

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 m, 785 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 Chlrohdroboraten und die dazugehörige Aktivitätsverteilungskurve zeigt Abbildung 1.

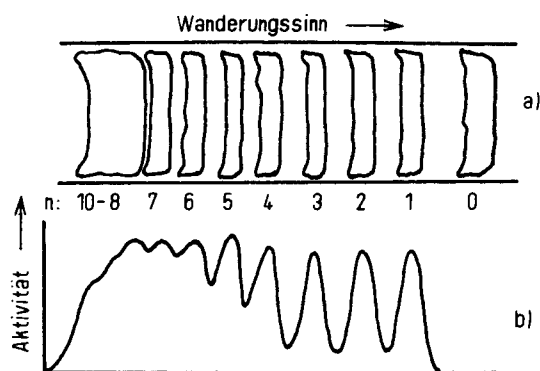


Abb. 1. a) Pherogramm und b) Aktivitätsverteilung der mit ^{36}Cl markierten Verbindungen $\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n^{2-}$.

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 anzeigenden 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 Besprühen 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 ausfällen. 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 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Br}$: 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 / $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}$: 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. Muettteries, *Inorg. Chem.* 3, 159 (1964).
[2] W. Preetz, *Fortschr. Chem. Forsch.* 11, 375 (1969); K.-G. Böhrens, 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 $\text{R}_3\text{Si-H}$ 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.

thyl)silan (1) und Kohlenmonoxid umgesetzt und dabei statt der in Analogie zur Hydroformylierung erwarteten Produkte vom Typ (2) die Enol-silyl-ether (3) erhalten. Die Ausbeuten betrugen: (3a) 48 %, (3b) 71 %, (3c) 74 %, (3d) 69 %. Isomere Produkte bildeten sich nicht.

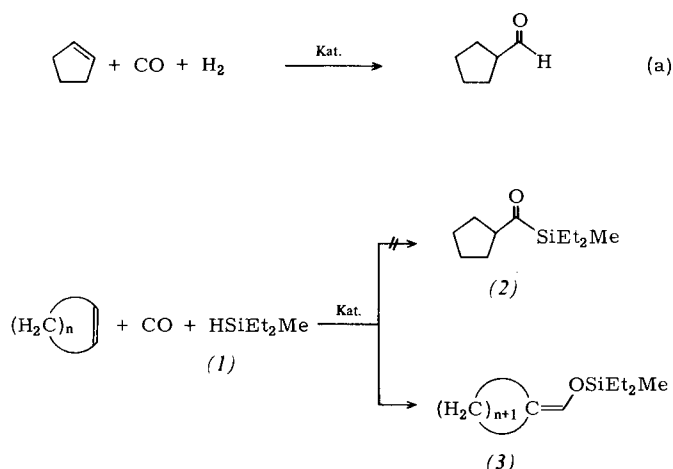


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (3a) bis (3d).

	n	Kp [°C/Torr]	IR [a] (C=C) ν [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] (s, HC=C) δ [ppm]
(3a)	3	98–100/15	1685	6.04
(3b)	4	130–138/28	1680	5.88
(3c)	5	155–165/50	1660	5.92
(3d)	6	126–135/25	1660	5.94

[a] Ohne Lösungsmittel.

[b] In CCl₄.

Man kennt zahlreiche synthetische Reaktionen, die von Enol-silyl-ethern ausgehen und bei denen diese Substanzen aus Carbonyl-Verbindungen hergestellt werden^[3]. Die hier beschriebene Umsetzung macht Enol-silyl-ether aus Olefinen zugänglich. Ihr Anwendungsbereich wird gegenwärtig untersucht.

Die Reaktion verläuft offenbar nicht über Aldehyde oder Acylsilane als Zwischenstufen, denn die Umsetzung dieser Verbindungen mit (1) führt nicht zu Enol-silyl-ethern.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3b): Man löst 2.52 g (30 mmol) Cyclohexen, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan und 0.068 g (0.2 mmol) Co₂(CO)₈ in 20 ml Benzol, bringt die Lösung in einen 100-ml-Edelstahl-Autoklaven, spült mit N₂ (80 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²), füllt den Autoklaven mit CO (80 kp/cm²) und erhitzt 20 h unter Rühren auf 140°C. Destillation des abgekühlten Reaktionsgemisches ergibt reines (3b).

