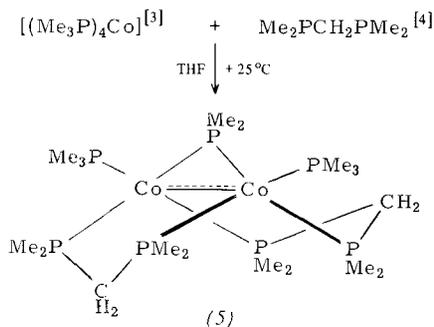


Cobalt (0)-Verbindung zu formulieren sein. Dementsprechend entsteht (5) ebenso spontan nach



Aus dem Massenspektrum (m/z 603), der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum von (5) konnte jedoch eine dimerische Struktur abgeleitet werden, in der zwei Cobaltatome mit der formalen Oxidationszahl $+1/2$ über drei Brückenliganden (zwei Methylenbis(dimethylphosphan)- und eine Dimethylphosphidobridge) miteinander verknüpft sind. Dieser überraschende Befund wird durch die Röntgenstrukturanalyse^[5] bestätigt.

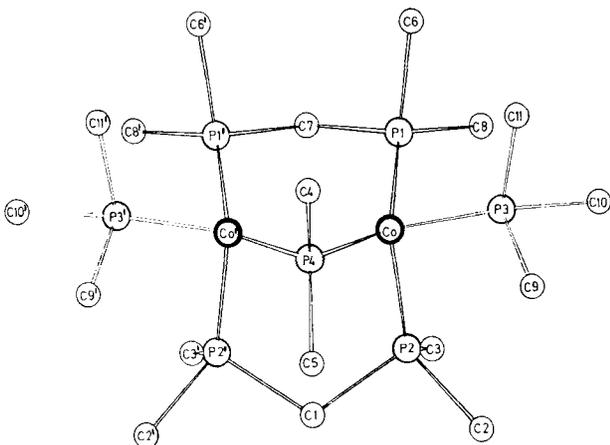


Abb. 1. Struktur des Dicobaltkomplexes (5) im Kristall. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene durch C7-P4-C1. Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet. Wichtigste Bindungslängen und -winkel: Co—Co 260.3, Co—P1 214.0, Co—P2 217.1, Co—P4 214.4, P1—C7 185.5, P2—C1 184.2 pm; Co—P4—Co' 74.77, P1—C7—P1' 105.43, P2—C1—P2' 113.45, P1—Co—P2 106.65, P1—Co—P3 101.25, P1—Co—P4 137.08, P2—Co—P3 105.39, P2—Co—P4 104.19, P3—Co—P4 98.49, P3—Co—Co' 147.91°.

Der Abstand der beiden ungefähr tetraedrisch konfigurierten Co-Atome beträgt 260.3(3) pm, ein Wert nahe der unteren Grenze vergleichbarer Komplexe^[6]. Wie eine Modellbetrachtung zeigt, wird noch engere Annäherung der Metallatome durch die Abstoßung zwischen den Brücken- und den Trimethylphosphanliganden erschwert; bei minimaler Abstoßung der Brückenliganden sollte nur einer der beiden $\text{CP}_2\text{Co}_2\text{P}$ -Sechsringe die Sessel-, der andere dagegen die Boot-Konformation besitzen, was auch tatsächlich zu beobachten ist (Abb. 1). Formal läßt sich der Co—Co-Bindung eine Bindungsordnung 1.5 (17.5 Elektronen pro Co-Atom) zuordnen, wie sie auch für den unseres Wissens bisher einzigen vergleichbaren Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-NO})$ ^[7] anzunehmen ist. Im übrigen entspricht (5) aber eher den „A-frame“-Komplexen^[8], deren allerdings planare Metallkoordination (ohne Metall-Metall-Bindung) hier erstmals ihr tetraedrisches Pendant (mit Metall-Metall-Bindung) findet. Während die zur Bildung von (5) notwendige P—C-Bindungsspaltung bei niederwertigen Phos-

phancobaltkomplexen nicht ungewöhnlich ist^[6b,9], ist eine „freiwillige“ Reorganisation zu einem überbrückten Molekül mit ungerader Elektronenzahl noch ohne Beispiel.

