

	M	Fp [°C]	$\delta(C_5H_5)$ [a]
(3a)	Cr	102	4.20
(3b)	Mo	93	4.35
(3c)	W	112	4.33

[a] In Benzol, rel. TMS int.

Die Chiralität der Cluster (3) lässt sich durch 1H -NMR-Spektroskopie entsprechender Phosphanderivate mit diastereotopen *P*-Substituenten demonstrieren. Gleiches gilt für den Ausgangskomplex (1), der durch CO/PR₂R'-Austausch ebenfalls chiral wird. Zu diesem Zweck wurden die Dimethyl(phenyl)phosphan-Komplexe (4a), (4b), (5a) und (5b) hergestellt und ihre Strukturen aufgrund der Erfahrung zugeordnet, daß Ligandenaustausch bei (1) zunächst an beiden Cobaltatomen erfolgt^[7] sowie daß mit abnehmender Zahl von CO-Gruppen an einem Metallatom deren Substituierbarkeit abnimmt. In allen vier substituierten Clustern sind die Phosphanliganden an asymmetrische Metallatome gebunden, bei (4b) liegt eine *meso*-Form vor^[8].

Tabelle 1 und Abbildung 1 geben die relevante NMR-Information; in allen vier Fällen haben die Spektren das erwartete Aussehen. Eindrucksvoll ist der Vergleich der disubstituierten

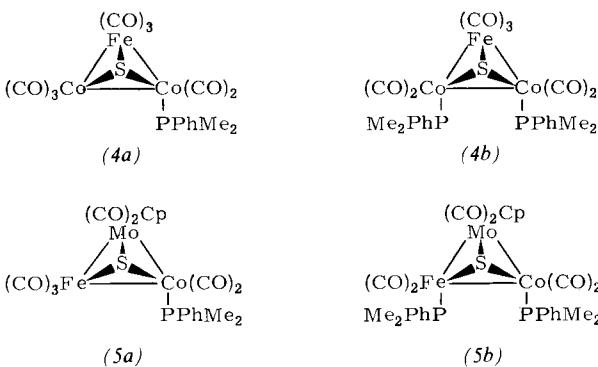


Tabelle 1. 1H -NMR-Daten für die *P*-Methylgruppen der Cluster (4) und (5) (in Benzol, rel. TMS int.).

	$\delta(PCH_3)$	$^2J_{PH}$ [Hz]
(4a)	1.10, 1.17	10.0, 10.0
(4b)	1.25, 1.28	8.8, 8.8
(5a)	1.35, 1.37	9.0, 9.2
(5b)	1.44, 1.46, 1.48, 1.53	9.0, 9.1, 8.5, 8.8

Cluster, der für (4b) zwei gleiche und für (5b) zwei verschiedene Asymmetriezentren erkennen lässt.

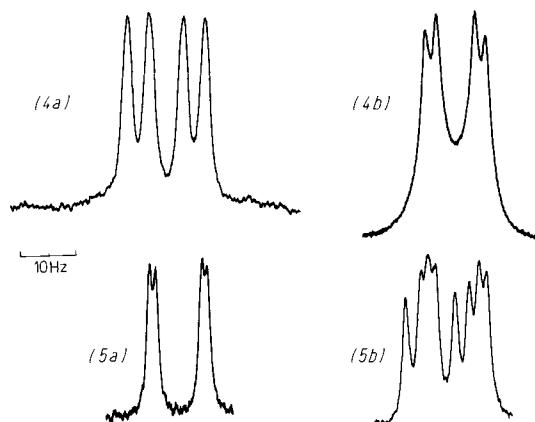


Abb. 1. 1H -NMR-Spektren der Komplexe (4) und (5) im *P*-Methyl-Bereich bei 60 MHz.

Wie unsere Befunde zeigen, ist die Synthese chiraler Cluster möglich geworden. Wir versuchen jetzt, noch andere Metallatome in (1) einzubauen und die Enantiomere der reinen Cluster (3) zu trennen.