Eingegangen am 28. Dezember 1976 [Z 639]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 760-32-7 / (3a): 61490-90-2 / (3b): 61490-91-3 /
(3c): 61490-92-4 / (3d): 61490-93-5 / Cyclopenten: 142-29-0 /
Cyclohexen: 110-83-8 / Cyclohepten: 628-92-2 / Cycloocten: 931-88-4 /
Co₂(CO)₈: 10210-68-1 / Kohlenmonoxid: 630-08-0.

[1] Katalysierte Reaktionen von Silanen in Gegenwart von Kohlenmonoxid, 1. Mitteilung. – Auszugsweise vorgetragen beim 24th Symposium on Organometallic Chemistry of The Chemical Society of Japan, Kyoto, 13. bis 15. Oktober 1976 (Abstr. 116B). – Wir danken der Shin-Etsu Industry Co., Ltd. für Organosilane.

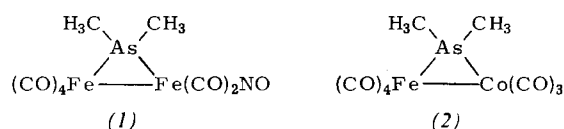
[2] A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc. 89, 1640 (1967); Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968), berichten über die Reaktion von Ethylen, 1-Penten und Cyclohexen mit Et₃Si-H und CO in Gegenwart von Co₂(CO)₈. Die Ergebnisse waren unübersichtlich, Produkte wurden kaum charakterisiert, und nur bei der Umsetzung mit Ethylen ließ sich zeigen, daß sich ungesättigte Alkoxysilane der Zusammensetzung C₃H₅OSiEt₃ gebildet hatten.

[3] J. K. Rasmussen, Synthesis, im Druck.

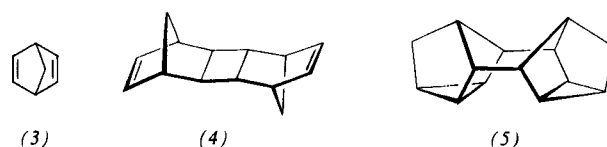
Katalytische Aktivität durch Öffnung von Metall-Metall-Bindungen^[**]

Von Hans-Joachim Langenbach, Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Die Metall-Metall-Bindungen der Komplexe (1) und (2) sind so reaktiv, daß sie durch Phosphane bei Raumtemperatur rasch geöffnet werden^[1]. Die Verbindungen (1) und (2) lassen sich daher als Komplexe mit latenten freien Koordinationsstellen auffassen, deren Nutzbarkeit für katalytische Reaktionen sich anbietet.



Mit der durch (1) und (2) katalysierten Dimerisierung des Norbornadiens (3) beschreiben wir hier eine solche Reaktion sowie die erstmalige Charakterisierung einer katalytisch aktiven Zwischenstufe, die durch Öffnung einer Metall-Metall-Bindung eines Mehrkernkomplexes entsteht. Norbornadien (3) wird in Benzol bei 60°C durch (1) ausschließlich zum *exo-trans-exo*-Dimer (4) umgesetzt, während mit (2) bei 80°C ein 1:1-Gemisch aus (4) und dem Dimer (5) entsteht. Unter milderen Bedingungen (CH₂Cl₂, Raumtemperatur) und Verwendung äquimolarer Mengen von Katalysator und BF₃-Etherat bewirken (1) und (2) die sehr schnelle und ausschließliche Bildung von (5). Die Verbindungen (1) und (2) zeichnen sich vor anderen Katalysatoren^[2] zur Dimerisierung von Norbornadien durch die starke Beschleunigung der Reaktion aus. Außerdem liefern andere Katalysatoren im Gegensatz zu (1) das Dimer (4) stets im Gemisch mit anderen Dimeren^[3].



Aus der Umsetzung von Norbornadien mit (2) in Benzol bei 55°C ließ sich der Komplex (6) isolieren, der ohne Induktionsperiode die gleichen Reaktionen wie (2) katalysiert. Die Struktur von (6) wurde röntgenographisch bestimmt^[4]. Sie beweist die Öffnung der Metall-Metall-Bindung und den Verlust einer CO-Gruppe am Cobalt als Aktivierungsschritt (Abb. 1).

Als katalytisch wirksames Zentrum der Reaktionen kommt unseres Erachtens jeweils nur eines der Metallatome von (1) und (2) in Betracht. Das unveränderte Vorliegen der (CO)₄Fe–As(CH₃)₂-Gruppe in (6) und die Inertheit von

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. J. Langenbach, Dipl.-Chem. E. Keller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.