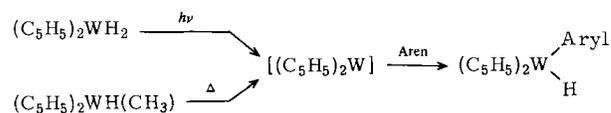
Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 853]

- [1] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90, 403 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 379 (1978); zit. Lit.
- [2] H. H. Karsch, noch unveröffentlicht.
- [3] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 108, 944 (1975).
- [4] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 32, 762 (1977).
- [5] Hexagonale Kristalle, Raumgruppe $P6_3/m$, $Z=12$, 273 K: $a=1629.2(7)$, $b=1627.8(7)$, $c=1929.6(6)$ pm; Syntex P2/XTL, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 817 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$), $R_1=0.068$, $R_2=0.061$.
- [6] a) E. Keller, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* 33, 537 (1978); zit. Lit.; b) H.-F. Klein, J. Wenninger, U. Schubert, *ibid.* B 34, 1391 (1979).
- [7] J. Müller, S. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* 97, C54 (1975); W. A. Herrmann, I. Bernal, *Angew. Chem.* 89, 186 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 172 (1977).
- [8] C. P. Kubiak, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3637 (1980); M. Cowie, S. K. Dwight, *ibid.* 102, 2500 (1980); L. S. Benner, A. C. Balch, *ibid.* 100, 6099 (1978); M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* 18, 2808 (1979).
- [9] H. H. Karsch, Dissertation, Universität Würzburg 1974.

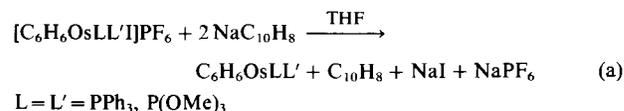
Synthese von Hydrido(phenyl)-osmium(II)- aus Benzol-osmium(0)-Komplexen: Intramolekulare Insertion eines Lewis-basischen Metallatoms in eine $\text{sp}^2\text{-C—H}$ -Bindung^[1]

Von Rainer Werner und Helmut Werner^[*]

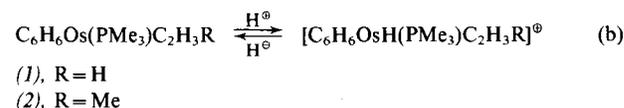
Das Problem der Aktivierung von C—H-Bindungen durch Übergangsmetalle hat in den letzten Jahren breites Interesse gefunden. Wie Untersuchungen von Green et al. ergaben^[2], ist z. B. das durch Photolyse von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ oder Thermolyse von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{CH}_3)$ in situ erzeugte Bis(cyclopentadienyl)wolfram („Tungstenocen“) imstande, mit Arenen unter Insertion in eine $\text{sp}^2\text{-C—H}$ -Bindung zu reagieren.



Wir berichteten vor kurzem über die Synthese einer Reihe von Benzolosmium(0)-Komplexen des Typs $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsLL}'$ ^[3]. Wählt man als Liganden L und L' tertiäre Phosphane oder Phosphite, so sind die gemäß Gl. (a) erhaltenen Verbindungen thermolabil; sie zersetzen sich bereits bei den Versuchen zur Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten Naphthalins.

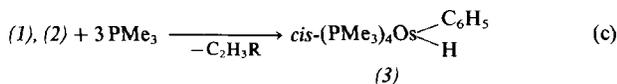


Erheblich stabiler sind die Alken(trimethylphosphan)-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$, die – verunreinigt mit Naphthalin – analog Gl. (a) erhalten und über die Hydrido-Kationen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]^{\oplus}$ und deren Umsetzung mit NaH rein isoliert werden können^[3].