Arbeitsvorschrift

0.50 g (0.64 mmol) (2b) (M = Mo) werden in 50 ml Cyclohexan 2 Tage unter Rühren auf 70°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf einer Kieselgel-Säule ($d=3$, $l=70$ cm) mit Benzol/Hexan (1 : 2) chromatographiert, wobei die zweite, rote Bande aufgefangen wird. Nach Einengen zur Trockne liefert Umkristallisation aus 20 ml Hexan 0.24 g (70%) (3b) als schwarzrote Kristalle. – (3a) und (3c) wurden auf analoge Weise erhalten. Die Darstellung der phosphansubstituierten Cluster gelang in Anlehnung an bekannte Vorschriften^[7].

Eingegangen am 31. Juli 1978 [Z 84b]

- [1] Vgl. H. Brunner, Angew. Chem. 83, 274 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 249 (1971).
- [2] H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977); E. L. Muetterties, Angew. Chem. 90, 577 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 545 (1978).
- [3] L. Markó, persönliche Mitteilung; S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor, B. Markó, J. Organomet. Chem. I, 373 (1964).
- [4] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550 (1973); R. Müller, H. Vahrenkamp, ibid. 110, 3910 (1977).
- [5] H. Beurich, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 915 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).
- [6] G. L. Geoffroy, W. L. Gladfelter, J. Am. Chem. Soc. 99, 7565 (1977).
- [7] S. Aime, L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta 25, 103 (1977).
- [8] Die Komplexe (4) und (5) wurden anhand von Elementaranalyse und Spektren charakterisiert. Die NMR-Daten (Tabelle 1) wurden durch Messung bei zwei Frequenzen bestimmt.

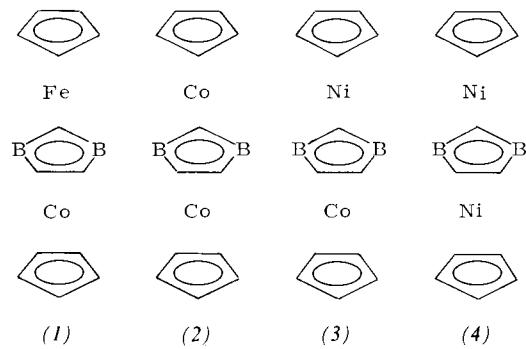
Paramagnetische Tripeldeckersandwich-Komplexe^[1]

Von Walter Siebert, Joseph Edwin und Manfred Bochmann^[*]
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

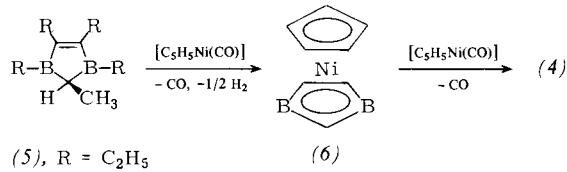
Die bisher bekannten Zweikernkomplexe mit drei parallelen Fünfringliganden^[1] sind diamagnetisch und haben $30^{[2a]}$ oder 34 Valenzelektronen. Für den ersten Tripeldeckersandwich^[2b], das $3(\pi^6)/2(d^8)$ -Ion $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$, liegen EH-Rechnungen^[3a] vor, aus denen eine 30-Elektronen/34-Elektronen-Regel abgeleitet wird.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, J. Edwin (M. Sc.), Dipl.-Chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

leitet wurde^[3]. Wir berichten über die ersten paramagnetischen Tripeldeckersandwich-Komplexe (2)–(4) mit 31, 32 und 33 Valenzelektronen.



Durch Umsetzung von 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolen (5) mit dimerem η^5 -Cyclopentadienyl(carbonyl)nickel als Lieferant für das Dreielektronendonor-Fragment $[(C_5H_5)Ni]$ entsteht als Hauptprodukt das diamagnetische Nickelocen-Analogon^[4] (6) und wenig (10–20 %) tiefgrünes, in dicken Schichten blauglänzendes (4), das in nahezu quantitativer Ausbeute durch die „Aufstockung“ von (6) mit $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$ erhalten wird.



