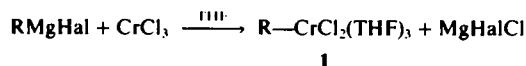


versetzt. Dann ließ man innerhalb 18 h auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysierte mit Wasser. Wie Tabelle 1 zeigt, reagieren die Chromverbindungen mit Aldehyden, nicht jedoch mit Ketonen, unter C-Alkylierung zu den Alkoholen 3<sup>[3]</sup>. Unverbrauchte Aldehyde konnten nicht zurückgewonnen werden, die Ketone allerdings auch nur zu 40–71%<sup>[4]</sup>.



Im Hinblick auf die Verwendung säureempfindlicher Substrate **2** dürfte bei den Organochromreagentien **1** vorteilhaft sein, daß sie wesentlich schwächere Lewis-Säuren als die genannten Titanreagentien sind. Wie die Versuche mit **1**,  $R=n\text{-C}_3\text{H}_7$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , zeigen, hat die Art, wie das Reagens erzeugt wurde, Einfluß auf die Alkohol-Ausbeute. – Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert und gaschromatographisch quantitativ bestimmt.

Eingegangen am 1. Oktober 1981 [Z 3]

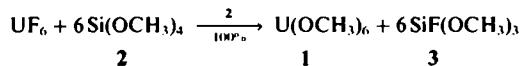
- [1] M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1011; M. T. Reetz, R. Steinbach, B. Wenderoth, *Synth. Commun.* 11 (1981) 261; B. Weidmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2451; B. Weidmann, L. Widler, A. G. Olivero, C. D. Maycock, D. Seebach, *ibid.* 64 (1981) 357.
  - [2] A. Segnitz in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1975, Bd. 13/7, auf S. 388 zit. Lit.
  - [3] Aldehydselektive Carbonylolefinierungen mit einem I-analogen Chrom-reagens: Th. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5031.
  - [4] Triphenylchrom reagiert mit Cyclohexanon zu I-Phenylcyclohexanol, 2-Cyclohexenyl-cyclohexanon und 2'-Phenyl-bicyclohexyl-1,2'-diol: R. P. A. Snedden, T. F. Burger, H. Zeiss, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 397.

## **Metallhexamethoxide\*\***

Von *Eberhard Jacob\**

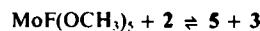
U(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, 1 interessiert als Substrat für die Anreicherung von Uran-235 durch Multiphotonendissoziation mit CO<sub>2</sub>-Laser<sup>[2]</sup>. Da die Verbindung schwierig zugänglich ist, versuchten wir eine Direktsynthese aus UF<sub>6</sub> durch Ligandenau austausch. In analoger Weise sollten bisher unbekannte Metallhexamethoxide herzustellen sein.

Als Ligandenüberträger wurde das flüchtige  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  2 gewählt.  $\text{UF}_6$  reagiert mit überschüssigem 2 im festen Cokondensat bei  $-196^\circ\text{C}$  unter partiellem, beim Erwärmen unter vollständigem Ligandenaustausch (IR-Dünnschichtspektren!). Auch im präparativen Maßstab (Molverhältnis der Edukte 1:10) gelingt so eine quantitative Umwandlung



und nach Abpumpen der Methoxysilane **2** und **3** erhält man reines **1**.

Unter ähnlichen Bedingungen reagiert  $\text{ReF}_6$  mit 2 zu einer purpurroten Lösung, aus der das bisher unbekannte  $\text{Re}(\text{OCH}_3)_6$ , 4 isoliert wurde (Ausbeute 80%); da 4 im Hochvakuum bei Raumtemperatur flüchtig ist, kann es durch Sublimation von den Nebenprodukten getrennt werden. Die analoge Umsetzung von  $\text{MoF}_6$  ergab erstmals  $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$ , 5 und verläuft wegen des Gleichgewichts



nur dann vollständig, wenn 3 schon während der Reaktion durch Abpumpen entfernt wird.  $\text{WF}_6$  reagiert mit 2 ohne merkliche Wärmetönung (Cokondensation nicht erforderlich) nach