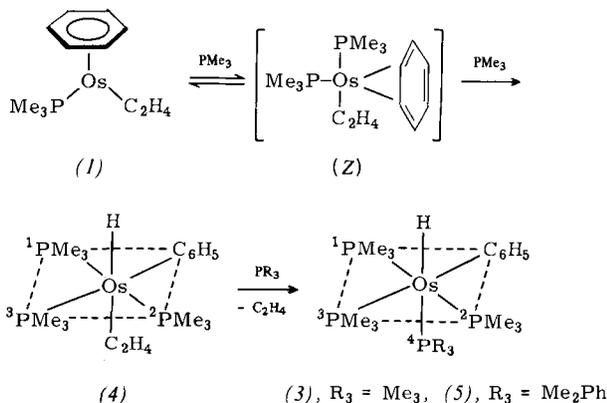
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Werner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Unser Versuch, den Bis(trimethylphosphan)-Komplex $C_6H_6Os(PMe_3)_2$, der eine noch stärkere Lewis-Base als das Homologe $C_6H_6Ru(PMe_3)_2$ sein sollte^[4], durch Austausch des in (1) oder (2) koordinierten Alkens gegen PMe_3 zu synthetisieren, mißlang. Bei Raumtemperatur reagiert (1) sowie (2) sehr langsam mit Trimethylphosphan; nach 24 h ist NMR-spektroskopisch nur eine sehr geringe Abnahme der Konzentration des Alken-Komplexes festzustellen. Erwärmt man die Lösung (C_6H_6) auf $70^\circ C$, so entsteht [für (1) nach 20 h, für (2) nach 5 h] praktisch quantitativ die Verbindung (3). Anstatt der ausschließlich erwarteten Verdrängung des Alkens ist zusätzlich eine Insertion des Osmiums in eine der C—H-Bindungen des Benzols eingetreten.



Die Wiederholung der Reaktion in C_6D_6 zeigt, daß eine *intramolekulare* oxidative Addition stattgefunden hat; es wird nur (3) und kein Komplex mit der Gruppierung $Os(C_6D_5)D$ gebildet. Somit ist auszuschließen, daß der Insertion des Metalls ein Austausch Benzol/Phosphan vorausgeht.

Über den Reaktionsverlauf geben die Veränderungen im 1H -NMR-Spektrum Auskunft. Während bei der Bildung von (3) aus (2) kein Zwischenprodukt zu beobachten ist, läßt sich ein solches bei der Umsetzung von (1) mit PMe_3 eindeutig nachweisen. Seine spektroskopischen Daten (Tabelle 1) bestätigen die Zusammensetzung $(C_2H_4)(PMe_3)_3Os(C_6H_5)H$ (4). Bricht man die Reaktion von (1) mit PMe_3 (Molverhältnis 1:4) in Benzol nach 2 h ab, so erhält man ein Gemisch von 80% (4), 10% (1) und 10% (3). Nach Umkristallisation wurde (4) in nahezu reiner



Form massenspektroskopisch charakterisiert. Mit überschüssigem Trimethylphosphan reagiert (4) vollständig zu (3). Die Bildung eines Ethylosmium-Komplexes ist nicht nachzuweisen, d. h. eine Insertion des koordinierten Ethens in die $Os-H$ -Bindung von (4) findet nicht statt. Auch eine reduktive Eliminierung von Benzol aus (3) in Gegenwart von Trimethylphosphan ist nicht zu beobachten.

Zur Klärung der Stereochemie des letzten Reaktionsschritts bei der Synthese von (3) aus (1) wurde (4) mit PMe_2Ph umgesetzt. Das zum Hydridliganden in *trans*-Stellung koordinierte Ethen wird in 7 h (C_6H_6 , $70^\circ C$) quantitativ durch PMe_2Ph ausgetauscht. Das Phosphan besetzt in einer streng stereospezifisch verlaufenden Reaktion die Position des Alkens, was durch selektive Entkopplungsexperimente belegt wird. Die Bildung von (3) und $(PMe_3)_3(PMe_2Ph)Os(C_6H_5)H$ (5) aus (1) ist daher wie folgt zu formulieren:

Für das Zwischenprodukt (Z) postulieren wir eine η^4 -Koordination des Benzols, was in der Chemie von Arenruthenium(0)- und -osmium(0)-Komplexen nicht ohne Vorbild ist^[5]. Offen bleibt die Frage, ob die Hydrido(olefin)-Verbindung (4) aus (Z) in einem Schritt entsteht, oder ob intermediär noch eine andere Spezies gebildet wird; bei dieser müßte dann die Insertion des Metalls erfolgen.