Der neue Komplex (4) ist luftbeständig, sehr gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln und kristallisiert aus Ether/Acetonitril in dünnen Plättchen. Mit 33 Valenzelektronen ist die Verbindung erwartungsgemäß paramagnetisch ($\mu_{eff} = 1.52 \mu_B$ ^[5a]). Sie zeigt im 1H -NMR-Spektrum breite Signale^[5b], die nach Kontakt einer $[D_8]$ -Tetrahydrofuran-Lösung mit einem Kalium-Spiegel wandern. Durch Reduktion entsteht das tiefrote, diamagnetische (4)[–] mit 34 Valenzelektronen [1H -NMR: $\delta = 4.83$ (S), 1.74 (Q), 1.35 (S), 1.15 (T), 1.2–1.0 (M für B—C₂H₅); ^{11}B -NMR: $\delta = +5.6$ (in $[D_8]$ -THF, rel. Et₂O·BF₃ bzw. TMS int.)]. Das Auftreten nur eines C₅H₅-Signals und eines Quartetts für die Methylenprotonen der C—C₂H₅-Gruppen bestätigt die Tripeldeckersandwich-Struktur des Anions (4)[–], das durch Sauerstoff rasch zu (4) oxidiert wird. (4) reagiert mit Ag⁺BF₄[–] zum blauen, paramagnetischen 32-Valenzelektronen-Tripeldecker-Salz (4)⁺BF₄[–] (zwei ungepaarte Elektronen). Elektrochemische Untersuchungen an (4) bestätigen die reversible Aufnahme und Abgabe von Elektronen^[6].

Das zu (4)⁺BF₄[–] isoelektronische, in Lösung blaugrüne Cobaltderivat (3) lässt sich ebenfalls durch „Aufstockung“ des Sandwichs (6) mit $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ darstellen, während das in Lösung gelbgrüne (2) durch Umsetzung von (5) mit $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ in geringer Ausbeute erhalten wird. Wie (1)^[7] und (4) sind (2) und (3) luftbeständig und sehr gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Die Komplexe (1) bis (4) sublimieren im Schmelzpunkttröhrchen oberhalb 130°C und zerfließen zwischen 220 und 270°C. Im Massenspektrum (70 eV) tritt jeweils der Molekülpeak ($I_{rel} = 100\%$) mit dem erwarteten Isotopenmuster auf; es wird nur geringe Fragmentierung beobachtet.

Die Bindungsverhältnisse in den Komplexen (1)–(4) und (4)[–] können nach dem Aromatizitäts- und dem Cluster-Formalismus betrachtet werden. Es werden jeweils drei π^6 -Systeme durch zwei Metallionen zusammengehalten, die insgesamt 12 bis 16 d-Elektronen aufweisen. Im MO-Diagramm^[3a] für Tri-

peldecker ist das e'_1 -Niveau bei (4)[–] wie bei $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ vollständig, bei (2) nur einfach besetzt. Nach der Cluster-Beschreibung enthalten (1)–(4)[–] jeweils ein siebenatomiges *closo*-System C₃B₂MM', für dessen Zusammenhalt nach der (2n+2)-Regel^[8] 16 Gerüstelektronen notwendig sind. Diese werden bei (1) durch C(3×3), B(2×2), Fe(1) und Co(2) geliefert. (4)[–] besitzt vier Elektronen mehr als (1), somit sollte anstelle der (2n+2)-die (2n+6)-Regel für *arachno*-Strukturen gelten. Jedoch wird hier nicht wie bei den polyedrischen Boranen und Carbaboranen eine Öffnung des Käfigs, sondern eine Weitung des Metall-Ring-Abstandes erwartet^[2a], wie es die EH-Rechnungen als Folge der sukzessiven Besetzung des schwach antibindenden e'_1 -Niveaus voraussagen.

