

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 NaBH<sub>4</sub> darstellbar ist.<sup>[3]</sup>

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.

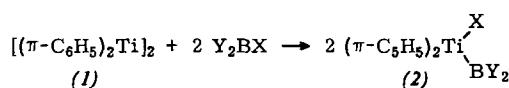
[4] Th. Eicher, S. Hünig u. H. Hansen, Angew. Chem. 79, 681 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Heft 8 (1967).

## Synthese von Metall-Bor-Koordinationsverbindungen durch oxidative Addition

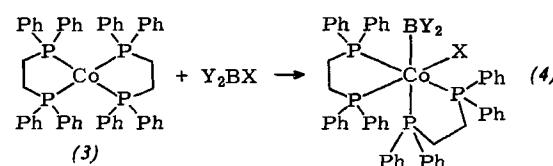
Von G. Schmid, W. Petz, W. Arloth und H. Nöth [\*]

Komplexe Metallhydride oder Metallalkyle entstehen durch oxidative Addition von H<sub>2</sub>, HX oder RX (X = Halogen) an d<sup>8</sup>- oder d<sup>10</sup>-Metallverbindungen niedriger Oxidationsstufe<sup>[1,2]</sup>. HCl überführt z.B. das planare [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Ir(CO)Cl in den oktaedrischen Iridium(III)-Komplex [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>IrH(CO)Cl<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, und RX reagiert mit Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)<sup>[3]</sup> unter Abgabe von 2 mol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P zum Halogeno-alkyl-bis(triphenylphosphin)platin(II)<sup>[4]</sup>.

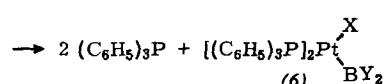
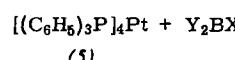
Wir fanden, daß sich die Methode der oxidativen Addition hervorragend zum Aufbau kovalenter Metall-Bor-Bindungen



eignet. Titanocen (1)<sup>[5]</sup> setzt sich mit Borhalogeniden Y<sub>2</sub>BX 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)<sup>[6]</sup>, das z.B. in Benzol von Diphenylborchlorid zum cis-Diphenylboro-chloro-bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)kobalt(II) (4a) oxidiert wird. Ebenso reagieren die Borhalogenide BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub> und BJ<sub>3</sub>.

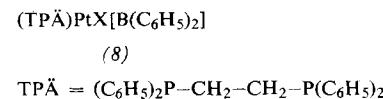
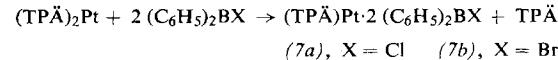


Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) (5) liefert in siedendem Cyclohexan<sup>[7]</sup> mit Diphenylborchlorid unter Abspaltung von Triphenylphosphin kristallines Diphenylboro-chloro-bis(triphenylphosphin)platin(II) (6a).



Entscheidend für das Gelingen dieser Reaktionen ist eine genügende Lewis-Acidität des Borhalogenids. Die wenig aciden Verbindungen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BCl, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>BCl, B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> reagieren nicht.

Überraschend ist, daß Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)platin(0)<sup>[8]</sup> 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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BX 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	300 (Zers.)	schwarzviolett	80
(2b)	Br	Br	300 (Zers.)	schwarzviolett	75
(2c)	Cl	Cl	300 (Zers.)	schwarzviolett	80
(4a)	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	115 [a]	rotbraun	92
(4b)	Br	Br	120	rotbraun	95
(4c)	Cl	Cl	115 (Zers.)	rotbraun	97
(6a)	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	244 (Zers.)	beige	87
(6b)	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	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 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> die Verbindung [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pt(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fp = 180 °C (Zers.), ergibt und mit komplexen Metallhalogeniden L<sub>n</sub>MX<sub>m</sub> (L = Phosphin, X = Halogen) zu [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pt(X)-MX<sub>m-1</sub>L<sub>n</sub> reagiert<sup>[9]</sup>, 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. Rose, Nature 191, 1191 (1961).

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