

rechnet. In Abbildung 1 sind durch die so erhaltenen drei verschiedenen Dichten (*stat* = statische, *dyn* = dynamische und *exp* = experimentelle Dichte) drei Schnitte (*A* in der Ebene des Vierrings, *B* senkrecht dazu mitten durch die Doppelbindungen und *C* analog, jedoch in der Mitte der Einfachbindungen) gelegt.

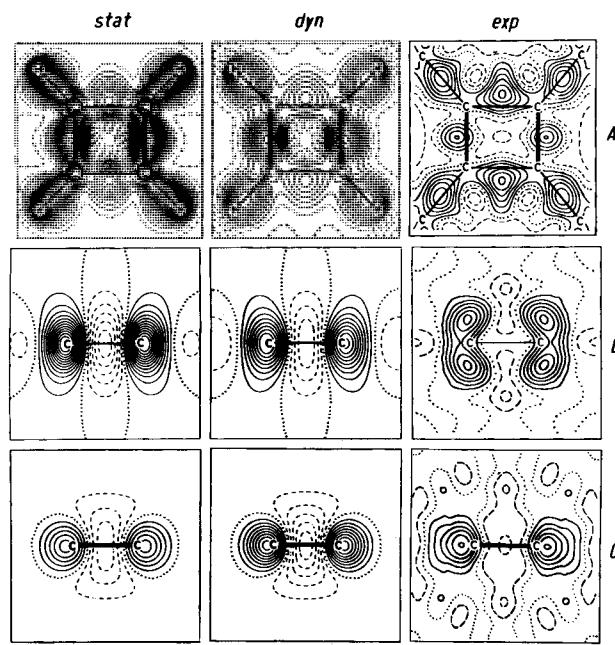


Abb. 1. Berechnete statische (*stat*), dynamische (*dyn*) und gemessene (*exp*) Differenzelektronendichten im Vierring des Cyclobutadiensystems in drei Ebenen: *A*, Schnitt innerhalb der Vierringebene, *B*, Schnitt senkrecht zur Vierringebene durch die Mittelpunkte der Doppelbindungen und *C*, Schnitt senkrecht zur Vierringebene durch die Mittelpunkte der Einfachbindungen. In allen Fällen beträgt der Höhenlinienabstand 0.04 e/Å³. Die Nulllinie ist punktiert, die positiven (negativen) Anteile sind ausgezogen (gestrichelt) gezeichnet. Die berechneten Dichten wurden an Cyclobutadien und die gemessenen an (1) gewonnen. In den *B*-Schnitten blickt man parallel zu den C=C-Bindungen in Richtung auf eine C=C-Bindung und in den *C*-Schnitten vice versa.

Wie die Darstellungen zeigen, sind erwartungsgemäß die Dichtemaxima (und -minima) der dynamischen Dichten erheblich (für die C=C-Bindung um etwa 70 % und für die C—C-Bindung um etwa 60 %) gegenüber den Maxima der statischen Dichten reduziert, so daß die berechneten dynamischen und experimentellen Dichten jetzt grundsätzlich übereinstimmen. Was besonders bemerkenswert ist, Theorie und Experiment ergeben Dichtemaxima in den Vierringbindungen, die deutlich außerhalb der Verbindungslinien der C-Atome liegen. Demnach sind für den Vierring von (1) sowie auch für Cyclobutadien gebogene Bindungen anzunehmen, wie sie für Dreiringe^[8] bekannt sind und kürzlich auch für ein Cyclobutan^[9] gefunden wurden. Die Dichtemaxima der exocyclischen C=C-Bindungen von (1) und C—H-Bindungen des Cyclobutadiens liegen hingegen im Zentrum der Bindungssachsen. Die Schnitte senkrecht zu den Bindungen zeigen deutlich die Elongation der Elektronenverteilung in den π-Bindungen, während die Dichteverteilung der σ-Bindungen rotationssymmetrisch ist. Für genaue quantitative Schlüssefolgerungen sind noch Tiefstemperaturmessungen und Basissatzerweiterungen in den Rechnungen erforderlich^[10].

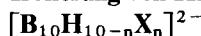
Eingegangen am 3. Dezember,
in gekürzter Fassung am 20. Dezember 1976 [Z 636]

[1] a) G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Krebs, Angew. Chem. 86, 597 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 544 (1974); G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier, A. Alzérreca,

ibid. 87, 194 (1975) bzw. 14, 172 (1975); b) H. Ingartinger, H. Rodewald, ibid. 86, 783 (1974) bzw. 13, 740 (1974); c) H. Kimling, A. Krebs, ibid. 84, 952 (1972) bzw. 11, 932 (1972).