Die glatte Bildung von (4) aus (6) und dem Fragment $[(C_5H_5)Ni]$ ist eine Parallele zur „Aufstockung“ von Nickelocen^[2b,3b] mit $[(C_5H_5)_2Ni]$ zum $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ -Ion, von dem sich $[(C_5H_5)_2Ni_2C_3B_2]^+$ durch Ersatz zweier C- gegen B-Atome im μ -Ring ableitet.

(4)[–] ist das zweite Beispiel eines 34-Elektronen-Tripeldeckersandwichs mit drei Fünfringen als Liganden. Kürzlich wurde erstmals über Tripeldeckersandwich-Ionen mit dem C₈H₈-Ring in Brückenposition berichtet: die diamagnetischen Komplexe $[(C_8H_8)_3Ti_2]^{2-}$ ^[9a] und $[(C_8H_8)_2Co_2]^{2+}$ ^[9b] besitzen ebenfalls 34 Valenzelektronen.

μ -(1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl)bis[η -cyclopentadienyl]nickel (4)

In 5 ml Mesitylen werden 0.30 g (0.96 mmol) (6)^[4] und 0.16 g (0.53 mmol) $[\text{CpNi}(\text{CO})_2]$ 3 h auf 140–150°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird (4) bei 120–130°C/0.01 Torr sublimiert. Ausbeute 0.40 g (96 %). – Hochauflösendes MS: $C_{22}H_{33}^{11}B_2^{58}Ni^{60}Ni$ 437.1431 (ber. 437.14294).

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 89]

- [1] 6. Mitteilung über Tripeldecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: *W. Siebert*, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25, 597 (1977).
- [2] a) Erste Beispiele: die isomeren $[(C_5H_5)_2Co_2C_3B_2H_5]$ -Komplexe, vgl. *D. C. Beer*, *V. R. Miller*, *L. G. Sneddon*, *R. N. Grimes*, *M. Mathew*, *G. J. Palenik*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3046 (1973); *R. Weiss*, *R. N. Grimes*, *J. Organomet. Chem.* 113, 29 (1976). – b) *H. Werner*, *A. Salzer*, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2, 239 (1972).
- [3] a) *J. W. Lauher*, *M. Elian*, *R. H. Summerville*, *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3219 (1976); b) vgl. *H. Werner*, *Angew. Chem.* 89, 1 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 1 (1977).
- [4] *W. Siebert*, *M. Bochmann*, *Angew. Chem.* 89, 483 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 468 (1977); *W. Siebert*, *M. Bochmann*, *J. Edwin*, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [5] a) Für die Messung danken wir Dipl.-Chem. *W.-D. Griebler*, Marburg; b) $\delta = -37.3$, -33.5 , -8.5 , -6.3 , $+7.5$ und 8.1 (in $[D_8]$ -Toluol, rel. TMS int.). Wir danken Dr. *F. H. Köhler*, München, für das Spektrum.
- [6] *W. E. Geiger, Jr.*, *D. Brennan*, persönliche Mitteilung.
- [7] *W. Siebert*, *M. Bochmann*, *Angew. Chem.* 89, 895 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 857 (1977).
- [8] *K. Wade*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).
- [9] a) *S. P. Kolesnikov*, *J. E. Dobson*, *P. S. Skell*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 999 (1978); b) *J. Moraczewski*, *W. E. Geiger, Jr.*, *ibid.*, im Druck.

Katalytische Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit Carben-Zwischenstufe

Von *Gisela Henrici-Olivé* und *Salvador Olivé*^[*]

Professor *E. O. Fischer* zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir berichten über die katalytische Umwandlung von Methylamin (C₁) in Acetonitril (C₂) und über den Mechanismus

[*] Dr. G. Henrici-Olivé, Prof. Dr. S. Olivé
Monsanto Triangle Park Development Center, Inc.
P.O. Box 12274, Research Triangle Park, N. C. 27709 (USA)