

- S. 24 ff.; b) T. D. Coyle, J. J. Ritter, *Adv. Organomet. Chem.* 10, 237 (1972).
- [2] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 324, 129 (1963), zit. Lit.
- [3] R. J. Brotherton, H. M. Manasevit, A. L. McCloskey, *Inorg. Chem.* 1, 749 (1962).
- [4] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1968, 1525.
- [5] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR of Boron Compounds*. Springer, Berlin 1978, S. 62.
- [6] Radikale des Typs (7) sind in der Literatur diskutiert [7], aber ESR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert worden.
- [7] R. Köster, H. Bellut, G. Benedikt, E. Ziegler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 724, 34 (1969), zit. Lit.
- [8] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Chem. Ber.* 70, 1583 (1937).
- [9] R. W. Auten, Ch. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3398 (1952).

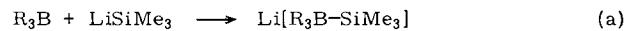
Tetrakis(trimethylsilyl)borat und andere Trimethylsilylborate

Von Werner Biffar und Heinrich Nöth^[*]

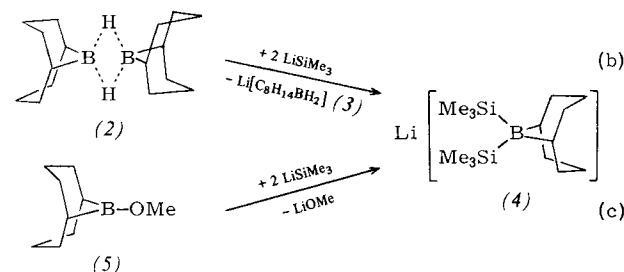
Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vermutung, Tri-*tert*-butylboran sei aus sterischen Gründen nicht isolierbar, erwies sich als irrig^[1]. Das Si-homologe Tris(trimethylsilyl)boran müßte demnach ebenfalls darstellbar sein, da der sterische Effekt der Me₃C-Gruppe größer als jener der Me₃Si-Gruppe ist. Bisher kennt man allerdings nur Silylborane mit elektronenreichen Bor-Atomen^[2], ausgenommen Cl₃Si—BCl₂^[3] und (Me₃C)₂B—BCMe₃(SiMe₃)^[4].

Unsere Versuche, B(SiMe₃)₃ aus LiSiMe₃ und BX₃ zu synthetisieren, führten jedoch nicht zu Silylboranen, sondern zu Silylboraten. Eine Substitution am Bor-Atom unterbleibt, wenn das Boran-Derivat BX₃ schlechte Abgangsgruppen (Hydrid, Alkyl) enthält oder das Bor-Atom sterisch oder elektronisch stark abgeschirmt ist. Im zweiten Fall unterbleibt sogar die Addition, etwa bei der Einwirkung von LiSiMe₃ auf 9-*tert*-Butyl-9-BBN^[5], während im ersten die Reaktion auf der Adduktstufe bei (1) stehen bleibt, wie quantitative Umsetzungen in Hexan bei 0 °C belegen.

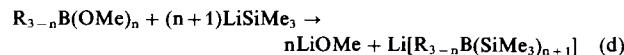


R = CH₃, C₂H₅ (1)

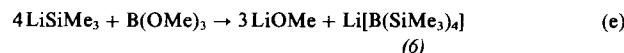


LiSiMe₃ spaltet die Hydridbrücken von dimerem 9-BBN (2) asymmetrisch^[6]. Dabei resultiert ein 1:1-Gemisch von Lithium-dihydrido-9-boratabicyclonanon (3) und Lithium-bis(trimethylsilyl)-9-boratabicyclonanon (4), belegt durch ein 1:2:1-Triplett bzw. Singulett im ¹¹B-NMR-Spektrum. Während LiSiMe₃ mit MeS-9-BBN sehr unübersichtlich reagiert, setzt sich MeO-9-BBN (5) glatt zu (4) um. In keinem der beiden Fälle ließ sich jedoch das Silylboran Me₃Si-9-BBN nachweisen. Generell gilt, daß Alkylborsäuremethylester in Hexan gemäß Reaktion (d) Trimethylsilylborate er-

geben. Diese Reaktionen werden aber von Alkylgruppenübertragungen, Hydridoborat-Bildung und Disproportionierung begleitet. So liefert die 2:1-Reaktion von LiSiMe₃ mit Me₂BOMe neben Li[(Me₃Si)₂BMe₂] als Hauptprodukt u. a. noch BMe₃ und Li[(Me₃Si)₃BMe].