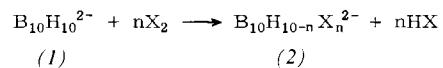
- [2] Die Differenzelektronendichte eines Moleküls ist definiert als Differenz zwischen der gesamten molekularen Elektronendichte und den überlagernden atomaren Dichten der Atome, die das betrachtete Molekül aufbauen.
- [3] Die experimentellen Differenzdichten wurden gemittelt über beide unabhängigen Moleküle (Raumgruppe P \bar{I} ; Z=2; Molekülsymmetrie C_i (\bar{I})) und über chemisch äquivalente Bereiche nach D_{2h}-Symmetrie.
- [4] H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. 47, 1201 (1967).
- [5] Die gesamte Elektronendichte wurde mit dem SCF-Teil des POLYATOM-Programmsystems (erhältlich vom Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Nr. 199) berechnet. Die atomaren Dichten wurden mit dem RHF-Programmteil bei gleicher Basis [4] bestimmt.
- [6] H.-L. Hase, H. Reitz, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 39, 157 (1976).
- [7] Für die quantenchemischen Berechnungen wurde die mit dem CNDO/S-Vorfahren optimierte Geometrie (Bindungslängen: C=C 1.349, C—C 1.515, C—H 1.083 Å) des unsubstituierten Cyclobutadiens verwendet (G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse). Zur Ermittlung der dynamischen Dichte wurde eine kubische Pseudoelementarzelle mit den Dimensionen a=b=c=4 Å konstruiert, in die gerade ein Molekül Cyclobutadien paßt. Für die Kohlenstoffatome werden die an (1) gemessenen Temperaturfaktoren eingesetzt, und zusätzlich wird angenommen, daß die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome des Cyclobutadiens gleich groß sind wie die experimentell zugänglichen Temperaturfaktoren der entsprechenden Kohlenstoffatome in (1).
- [8] C. J. Fritch Jr., Acta Crystallogr. 20, 27 (1966); A. Hartmann, F. L. Hirshfeld, ibid. 20, 80 (1966); D. A. Matthews, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 93, 5954 (1971); T. Ito, T. Sakurai, Acta Crystallogr. B 29, 1594 (1974).
- [9] M. Harel, F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr. B 31, 162 (1975).
- [10] Die experimentellen Ergebnisse von Abb. 1 wurden aus einer konventionell verfeinerten Strukturanalyse bei Raumtemperatur abgeleitet. Die dadurch möglichen Fehler in den atomaren Parametern (Orts- und Temperaturfaktoren) und dem Maßstabsfaktor können zu Verfälschungen der abgeleiteten experimentellen Differenzelektronendichten führen. Eine theoretische Abschätzung der Verfälschungen durch konventionelle Temperaturfaktoren an Tetracyanethylen (TCNE) hat ergeben, daß sie in diesem System nicht 0.1 e/Å³ übersteigen. Ein genauer Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Differenzelektronendichten an TCNE und kleineren Modellsystemen hat überdies gezeigt, daß die in „Doppel-ξ“-Qualität berechneten Differenzdichten um nicht mehr als 0.15 bis 0.2 e/Å³ verfälscht erhalten werden (H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse). Diese Experimente lassen darauf schließen, daß die experimentellen und berechneten Ergebnisse bereits weitgehend richtig sind.

Isolierung von Halogenohydroboraten des Typs



Von Klaus-Georg Böhrens und Wilhelm Preetz^[*]

Die elektrophile Substitution der Hydrodecaborat-Ionen (1) mit Chlor, Brom oder Iod führt in wäßriger oder alkoholischer Lösung zu den entsprechenden Halogenohydroboraten (2)^[1].



X = Cl, Br, I; n = 1-9, 10

Bisher sind aus den drei homologen Reihen (2) nur die Endglieder (n=10) gesichert, während bei den wenigen isolierten Zwischenprodukten – z. B. B₁₀H₂Cl₈²⁻, B₁₀H₃Br₇²⁻ und B₁₀H₈I₂²⁻^[1] – nicht ausgeschlossen wurde, daß es sich um Gemische mehrerer der sehr ähnlichen Spezies handelt.

