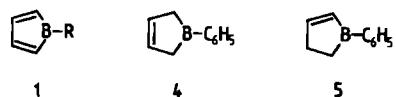
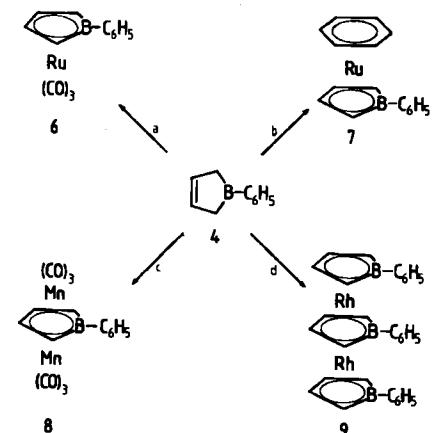


Wir berichten nun über ein allgemeines Syntheseprinzip, welches erstmals einen systematischen und variationsfähigen Zugang zu (Borol)metall-Komplexen ermöglicht. Umsetzung von 1-Phenyl-2,5-dihydroborol **4**^[7] mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen bewirkt katalytische Isomerisierung zu 1-Phenyl-2,3-dihydroborol **5**^[8] und dehydrierende Komplexierung unter Bildung von (η^5 -Borol)metall-Komplexen.



So reagiert **4** mit Ru₃(CO)₁₂ thermisch zum (Borol)tricarbonylruthenium-Komplex **6** (Ausbeute 35%). Mit Ru(C₆H₆)(C₆H₆) entsteht in flüssigem Benzol bei 160°C der Komplex **7** (22%) als Hauptprodukt. Die Reaktion mit Mn₂(CO)₁₀ in siedendem Mesitylen ergibt den Tripeldecker-Komplex **8** (15%). Besonders glatt verläuft die dehydrierende Komplexierung mit dem katalytisch hochaktiven [(C₂H₄)₂RhCl]₂, wobei bereits bei Raumtemperatur langsam der Tripeldecker-Komplex **9** (80–95%) gebildet wird.



a) Ru₃(CO)₁₂, Toluol, 90°C, 6 d; b: Ru(C₆H₆)(C₆H₆), Benzol, 160°C, 3 d; c: Mn₂(CO)₁₀, Mesitylen, 155–160°C, 3 d; d: [(C₂H₄)₂RhCl]₂, Tetrahydrofuran, 20°C, 16 h (danach 65°C, 4 h).

In den neuen Komplexen **6–9** liegen jeweils *pentahapto*-gebundene Borolringe vor. Dies ist für das 2-Ethyl-Derivat von **8** schon früher durch Röntgen-Strukturanalyse^[4] nachgewiesen worden und ist allgemein aus den ¹¹B-NMR-Daten abzuleiten^[1,3]. Für den Tripeldecker-Komplex **9** erscheint das ¹¹B-Signal des zentralen Liganden in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel^[3] bei höherem Feld als das Signal der äußeren Liganden und ist wegen der höheren Koordinationszahl am B-Atom weniger durch Kernquadrupol-Relaxation verbreitert.

Unser Syntheseprinzip lässt andere Gruppen am B-Atom zu, z. B. Alkyl-, Amino- und in Einzelfällen Halogensubstituenten. Die Einführung von organischen Substituenten an den Ring-C-Atomen ist ebenfalls möglich. Der im Verlauf der dehydrierenden Komplexierung aus dem Dihydroborol abgespaltene Wasserstoff wird je nach System als H₂ oder HCl eliminiert oder durch Olefin-Hydrierung (C₂H₄ → C₂H₆) verbraucht.

Eingegangen am 24. Juni 1983 [Z 427]

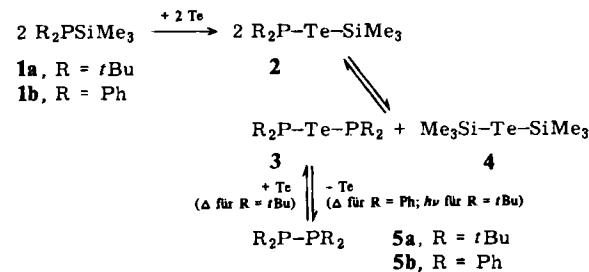
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1503–1510

- [1] G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 253.
- [3] G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, S. 381, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [4] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chem.* 88 (1976) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 433; G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 141.
- [7] G. E. Herberich, B. Heßner, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) C 35.
- [8] G. E. Herberich, B. Heßner, D. Söhnen, unveröffentlicht.