Steigende Me₃Si-Substitution erschwert aus sterischen Gründen die Borat-Bildung. Dennoch führt die Silylierung von B(OMe)₃ gemäß Reaktion (e) überraschend zu Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat (6), einem in Pentan und Benzol löslichen, mikrokristallinen Pulver. Auch bei LiSiMe₃-Unterschub entsteht kein B(SiMe₃)₃, da es offenbar mit LiSiMe₃ rascher reagiert als B(OMe)₃ und die Zwischenstufen (MeO)₂BSiMe₃ und MeOB(SiMe₃)₂.



LiSiMe₃ stellt folglich in Hexan ein stark nucleophiles SiMe₃-Anion zur Verfügung. Die Bildungstendenz von Trimethylsilylboraten übertrifft die von *tert*-Butylboraten bei weitem. Somit sind Trimethylsilylborane offenbar stärkere Lewis-Säuren als die *tert*-Butyl-Analoga. Dies hat vor allem sterische Gründe, wie die Nichtexistenz von Li[B(CMe₃)₄] belegt^[1]. Hindern die sterischen Verhältnisse jedoch die Borat-Bildung wie im System (Me₃C)₂B—BOMe(CMe₃)/LiSiMe₃, dann entstehen auch Silylborane^[4].

Die Trimethylsilylborate zeigen eine mit steigender Si-Substitution zunehmende Si-B-Kopplungskonstante und Hochfeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante ¹J(¹¹B²⁹Si) ist negativ. Charakterisierende NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. (6) enthält 36 magnetisch äquivalente Protonen, deren ¹H-NMR-Signal durch Kopplung mit dem ¹¹B-Kern zu einem Quartett aufgespalten wird.

Tabelle 1. Einige NMR-spektroskopische Daten von Trimethylsilylboraten (Standard: BF₃·OEt₂) [a].

	$\delta(^{11}B)$	$^1J(^{11}B^{29}Si)$ [Hz]	Lösungs- mittel	Fp [°C]
Li[Me ₃ BSiMe ₃]	-28.5	-74	C ₆ D ₆	127
Li[Me ₂ B(SiMe ₃) ₂]	-36.1	-61	Hexan	—
Li[MeB(SiMe ₃) ₃]	-45.3	-53	C ₆ D ₆	81
Li[B(SiMe ₃) ₄] [b] (6)	-53.4	-48	C ₆ D ₆	87
(4)	-25.0	-65	THF	—

[a] ¹H- und ¹³C-NMR-Daten entsprechen der Konstitution dieser Borate. [b] Für (6) wurde ein einziges ¹H-NMR-Signal, $\delta(^1H) = +0.09$, gefunden, das durch Kopplung mit ¹¹B zu einem 1:1:1:1-Quartett aufgespalten ist, ³J(^1H¹¹B) = 1 Hz.

Arbeitsvorschrift

(6): Zu 40 mmol LiSiMe₃ in 64 ml *n*-Hexan werden bei -70 °C 10 mmol B(OMe)₃, in 10 ml *n*-Hexan gelöst, langsam unter Rühren getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur trennt man den Niederschlag ab und engt das Filtrat im Vakuum auf das halbe Volumen ein. Bei -78 °C kristallisierte das Produkt aus. Dreimaliges Umlaufkristallisieren aus Pentan ergab farbloses, kristallines (6), vom Fp = 85-87 °C.