Die Aktivierung von C—H-Bindungen ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis zahlreicher durch Metallkomplexe katalysierter Reaktionen. Die Spaltung einer sp^2 -C—H-Bindung durch ein Lewis-basisches Metall ist erstmals von Chatt et al. beobachtet worden^[6], die bei der Reduktion von $(dmpe)_2RuCl_2$ ($dmpe = Me_2PC_2H_4PMe_2$) mit Natrium oder Kalium in Gegenwart von Benzol oder Naphthalin die Verbindungen $(dmpe)_2Ru(C_6H_5)H$ und $(dmpe)_2Ru(C_{10}H_7)H$ erhielten. $(dmpe)_2Ru(C_{10}H_7)H$ steht mit $(dmpe)_2Ru(C_{10}H_8)$ im Gleichgewicht^[6].

Mit der Synthese von (3) aus (1) oder (2) ist unseres Wissens erstmals bewiesen, daß das Metallatom eines stabilen η^6 -Aren-Metall-Komplexes nach sukzessiver Addition weiterer Donorliganden zu einer Insertion in eine sp^2 -C—H-Bindung ohne vorherige Dissoziation der (η^6 - C_6H_6)-Metall-Bindung fähig ist. Eine Verallgemeinerung zur Herstellung anderer Aryl(hydrido)-Metallverbindungen erscheint möglich.

Eingegangen am 8. Januar 1981 [Z 854]

[1] Basische Metalle, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSA, Hanau, unterstützt. — 31. Mitteilung: W. Hofmann, H. Werner, Chem. Ber., im Druck.

Tabelle 1. 1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten von (3)–(5), in C_6D_6 [δ -Werte, TMS int. (1H) bzw. 85% H_3PO_4 ext. (^{31}P); J und N in Hz; für Zuordnung siehe Formelschema].

| Komplex | $^1PMe_3, ^2PMe_3$ | 3PMe_3 | 4PR_3 | OsC_6H_5 | OsH | $^1PMe_3, ^2PMe_3$ | 3PMe_3 | 4PR_3 |
|------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| (3) | 1.22 vt $N=6.0$ | 1.39 d [a] $J_{PH}=5.5$ | 1.37 d [a] $J_{PH}=6.0$ | 7.16 m | –9.80 d \times q $J_{1,2,3PH}=23$ $J_{3PH}=73$ | –47.42 t $J_{1,2,3,4P}=17.1$ | –58.51 m | –58.51 m |
| (4) [b] | 1.14 vt $N=6.8$ | 1.09 d $J_{PH}=6.2$ | | 7.32 m | –7.10 d \times t $J_{1,2PH}=17$ $J_{3PH}=25$ | –43.93 d $J_{1,2,3P}=15.2$ | –58.74 t $J_{1,2,3P}=15.2$ | |
| (5) | 1.17 vt $N=6.0$ | 1.37 d $J_{PH}=6.2$ | 1.73 d $J_{PH}=5.2$ 7.23 m | [c] | –9.90 d \times q $J_{1,2,3PH}=22$ $J_{4PH}=74$ | –48.07 d \times d $J_{1,2,3P}=15.6$ $J_{1,2,4P}=17.7$ | –60.01 d \times t $J_{1,2,3P}=15.6$ $J_{3,4P}=10.2$ | –42.32 d \times t $J_{1,2,3,4P}=17.7$ $J_{3,4P}=10.2$ |

[a] Exakte Zuordnung der beiden Signale zu den PMe_3 -Gruppen in 3- und 4-Stellung nicht möglich; [b] Signal der C_2H_4 -Protonen bei $\delta=1.88$ d \times t, $J_{1,2,3PH}=3.0$, $J_{3PH}=4.5$; [c] Signal liegt unter dem Signal der PMe_2Ph -Protonen.