Die Wolframverbindung **6** ist flüssig ( $F_p < -10^\circ\text{C}$ ) und setzt sich mit **2** nur teilweise zu  $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$  **7** um, d. h. die Gleichgewichtslage ist für den Austausch des letzten Fluorliganden ungünstiger als im Falle der Molybdänverbindung. Die vollständige Methoxylierung von **6** gelingt mit methanolischer  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung; **7** lässt sich durch Vakuumsublimation isolieren. Sämtliche Metallhexamethoxide sind flüchtige und in unpolaren Solventien sehr gut lösliche Festkörper.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Metallhexamethoxiden.

		U(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 1	Re(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 4	Mo(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 5	W(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 7
Fp	[°C]	69.1 ± 0.4	59.0 ± 1.0	67.6 ± 0.4	43.0 ± 0.2
Dampfdruck (25°C)	[μbar]	≈ 5	≈ 30	3	24
NMR [a]	$\delta^1\text{H}$	3.78	4.65	4.64	4.52
	$\delta^{13}\text{C}$	71.89	[b]	63.82	61.09
IR [c]	$\nu_1$ [c]	466	580	578	546
	$\nu_1$ [d]	443	537	535	—
	$\nu_1$	495.5 [g]	—	568	586
Raman [e]	$\nu_2$	400.6 [g]	—	455	475
	$\nu_3$	—	—	306	306
MS [f]		U(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Re(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Mo(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	W(OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>
Farbe		dunkelrot	braun	goldgelb	farblos

[a] In  $\text{CCl}_4$ -Lösung,  $\text{TMS} + \text{C}_2\text{D}_6$ , intern. [b] Aufgrund Paramagnetismus Verbreiterung ( $\delta^1\text{H}$ ) oder Nichtmeßbarkeit ( $\delta^{13}\text{C}$ ) der Resonanzfrequenz. [c] Argonmatrix, 10 K. [d] Dünnfilm,  $-60^\circ\text{C}$ . [e] Grundschwingungen des  $\text{MeO}_-$ -Gerüsts ( $\text{cm}^{-1}$ ). [f] Fragmente mit größter Masse. [g] Lit. [2].

6 ist bei 60–80°C unter verminderter Druck destillierbar, während die entsprechende Molybdänverbindung<sup>[9]</sup> hierbei teilweise zerfällt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (vgl. Tabelle 1) der Hexamethoxide in Lösung weisen auf gleich gebundene Methoxygruppen hin. In den Schwingungsspektren dominieren im Bereich unterhalb 600 cm<sup>-1</sup> die Gerüstschwingungen der MO<sub>6</sub>-Oktaeder. Die Raman-Spektren von festem 5 und 7 unterscheiden sich wenig von denen ihrer Lösungen. Die thermische Beständigkeit sinkt in der Reihe 7 > 1 > 5 > 4. Thermolyse von 1, 4 und 5 führt zur langsamen Abspaltung von CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wenig (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH bei 85°C. An feuchter Luft erfolgt rasche Hydrolyse (besonders bei 1 und 4). Die farbigen Verbindungen 1, 4 und 5 sind lichtempfindlich. 5 und 7 wirken als Methoxid-Donoren. Bei der Reaktion mit F<sub>2</sub> entstehen Metalloxidfluoride, COF<sub>2</sub> und HF.

Durch Anwendung der Tieftemperatur-Cokondensationstechnik<sup>[6]</sup> kann die bei  $UF_6$ ,  $ReF_6$  und  $MoF_6$  ausgeprägte oxidative Fluorierungswirkung zugunsten einer Austauschreaktion unterdrückt werden. Methoxygruppen sind genügend elektronegativ und sterisch anspruchslos,

[\*] Dr. E. Jacob  
Abteilung Physikalische Chemie, M.A.N. - Neue Technologie  
Postfach 500620, D-8000 München 50

[\*\*] Tieftemperaturkondensation von Fluorverbindungen, 5. Mitteilung. Für Diskussionsbeiträge sei Dr. W. Storch, Universität München, gedankt. - 4. Mitteilung: [1].

um höhere Oxidationsstufen – zum Beispiel  $\text{Re}^{\text{VI}}$  – stabilisieren zu können. Der hier vorgestellte Weg ist allgemein Benutzbar.