Durch elektrophoretische Trennungen^[2] gelang uns jetzt der Nachweis aller Substitutionsstufen der Halogenohydroborate (2), von denen die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen in reiner Form isoliert wurden. Die Charakterisierung erfolgte an den schwerlöslichen Tetramethylammonium-Salzen durch Elementaranalyse und Messung der Schwingungsspektren.

[*] Prof. Dr. W. Preetz, Dr. K.-G. Böhrens
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen [cm^{-1}] der isolierten Halogenohydroborate.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}$	2535 Sch, 2515 Sch, 2495 sst, 1125 Sch, 1105 st, 1010 s, 880 s, 820 s, 800 s
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$	2520 sst, 1180 ss, 1070 m, 1020 m, 870 m, 835 m, 805 st, 725 m
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$	2540 Sch, 2505 sst, 1175 s, 1075 m, 1030 m, 885 m, 830 st, 820 st, 735 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$	2530 sst, 2510 sst, 2485 Sch, 1100 st, 1075 Sch, 1035 st, 895 m, 875 m, 845 st, 755 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_5$	2560 Sch, 2540 sst, 1140 Sch, 1095 st, 1035 st, 860 st, br, 780 Sch, 760 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6$	2555 st, 1150 Sch, 1095 st, 1040 st, 875 st, br, 780 m, 760 Sch
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Br}$	2515 Sch, 2505 sst, 2465 sst, 1125 Sch, 1105 m, 1010 s, 880 s, 840 Sch, 820 m, 790 m
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2$	2520 Sch, 2495 sst, 1175 ss, 1100 st, 1075 m, 1035 s, 875 s, 850 Sch, 830 m, 790 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3$	2520 Sch, 2510 Sch, 2495 sst, 1100 st, 1070 m, 1020 m, 870 m, 850 m, 830 Sch, 800 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$	2525 st, 1120 s, br, 1070 m, 1020 m, 870 s, 820 m, 810 m, 795 m
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_5\text{Br}_5$	2525 st, 1130 Sch, 1110 m, 1070 s, 1010 m, 870 Sch, 825 st, 810 Sch, 805 Sch
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_4\text{Br}_6$	2530 st, 1150 Sch, 1110 m, 1005 m, 870 s, 810 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}$	2510 st, 2485 sst, 2475 Sch, 1100 s, 1010 m, 840 s, 810 m, 785 m, 770 m, 720 m
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{I}_2$	2510 Sch, 2490 sst, 2470 Sch, 1175 s, 1100 st, 1070 m, 875 m, 830 s, 780 st, 765 Sch
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{I}_3$	2545 Sch, 2530 st, 2495 st, 1030 m, br, 1100 st, 860 m, 802 st, 770 st
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{I}_4$	2540 st, 2516 st, 1120 Sch, 1115 m, 1020 s, 860 m, 840 Sch, 805 m, 790 m, 725 m

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ab. Sie ist für die ersten Stufen der Umsetzung sehr groß und verringert sich mit steigendem Halogenierungsgrad. Die Lösungen enthalten stets 3 bis 5 aufeinander folgende Komponenten, von denen die mittleren in der höchsten Konzentration vorliegen. Mit wachsender Halogenierungszeit verschiebt sich das Maximum systematisch zu größeren n-Werten. Die Ionenbeweglichkeiten nehmen mit steigendem Halogenierungsgrad ab, wobei die Beweglichkeitsdifferenzen zwischen benachbarten Gliedern immer kleiner werden, so daß die Ionen mit $n > 6$ nicht mehr vollständig trennbar sind. Das Pherogramm eines Gemisches mit allen radioaktiv markierten Chlorohydroboraten und die dazugehörige Aktivitätsverteilungskurve zeigt Abbildung 1.

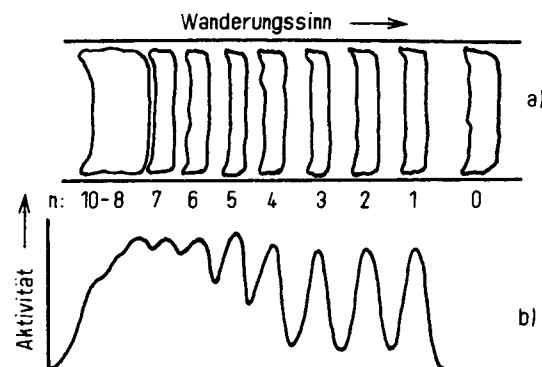


Abb. 1. a) Pherogramm und b) Aktivitätsverteilung der mit ^{36}Cl markierten Verbindungen $\text{Bi}_{10}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n^-$.