Kleine Heterocyclen mit Phosphor und Tellur**

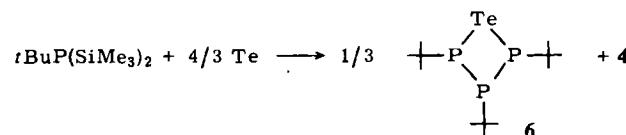
Von Wolf-Walther du Mont*, Tevfik Severengiz und Bernd Meyer

Tellur unterscheidet sich von den anderen Chalkogenen deutlich in der Reaktivität gegenüber Phosphanen; kennzeichnend ist die ausgeprägte Labilität von P^V-Te^{II}-Verbindungen (Telluroatom-Transfer zwischen Phosphanen)^[11]. So vermag sich Tellur in die P-Si-Bindung von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan **1a** einzuschieben, zu einer weiteren Oxidation des Tellurophosphinit **2a** ist es jedoch nicht fähig^[2a]. Das Insertionsprodukt **2a** setzt sich lediglich mit den symmetrisch substituierten Tellurverbindungen **3a** und **4** ins Gleichgewicht. Wir haben jetzt gefunden, daß ausgehend von einem weniger sperrigen Silylphosphan den Reaktionsschritten **1** → **2** und **2** → **3** + **4** eine neuartige P-P-Verknüpfung durch Detellurierung (**3** → **5**) folgt: Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan **1b** reagiert mit Tellur glatt zu Tetraphenyldiphosphan **5b** und Bis(trimethylsilyl)tellurid **4**.



Ein Tellurophosphinigsäureanhydrid **3b** ist offenbar nicht beständig und zerfällt unter Bildung des Diphosphan **5b**, umgekehrt kann aber das sperrigere Diphosphan **5a** mit elementarem Tellur thermisch zu **3a** reagieren^[2b].

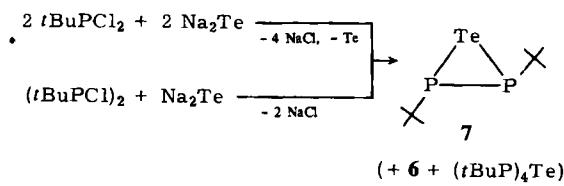
Alle drei Reaktionstypen: Te-Insertion, Dismutation und P-P-verknüpfende Detellurierung lassen sich heranziehen zur Erklärung der unerwarteten Bildung eines Telluratriphosphetans **6** aus *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan und Tellur.



[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, T. Severengiz, Dr. B. Meyer
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Der viergliedrige Heterocyclus **6** entsteht in praktisch quantitativer Rohausbeute (^{31}P -NMR), wenn das Silylphosphan mit Tellurpulver im Überschuß bei Raumtemperatur etwa 14 d gerührt wird. Nach Entfernen von **4** unter verminderter Druck bleibt **6** als rote Flüssigkeit zurück^[3]. Steigert man die Reaktionstemperatur, so bilden sich neben **6** auch Cyclophosphane ($t\text{BuP}_2$) $_n$ ($n = 3, 4$) und das Telluradiphosphiran **7**. Der dreigliedrige Heterocyclus **7** entsteht als Hauptprodukt, wenn Natriumtellurid mit *tert*-Butylchlorophosphan oder mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlor-diphosphoran umgesetzt wird.



Unsere Strukturvorschläge für **6** und **7** werden durch EI- und FI-MS-Daten sowie durch die ^{31}P - und ^{125}Te -NMR-Kopplungsmuster gestützt^[3]. Das hochaufgelöste ^{125}Te -NMR-Signal von **6** erscheint als in Triplets aufgespaltenes Dublett (Fig. 1). Der Betrag der Kopplung zwischen dem Te-Kern und den benachbarten P-Kernen unterscheidet sich charakteristisch von $\text{P}^{\text{V}}=\text{Te}^{\text{II}}$ -Kopplungen (1600–2300 Hz) und ist sogar kleiner als $^2J(\text{TeP})$.