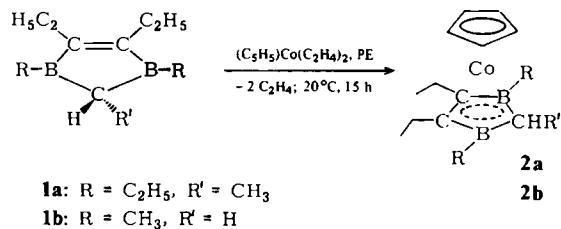
Eingegangen am 4. Juni,  
in erweiterter Fassung am 5. November 1981 [Z 997]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 317–330

- [1] E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1977) 255.
- [2] S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1036.
- [6] Vorsicht! Beim Aufstauen übereinander kondensierter Schichten besteht durch lokal möglichen Hexafluorid-Überschub Explosionsgefahr. Die Cokondensationstechnik bietet ein sicheres Verfahren, dies zu vermeiden.
- [9] D. W. Walker, J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* 1 (1971/72) 376.
- [11] L. B. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinkman, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 523.

### $\eta^5$ -Cyclopentadienyl( $\eta^5$ -1,3-diborolen)cobalt – ein neuer Typ von Sandwichkomplexen mit einem pentakoordinierten Kohlenstoffatom\*\*

Von Walter Siebert\*, Joseph Edwin und Hans Pritzkow

Bei der Synthese des paramagnetischen Tripeldecker-Sandwichkomplexes **3a**<sup>[1]</sup> aus dem  $\Delta^4$ -1,3-Diborolen **1a** und Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt fanden wir Spuren des roten Einkernkomplexes **2a**. Unsere Hypothese, daß der Zweikernkomplex **3** durch „Aufstockung“ des Sandwichs **2** mit dem Fragment  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$  entsteht, ließ sich jetzt durch die Reaktion von  $\eta^5$ -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt<sup>[2]</sup> mit **1b** über **2b** (65% Ausbeute,  $K_p = 70^\circ\text{C}/0.01$  Torr,  $F_p = 62^\circ\text{C}$ ) zum Tripeldecker **3b** (54% Ausbeute) beweisen. Analog ist **2a** aus **1a**<sup>[3]</sup> in Petrolether (PE) herstellbar (48% Ausbeute,  $F_p = 92^\circ\text{C}$ ).



Die Konstitution dieser neuartigen Sandwichkomplexe geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor: Im Massenspektrum tritt für **2a** das Molekülion bei  $m/z = 314$  (46%) und für **2b** bei  $m/z = 272$  (100% rel. Int.) auf. Die NMR-Spektren [ $\delta^{1}\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$ ] **2a**: 4.09 (s, 5), 2.3 (m, 2), 1.7 (m, 6), 1.35 (t, 6), 1.17 (t, 6), 0.94 (d, 3), –8.37 (q, 1); **2b**: 4.11 (s, 5), 2.3 (m, 2), 1.7 (m, 2), 1.17 (t, 6), 1.09 (s, 6), 0.11 (d, 1), –8.62 (d, 1) deutet in der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung für das Proton der  $\text{CHR}'$ -

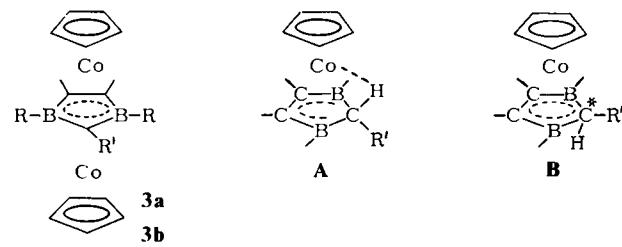
[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. J. Edwin  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1  
Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] II. Mitteilung über Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 10. Mitteilung: W. Siebert, H. Schmidt, R. Full, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 873.