Eingegangen am 28. Juni 1979 [Z 371 c]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. W. Biffar
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[1] T. Taeger, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 142, 281 (1977).
[2] R. W. Kirk, D. L. Smith, W. Asley, P. O. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1392; H. Nöth, G. Höllerer, *Chem. Ber.* 99, 2197 (1966); E. Amberger, R. Römer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 345, 1 (1966); D. Seyerth, H. P. Kögl, *J.*

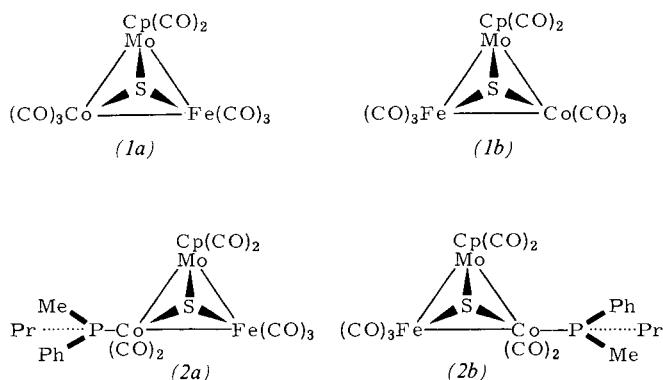
- Inorg. Nucl. Chem. 15, 99 (1960); A. H. Cowley, H. H. Sisler, G. E. Ryschke-witsch, J. Am. Chem. Soc. 82, 501 (1960).
- [3] A. G. Massey, D. S. Urch, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 284.
- [4] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, Angew. Chem. 92, 63 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 1 (1980).
- [5] 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl.
- [6] J. L. Hubbard, G. W. Kramer, J. Organomet. Chem. 156, 81 (1978), beobachteten bei der Umsetzung von H-9-BBN mit Alkylolithiumverbindungen ebenfalls asymmetrische Spaltung der Hydridbrücken.

Der erste optisch aktive Cluster: Enantiomerentrennung und absolute Konfiguration von SFeCoMoCp(CO)₈^[**]

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Chirale Moleküle vom Tetrahedron-Typ mit vier verschiedenen Eckatomen sind erst seit kurzem bekannt. Nach der Synthese derartig gebauter Übergangsmetall-Cluster^[1] ist uns nun am Beispiel von (1) auch die Zerlegung in die reinen Enantiomere (1a) und (1b) gelungen.



Zur Antipodentrennung wurde (1) mit dem optisch aktiven Phosphan (*R*)-PMePrPh^[2] substituiert. Die entstehenden Diastereomere (2a) und (2b) ließen sich durch Kristallisation trennen. Anschließend wurde das Phosphan unter CO-Druck mit Methyliodid als Phosphoniumsalz abgefangen, wobei reines (1a) bzw. (1b) zurückblieben.

Die IR-Spektren von (2a) und (2b) im CO-Valenzschwingungsbereich^[3] sind nicht zu unterscheiden. Auch die ¹H-NMR-Signale des Phosphanliganden sind in Benzol für beide Diastereomere gleich, während das Signal des Cyclopentadienylliganden für (2a) bei $\delta = 4.72$ und für (2b) bei $\delta = 4.71$ erscheint. Die molaren Drehwerte $[\Phi]_D$ betragen für (2a) $-14700 \pm 400^\circ$ und für (2b) $+10050 \pm 300^\circ$. Die optischen Daten von (1a) zeigen Abbildung 1.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (1a) und (1b) gelang über die Kristallstrukturanalyse von (2b)^[4]. Über die bekannte Konfiguration des Phosphans war diejenige des Clusters festzulegen. Die Strukturparameter von (2b)^[5] dürfen auch für die Cluster (1) und (2a) gelten.