- [2] N. J. Cooper, M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1557; M. Berry, K. Elmitt, M. L. H. Green, *ibid.* 1979, 1950.
 [3] H. Werner, R. Werner, J. Organomet. Chem. 194, C7 (1980).
 [4] H. Werner, R. Werner, Angew. Chem. 90, 721 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 683 (1978).
 [5] G. Hutner, S. Lange, E. O. Fischer, Angew. Chem. 83, 579 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 556 (1971).
 [6] J. Chatt, J. M. Davidson, J. Chem. Soc. 1965, 843.

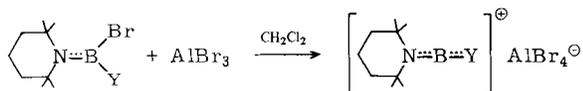
Bor-Kationen mit zweifach koordiniertem B-Atom

Von Heinrich Nöth und Rudolf Staudigl^[*]

Kationen von Bor mit der Koordinationszahl 4 entstehen bei der Aminolyse geeigneter Borhalogenide oder Mercaptoborane, bei der nucleophilen Halogenid-Verdrängung aus Amin-Borhalogenid-Addukten mit Basen sowie beim elektrophilen Hydrid-Austausch in Amin-Boranen mit Halogen in Gegenwart von Basen^[1]; ihre Salze haben die allgemeine Zusammensetzung $[R_2BLL']X$, $[RXBL]X$, $[RBL_3]X_2$ und $[BL_4]X_3$ (R=H, Hal; L, L'=NH₃, NH₂R, NR₃, Pyridin; X=Hal). Verbindungen mit dreifach koordinierten Kationen $[X_2BL]Y$ sind hingegen bisher kaum charakterisiert^[2], zweifach koordinierte Kationen $[XBX]^\oplus$ noch unbekannt^[3]. Formal enthalten die letztgenannten Spezies ein B-Atom mit einem Elektronenquartett; es sollte also sehr elektrophil sein und könnte einem „Superelektrophil“ entsprechen.

Bekannt ist, daß sich der Elektronenmangel in Borverbindungen über π -Rückbindungen erheblich ausgleichen läßt. Unter Ausnutzung dieses Prinzips gelang uns nun die Synthese von Salzen, deren Kationen Bor mit der Koordinationszahl 2 enthalten^[4].

Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumbromid auf eine Reihe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinobromiden in Dichlormethan führt zur spezifischen Abspaltung von Bromid, das als Tetrabromoaluminat abgefangen wird. Durch die Bildung dieses wenig nucleophilen Anions und wegen der sterischen sowie elektronischen Abschirmung des B-Atoms durch den sperrigen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Rest (tmp) werden zweifach koordinierte Bor-Kationen erzeugt.



| Y = | N(CH ₃) ₂ | N(C ₂ H ₅) ₂ | C ₆ H ₅ | CH ₃ |
|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Salz | (1) | (2) | (3) | (4) |
| $\delta(^{11}\text{B})$ | 36.7 | 37.6 | 56.0 | 59.6 |
| $\delta(^{27}\text{Al})$ | 80.7 | 80.7 | 81 | 80.7 |
| $\Delta\nu_{1/2}(^{27}\text{Al})$ | 20 | 20 | 80 | 48 |
| Fp [°C] | 114 | 90–95 | Zers. | Zers. |

²⁷Al-NMR-Spektren bestätigen die alleinige Bildung des Anions AlBr_4^\ominus , das sich im Vergleich mit Al_2Br_6 nur durch ein wesentlich schärferes Signal auszeichnet; die bei (1) und (2) beobachtete Linienbreite $\Delta\nu_{1/2} \approx 20$ Hz entspricht einem ungestörten tetraedrischen AlBr_4^\ominus . Die ¹¹B-NMR-Signale von (1)–(4) sind gegenüber denen der Ausgangsverbindungen tmpB(Br)Y um 6–18 ppm zu tieferem Feld verschoben; ihre etwa um den Faktor 5 größere Linienbreite ist mit einer linearen Heteroallen-Struktur (für (1)–

(3)) in Einklang. Hierfür spricht auch die Isotopenaufgespaltene IR-Bande bei 1850–1900 cm⁻¹, die wir für (1) und (2) einer antisymmetrischen BN₂-Streckschwingung zuordnen.