In den Schwingungsspektren sind in den Bereichen von $2470\text{--}2560\text{ cm}^{-1}$ die BH-Valenz-, von $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ die Gerüst- und von $700\text{--}895\text{ cm}^{-1}$ die BX-Valenzschwingungen eindeutig zu erkennen. Insbesondere bei den stärker halogenierten Spezies findet man charakteristische Aufspaltungsmuster, die vor allem bei den an gesättigten Acetonitrillösungen

gemessenen Raman-Spektren deutlich hervortreten. Vermutlich liegen jeweils mehrere geometrische Isomere vor. Die Intensität der BH-Valenzschwingungen nimmt mit zunehmender Halogenierung stetig ab, während sich der Schwerpunkt der Banden zu höheren Frequenzen verschiebt. Parallel zu der sich darin anzeigenenden Zunahme der Festigkeit der BH-Bindung steigt die Stabilität der Produkte an.

Arbeitsvorschrift:

Durch eisgekühlte Lösungen von 1.5 g (0.01 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ in 50 ml Wasser leitet man einen mit sehr wenig Cl_2 oder Br_2 beladenen N_2 -Strom (zur Darstellung der Spezies mit $n < 3$ nur wenige Minuten, für höher halogenierte Verbindungen bis zu einer Stunde). Zur Iodierung wird die wäßrige Lösung mit einigen ml CCl_4 , in dem I_2 gelöst ist, bis zum Verschwinden der Iodfarbe geschüttelt, ggf. mehrmals. Nach dem Abfiltrieren harziger Nebenprodukte fällt man aus den wäßrigen Lösungen die Gemische (2) als Tetramethylammonium-Salze aus und kristallisiert sie aus Acetonitril/Wasser um. Mit einem Kationenaustauscher werden die besser löslichen NH_4^+ - oder Na^+ -Salze hergestellt, die der Hochspannungselektrophorese unterworfen werden. Die getrennten farblosen Halogenohydroborate ergeben beim Beprühen der Pherogramme mit einer verdünnten Acridinhydrochloridlösung gelbe Zonen, die ausgeschnitten, gesammelt und mit 0.01 M NaOH eluiert werden. Nach dem Einengen lassen sich die Ionen (2) mit Tetramethylammoniumchlorid aussäubern. Beim Umkristallisieren aus Wasser/Alkohol (für $n = 1$ fast reiner Alkohol, für $n = 6$ fast reines Wasser) erhält man die farblosen, feinkristallinen Salze $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{X}_n$ in Ausbeuten zwischen 20 und 60 mg.

Eingegangen am 3. Dezember,
ergänzt am 21. Dezember 1976 [Z 637]

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$: 12008-61-6 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}$: 61617-71-8 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$: 51668-03-2 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$: 57594-30-6 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$: 61617-72-9 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_5$: 52655-96-6 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6$: 51745-61-0 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_3\text{Br}$: 61617-73-0 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2$: 61617-74-1 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3$: 61617-75-2 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$: 61617-76-3 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_5\text{Br}_5$: 61617-77-4 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_4\text{Br}_6$: 61617-78-5 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_3\text{I}$: 61491-42-7 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{I}_2$: 61617-79-6 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_7\text{I}_3$: 61617-80-9 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_6\text{I}_4$: 61617-81-0.

- [1] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 3, 159 (1964).
[2] W. Preetz, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 375 (1969); K.-G. Bührens, W. Preetz, J. Chromatogr., im Druck.

Durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Reaktion von Olefinen mit Silan und Kohlenmonoxid^[1]

Von Yoshio Seki, Akihiko Hidaka, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Die Hydrosilylierung, d. h. die katalysierte Addition von $\text{R}_3\text{Si}-\text{H}$ an Olefine, gleicht formal der katalysierten Hydrierung. Bei der Hydroformylierung werden Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Olefine addiert [Reaktion (a)]. Die Addition von einem Silan und Kohlenmonoxid an Olefine war – von einer sehr komplex verlaufenden Umsetzung^[2] abgesehen – bisher unbekannt.

Wir haben Olefine (Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten) in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Diethyl(me-

[*] Y. Seki, A. Hidaka, Prof. Dr. S. Murai [+], Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.