B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 449–456.
- [4] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 369–370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 369–370.
- [5] D. Cremer, J. Gauss, P. von R. Schleyer, H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 370–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 370–371.
- [6] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278–1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238–1240.
- [7] M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466–2471.
- [8] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384–1386.
- [9] P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471–1473; J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [10] Der 1,3-Abstand im Vierring von **8** beträgt $189.9(11)\text{ pm}$ und der Faltungswinkel längs dieser Diagonalen 31° . Die beiden Ringen gemeinsame formale C-C-Doppelbindung ist mit $139.2(8)\text{ pm}$ bemerkenswert lang. Vollständige Angaben der Kristallstrukturanalyse: H.-J. Winkler, C. Balzereit, W. Massa, A. Berndt, *Acta Cryst.*, eingereicht.
- [11] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546–1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479–1482.

Chlortrioxid: spektroskopische Eigenschaften, Molekülstruktur und photochemisches Verhalten**

Hinrich Grothe und Helge Willner*

Seit langem wird das symmetrische ClO_3 -Radikal als Zwischenstufe bei der Bildung von Chlorylperchlorat $\text{O}_2\text{ClOClO}_3$ aus ClO_2 und O_3 ^[1, 2] und bei der Gasphasen-Photolyse von ClO_2 ^[3] postuliert. Trotz seiner Schlüsselstellung für das Verständnis des Reaktionsverhaltens binärer Chloroxide und seiner möglichen Bedeutung für die Stratosphärenchemie^[4] konnte seine Existenz bisher nicht zweifelsfrei belegt werden. Die Bestimmung des Molekulargewichts an der Gasphase über Cl_2O_6 ^[5] und die magnetischen Eigenschaften von flüssigem Cl_2O_6 ^[6] führten zur Formulierung des Gleichgewichts $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3$, das in viele Lehrbücher der Anorganischen Chemie eingegangen ist. Wir konnten jedoch vor einigen Jahren zeigen, daß ein solches Gleichgewicht nicht vorliegt^[2]. Mangels experimenteller Befunde wurden zur Voraussage der molekulophysikalischen Eigenschaften des ClO_3 -Radikals in jüngster Zeit umfangreiche ab-initio-Rechnungen für verschiedene Isomere durchgeführt^[7, 8] und so z. B. die Struktur und das Infrarotspektrum des symmetrischen ClO_3 -Radikals berechnet^[8]. An dieser Stelle beschreiben wir den erstmaligen experimentellen Nachweis von ClO_3 durch Vakuum-

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. H. Grothe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 01VOZ08/8), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.