

Durch Deprotonierung von (1) wird zunächst das dipolare Teilchen (6) gebildet, an dessen Grundzustand die Struktur (6b) infolge der Elektronegativitätsunterschiede der beteiligten Zentren wesentlichen Anteil haben dürfte. (6) alkaliert dann unter gleichzeitigem N-C-Ringschluß das Carboxylat-Anion zu (7), das durch cyclische Fragmentierung über sieben Zentren zu (2) und (3) reagiert.

Eingegangen am 12. Mai 1967 [Z 529a]

[*] Dr. Th. Eicher, Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. H. Hansen
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

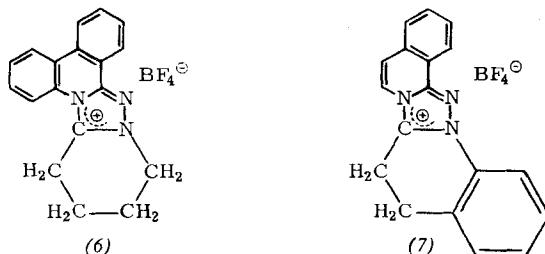
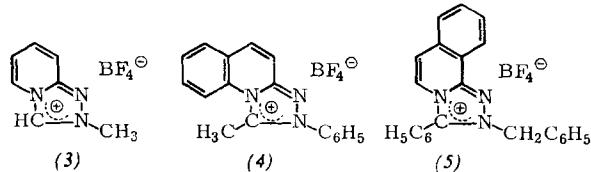
[1] I. Mitteilung über Reaktionen von Alkoxy-diazenium-Salzen.

[2] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963); Revue de Chimie (Roumaine) 7, 935 (1962).

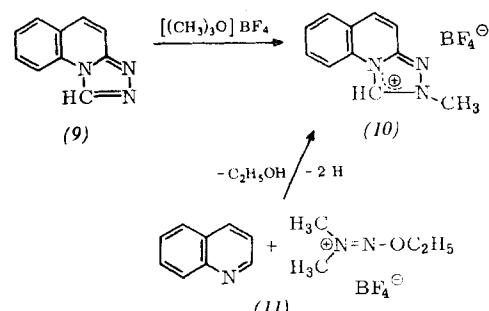
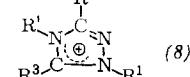
[3] Die Na-Salze werden in Acetonitril oder Wasser/Methylenchlorid (1:1 v/v) mit (1) umgesetzt. Reaktionsdauer: 1–3 Std. Temperatur: 0 °C, Molverhältnis (1):Carboxylat = 1:1 bis 1:10.

[4] Siehe dazu E. Fahr u. H. Lindt, Angew. Chem. 78, 376 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 372 (1966).

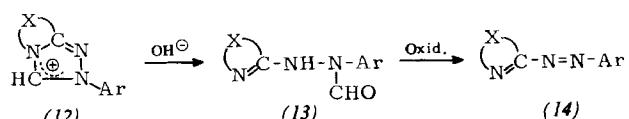
[5] Unveröffentlichte Versuche mit L. Geldern, 1962.



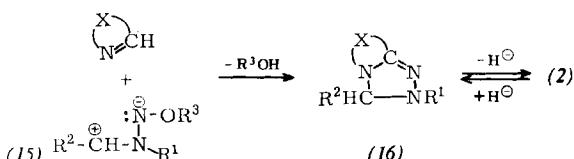
	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3)	157–158	67
(4)	275–277	30
(5)	241–242	76
(6)	289–291	32
(7)	319–320	46



(12) nachgewiesen ist. Die Reaktionsfolge Heterocyclus + (1) → (12) → (14) ist gleichzeitig ein neuer Weg zur direkten Einführung von Azoarylresten in Heterocyclen.



Die Bildung von (2) verläuft wahrscheinlich ebenfalls über den Dipol (15) [4].



Das zu erwartende Addukt (16) tritt nicht auf, da es durch (1) sofort zu (2) dehydriert wird. Dieser Schritt läßt sich im getrennten Versuch beweisen, da (16) aus (2) mit NaBH₄ darstellbar ist.^[3]

Eingegangen am 12. Mai 1967 [Z 529 b]

[*] Dr. Th. Eicher, Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. P. Nikolaus
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] II. Mitteilung über Reaktionen von Alkoxy-diazenium-Salzen. – I. Mitteilung: [4].

[2] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963).

[3] Aus der in Arbeit befindlichen Dissertation von P. Nikolaus.

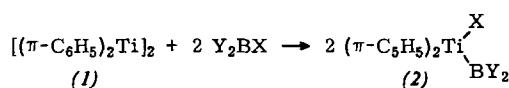
[4] Th. Eicher, S. Hünig u. H. Hansen, Angew. Chem. 79, 681 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Heft 8 (1967).

Synthese von Metall-Bor-Koordinationsverbindungen durch oxidative Addition

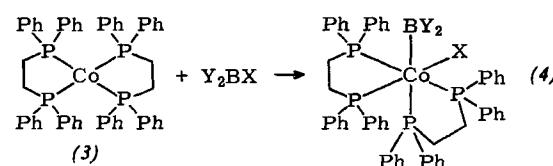
Von G. Schmid, W. Petz, W. Arloth und H. Nöth [*]

Komplexe Metallhydride oder Metallalkyle entstehen durch oxidative Addition von H₂, HX oder RX (X = Halogen) an d⁸- oder d¹⁰-Metallverbindungen niedriger Oxidationsstufe^[1,2]. HCl überführt z.B. das planare [(C₆H₅)₃P]₂Ir(CO)Cl in den oktaedrischen Iridium(III)-Komplex [(C₆H₅)₃P]₂IrH(CO)Cl₂^[1], und RX reagiert mit Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)^[3] unter Abgabe von 2 mol (C₆H₅)₃P zum Halogeno-alkyl-bis(triphenylphosphin)platin(II)^[4].