Die Heteroallen-Struktur von (1) wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Eine Projektion auf die a/c-Ebene der monoklin kristallisierenden Verbindung (Abb. 1) zeigt ein lineares NBN-Gerüst ($\angle \text{NBN } 176(3)^\circ$) und orthogonale Stellung der C₂N-Ebenen (88°) zueinander. Mit 130(4) pm scheint einer der beiden BN-Abstände von allen bisher bekannten der kürzeste zu sein^[5].

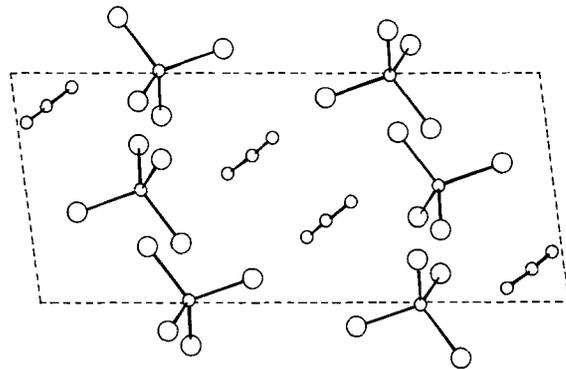


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von (1). Projektion auf die a/c-Ebene, ohne C-Gerüstatome der Tetramethylpiperidino- und Dimethylamino-Liganden am Bor-Kation. Der kürzeste Br...B-Abstand beträgt 412 pm. Somit besteht keine Wechselwirkung zwischen B- und Br-Atomen.

Im Salz (4) kommt dem B-Atom des Kations formal höchstens ein Elektronensextett zu. Verglichen mit (1) und (2) ist diese Verbindung thermisch weniger stabil. Die Kristalle zersetzen sich rasch bei Raumtemperatur; in CH_2Cl_2 ist die Zersetzung bei Raumtemperatur langsam genug, um einwandfreie NMR-Spektren registrieren zu können. Wenig Raum beanspruchende Nucleophile wie Br^\ominus (aus $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$) reagieren mit den neuen Bor-Kationen, z. B. von (1), zum Edukt^[6].

Die Stabilisierung dieser Kationen des Bors durch sterische und elektronische Faktoren ist offensichtlich effektiver als beim monomeren Iminoboran $\text{C}_6\text{F}_5\text{—B}=\text{N—tC}_4\text{H}_9$ mit ebenfalls zweifach koordiniertem B-Atom^[7], das im Gegensatz zu (1)–(4) dimerisiert.

Arbeitsvorschrift

Diethylamino(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)bor(1+)-tetrabromoaluminat (3): Zu 2.24 g tmp(Et₂N)Br in 12 mL CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren bei -20°C portionsweise 1.92 g AlBr_3 . Die klare Lösung wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt. Langsames Abkühlen auf -78°C liefert kristallines (3), rasches Abkühlen hingegen nicht ganz reines (3) als farbloses Öl. Ausbeute 3.7 g (90%), Fp = 90–95°C, rasche Zersetzung bei 130°C. Die Äquivalentleitfähigkeit einer 1.415 M Lösung in CH_2Cl_2 bei 20°C wurde zu $31.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ bestimmt. (3) ist nur wenig hydrolyseempfindlich^[8].

Eingegangen am 7. August 1980,
in geänderter Fassung am 18. Mai 1981 [Z 855]

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. R. Staudigl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 37, Borverbindungen, Teil 10 (1976); zit. Lit.
 [2] A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, Tetrahedron Lett. 1965, 3925; H. Nöth, P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 297 (1963).
 [3] J. M. Davidson, C. M. French, J. Chem. Soc. 1958, 114; D. Armstrong, P. J. Perkins, *ibid.* A 1966, 1026.
 [4] J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry werden über die Charakterisierung von Bis(diisopropylamino)bor-tetrachloroaluminat berichten: R. W. Parry, persönliche Mitteilung, Mai 1981.