Gruppe (Quartett bei –8.37 bzw. Dublett bei –8.62) eine besondere Bindungsbeziehung zum Cobaltatom an. Die an den Komplexen **2a** und **2b** gemessenen Werte von  $\delta^{11}\text{B}$  (27.5 bzw. 27.3) zeigen eine Hochfeldverschiebung um etwa 41 ppm gegenüber den freien Liganden **1a** und **1b**.

Anhand der 18-Elektronenregel erscheinen zwei Anordnungen möglich: A mit einer 3z/2e-Bindung  $\text{C}—\text{H}\cdots\text{Co}$  ist in Einklang mit  $^1\text{H}$ -NMR-Hochfeldverschiebungen, wie sie bei Komplexen mit  $\text{C}—\text{H}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkung beobachtet werden<sup>[4]</sup>. Die großen  $\Delta\delta^{11}\text{B}$ -Werte signalisieren eine starke Metall-Bor-Wechselwirkung, die weniger für die Anordnung A, sondern eher für eine *tetra*- oder *pentahapto*-Struktur B spricht.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** bestätigte die Anordnung B. Kristalldaten: rhombisch,  $\text{Pnma}$ ,  $a = 9.258(3)$ ,  $b = 15.253(4)$ ,  $c = 12.478(3)$  Å,  $V = 1762.02$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ; 2698 Reflexe, davon 2190 beobachtet,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.040$ . Die Ringe beider Liganden sind coplanar, die Abstände der Ringebenen zum Cobaltatom betragen 1.66 [ $\text{Co}—(\text{C}_5\text{H}_5)$ ] und 1.56 Å [ $\text{Co}—(\text{C}_2\text{B}_2\text{C})$ ]. Der Diborolenring zeigt im Vergleich zu anderen Sandwich- sowie zu Tripeldecker-Komplexen Unterschiede am Methylenkohlenstoffatom (C $^*$ ): Die B—C $^*$ -Bindung (1.63 Å) ist beträchtlich verlängert, das C-Atom der Methylgruppe ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) liegt 0.15 Å außerhalb der besten Ebene durch den  $\text{C}_2\text{B}_2\text{C}$ -Ring in Richtung zum Co-Atom; das H-Atom an C $^*$  befindet sich auf der anderen Seite des Ringes, es kommt in Kontakt mit den B-Atomen ( $\text{B}\cdots\text{H}$  1.70 Å). Trotz der Unsicherheit bezüglich der Lage des axialen Wasserstoffs interpretieren wir die spektroskopischen und strukturellen Daten wie folgt: In den Sandwichkomplexen **2** ist erstmals das C-Atom einer Methylenbrücke an ein elektronenarmes Metallzentrum gebunden ( $\text{Co}—\text{C}^*$  2.03 Å). Die 3z/2e-Wechselwirkung  $\text{H}\cdots\text{C}^*\cdots\text{Co}$  erfolgt vermutlich über ein Orbital mit starkem p-Charakter, da  $^1J_{\text{C}_1\text{H}}$  nur  $\approx 70$  Hz beträgt.

Die Aufstockung des Sandwichs **2** gelingt auch mit den Einelektronendonoren  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$  bzw.  $(\text{CO})_5\text{Mn}$ , wobei aus **2a** und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_5]_2$  bzw.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  unter Eliminierung eines Wasserstoffatoms die entsprechenden 30-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplexe (24 bzw. 80% Ausbeute) erhalten werden.

Eingegangen am 20. Mai,  
in geänderter Fassung am 9. November 1981 [Z 2a]

- [1] W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 868.
- [2] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- [3] P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286.
- [4] F. A. Cotton, A. G. Staniowski, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5074; S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *ibid.* 101 (1979) 6905.