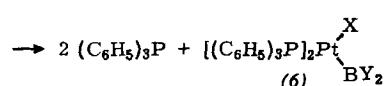
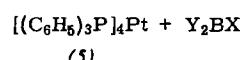
Wir fanden, daß sich die Methode der oxidativen Addition hervorragend zum Aufbau kovalenter Metall-Bor-Bindungen



eignet. Titanocen (1)^[5] setzt sich mit Borhalogeniden Y₂BX in Äther bei Raumtemperatur um. Die tiefgrüne Farbe der Lösung von (1) schlägt dabei in die rotviolette der Verbindungen (2) um. Gleichartig verhält sich das Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)kobalt(0) (3)^[6], das z.B. in Benzol von Diphenylborchlorid zum cis-Diphenylboro-chloro-bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)kobalt(II) (4a) oxidiert wird. Ebenso reagieren die Borhalogenide BCl₃, BBr₃ und BJ₃.

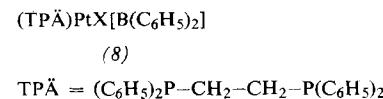
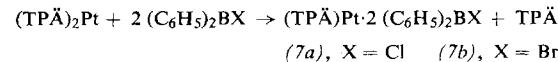


Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) (5) liefert in siedendem Cyclohexan^[7] mit Diphenylborchlorid unter Abspaltung von Triphenylphosphin kristallines Diphenylboro-chloro-bis(triphenylphosphin)platin(II) (6a).



Entscheidend für das Gelingen dieser Reaktionen ist eine genügende Lewis-Acidität des Borhalogenids. Die wenig aciden Verbindungen (C₆H₅)₂BCl, [(CH₃)₂N]₂BCl, B[N(CH₃)₂]₃ und (C₆H₅)₂B-N(C₂H₅)₂ reagieren nicht.

Überraschend ist, daß Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)platin(0)^[8] mit Diphenylborchlorid oder -bromid in siedendem Cyclohexan nach



reagiert. Die Strukturen der hellgelben Produkte (7a), Fp = 214 °C, und (7b), Fp = 210 °C (Zers.), sind noch unbekannt. Pyridin spaltet aus ihnen ein mol (C₆H₅)₂BX ab, und man erhält die cis-Diphenylboro-tetraphenyldiphosphinoäthan-platin(II)-halogenide (8). Daher fassen wir (7a) und (7b) als die Diphenylborhalogenid-Addukte von (8) auf.

	X	Y	Fp (°C)	Farbe	Ausb. (%)
(2a)	Cl	C ₆ H ₅	300 (Zers.)	schwarzviolett	80
(2b)	Br	C ₆ H ₅	300 (Zers.)	schwarzviolett	75
(2c)	Cl	Cl	300 (Zers.)	schwarzviolett	80
(4a)	Cl	C ₆ H ₅	115 [a]	rotbraun	92
(4b)	Br	Br	120	rotbraun	95
(4c)	Cl	Cl	115 (Zers.)	rotbraun	97
(6a)	Cl	C ₆ H ₅	244 (Zers.)	beige	87
(6b)	Br	C ₆ H ₅	198–200	hellgelb	88
(6c)	Br	Br	306	weiß	85
(8a)	Cl	—	208 (Zers.)	weiß	65
(8b)	Br	—	150	weiß	70

[a] Magnetisches Moment: 4,8 B.M.

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen ergeben sich aus Zusammensetzung, Molekulargewicht, Magnetismus, spektroskopischen Daten und chemischem Verhalten. Da Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) mit Si₂Cl₆ die Verbindung [(C₆H₅)₃P]₂Pt(SiCl₃)₂, Fp = 180 °C (Zers.), ergibt und mit komplexen Metallhalogeniden L_nMX_m (L = Phosphin, X = Halogen) zu [(C₆H₅)₃P]₂Pt(X)-MX_{m-1}L_n reagiert^[9], kann man erwarten, daß in den von uns untersuchten Systemen anstelle von Borhalogeniden auch andere Nichtmetallhalogenide sowie Metallhalogenid-Komplexe eingesetzt werden können und so durch oxidative Addition zahlreiche neue Metall-Element-Bindungen auf einfache Weise zugänglich werden.

Eingegangen am 22. Mai und 7. Juni 1967 [Z 525]

[*] Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. W. Petz, W. Arloth,
Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
355 Marburg, Gutenbergstr. 18

[1] L. Vaska u. J. W. Diluzio, J. Amer. chem. Soc. 83, 2784 (1961).

[2] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 86, 2796 (1964); L. Vaska u. R. E. Rhodes, ibid. 87, 4970 (1963).

[3] L. Malatesta u. C. Cariello, J. chem. Soc. (London) 1958, 2328.

[4] C. D. Cook u. G. S. Jauhal, Inorg. nucl. Chem. Letters 3, 31 (1967).

[5] G. W. Watt, L. J. Baye u. F. O. Drummond, J. Amer. chem. Soc. 88, 1138 (1966).

[6] A. Sacco u. M. Rossi, Chem. Commun. 1965, 602.

[7] Umsetzungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen liefern Produkte mit Pt-H-Bindungen.

[8] J. Chatt u. G. A. Rove, Nature 191, 1191 (1961).

[9] A. J. Layton, R. S. Nyholm, G. A. Pneumaticakis u. M. L. Tobe, Chem. and Ind. 1967, 465.