Die optische Reinheit der Enantiomere von (1) beträgt wie die des verwendeten Phosphans etwa 98–100%. Dies ergab sich nach erneuter Umsetzung des isolierten (1a) mit dem (*R*)-Phosphan aus dem NMR-Spektrum des Produktgemis-

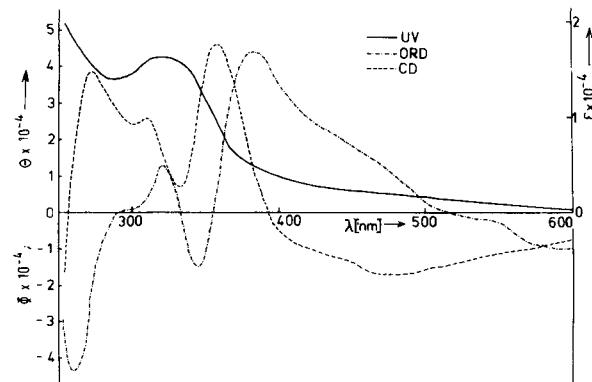


Abb. 1. UV-, ORD- und CD-Spektren von optisch reinem (1a).

sches, welches fast ausschließlich (2a) enthielt. Damit war auch bewiesen, daß bei der Phosphanabspaltung aus (2) keine Inversion oder partielle Racemisierung eintritt.

Die relativ einfache Synthese und Enantiomerentrennung sowie die thermische und konfigurative Stabilität des Clusters (1) bis ca. 100 °C prädestinieren ihn für eine Vielzahl von Reaktionen. Die leichte Zugänglichkeit der Metallatome infolge der hohen Zahl substituierbarer CO-Liganden lässt uns dabei insbesondere auf optische Induktion bei Katalysen und anorganischen Aufbaureaktionen hoffen.

Arbeitsvorschrift

(2a) und (2b) lassen sich wie üblich^[6] aus (1)^[1] und (*R*)-PMePrPh^[2] erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergibt das schwerer lösliche (2b) ($F_p = 133^\circ\text{C}$) in etwa 40% und das leichter lösliche (2a) ($F_p = 119^\circ\text{C}$) in etwa 65% Ausbeute. Zur Abspaltung des Phosphans werden je 120 mg (0.18 mmol) der reinen Diastereomere (2a) bzw. (2b) in 30 ml Cyclohexan mit 5 ml Methyliodid eine Woche unter 60 atm CO gerührt. Nach Filtration wird mit Pentan/Benzol (2:1) über eine 1.5 cm \times 20 cm-Silicagelsäule chromatographiert. Die erste, rote Fraktion ergibt nach Umkristallisation aus *n*-Hexan 65–75 mg (durchschnittlich 73%) (1a) bzw. (1b) vom $F_p = 105^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 3. Juli 1979 [Z 372]

- [1] F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 916 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 864 (1978).
 [2] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 91, 7012 (1969).
 [3] In Cyclohexan 2052 vs., 1999 vs., 1979 sh, 1967 s, 1957 sh, 1944 sh, 1890 cm^{-1} w.
 [4] Orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $Z=4$, $a=1290.7(8)$, $b=1381.8(1)$, $c=1426.3(3)$ pm, 2048 Reflexe, $R=0.039$.
 [5] Wichtigste Bindungslängen: Mo—Co 275.0(2), Mo—Fe 279.3(2), Fe—Co 256.8(2), Mo—S 236.3(3), Co—S 217.0(3), Fe—S 218.2(3), Co—P 224.0(3) pm.
 [6] S. Aime, L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta 25, 103 (1977).

Synthese und Reaktionen von Diorganophosphinit-Komplexen des Golds

Von Hubert Schmidbaur und Aref A. M. Aly^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexbildende Eigenschaften der Diorganophosphinit-Ionen $[\text{R}_2\text{O}:\text{P}]^{\ominus}$ und Reaktionen dieser Spezies in Komplexen sind kaum untersucht worden, obwohl die vorzügliche Donorwirkung des Phosphoratoms durch das Sauerstoffatom nur wenig beeinträchtigt ist^[1]. Allerdings wird häufig

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M. A.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Prof. Ullrich, Biochemisches Institut der Universität Freiburg, für die optischen Messungen.