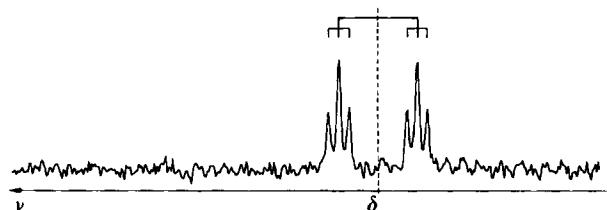


Fig. 1. ^{125}Te -NMR-Spektrum des Telluratriphosphen **6**. FT-NMR-Spektrometer Bruker WP 80, SF = 25.271 MHz für ^{125}Te , $\delta = 2994.568$ Hz (–118 ppm rel. Ditolyditellurid als Standard), $J = 84$ Hz (d), 10.7 Hz (t).

Das Telluradiphosphiran **7** – das erste Molekül mit Tellur in einem Dreiring^[2b] – kann man auch als Epitellurid des Di-*tert*-butyldiphosphens auffassen. Die NMR-Daten von **7** erlauben problemlos seine Einordnung in die Reihe der von Baudler et al. beschriebenen Thia- und Selenadi-phosphirane^[4]. Die Neigung zur Tellurabscheidung hat die Reinisolierung von **7** bisher verhindert – gleichwohl versuchen wir, aus der Detellurierung des Telluradiphosphirans präparativen Nutzen zu ziehen.

Eingegangen am 5. Juli 1983 [Z 449]

- [1] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C35.
- [2] a) W.-W. du Mont, *Angew. Chem.* 92 (1980) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 554; b) *Abstr. 3rd Int. Symp. Inorg. Ring Systems, Graz 1981*.
- [3] Die Zusammensetzung von **6** ist durch Elementaranalyse gesichert. Für die FI-MS-Spektren von **6** (M^+ bei m/z 394) und **7** (M^+ bei m/z 306) danken wir Prof. Dr. J. Müller, Technische Universität Berlin. ^{31}P -NMR-Daten: **6**: $\delta = -4, -60.2$ (AM₂, $J(\text{PP}) = \pm 172.6$ Hz); **7**: $\delta = -69$ (s, $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P}) = \pm 229.3$ Hz – Arbeitsvorschrift für die Herstellung von **6**: 22.4 g (95.6 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan [5] werden mit 16.9 g (132.4 mmol) Tellurpulver 14 d bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abdekantieren von überschüssigem Tellur wird **4** in eine N_2 -gekühlte Falle abgezogen. Der Rückstand wird mit 40 mL Pentan verdünnt, filtriert und bei 0.1 mbar wieder eingeengt. Es bleiben 22.2 g (57%) **6** als rote Flüssigkeit zurück.
- [4] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1044.
- [5] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* 107 (1974) 854.

Rb₇NaGe₈ und K₇NaGe₈, Zintl-Verbindungen mit Na(Ge₄)₂-Einheiten

Von Jaime Llanos, Reinhard Nesper und Hans Georg von Schnering*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die binären Zintl-Verbindungen ME (M = Na, K, Rb, Cs; E = Si, Ge) zeichnen sich durch die Tetrahedran-Anionen E_4^{4-} aus^[1]. Wir versuchten durch Synthese von ternären Verbindungen $\text{ME}_x\text{E}'_{4-x}$ bzw. $\text{M}_x\text{M}'_{4-x}\text{E}$ die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Strukturen abzugrenzen. Dabei erhielten wir einerseits gemischte Tetrahedran-Anionen in $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{Ge}_2$ mit NaSi-Struktur^[2], andererseits aber die Verbindungen K₇NaGe₈ und Rb₇NaGe₈ mit einer neuen kubischen Struktur. Die ternären Verbindungen bilden sich aus den Elementen als schwarze, metallisch glänzende Kristalle. Sie sind, so wie die binären Germanide, äußerst empfindlich und reagieren bei Feuchtigkeit unter Feuererscheinung. Genau untersucht wurde bisher die Rb-Verbindung^[3].

Der neue Strukturtyp enthält wie NaGe, KGe und RbGe wiederum die Tetrahedran-Anionen Ge_4^{4-} , die in ähnlicher Weise von den Kationen umgeben sind wie in den binären Phasen: Je vier Metallatome koordinieren die vier Tetraederflächen in der Art von μ_3 -Liganden. Dabei werden verzerrte Cubane M_4Ge_4 als primäre Baueinheiten gebildet. Deren variable Packung führt zu den genannten Strukturtypen^[4]. Die unterschiedliche Größe der Kationen in Rb₇NaGe₈ modifiziert dieses Strukturprinzip in über-

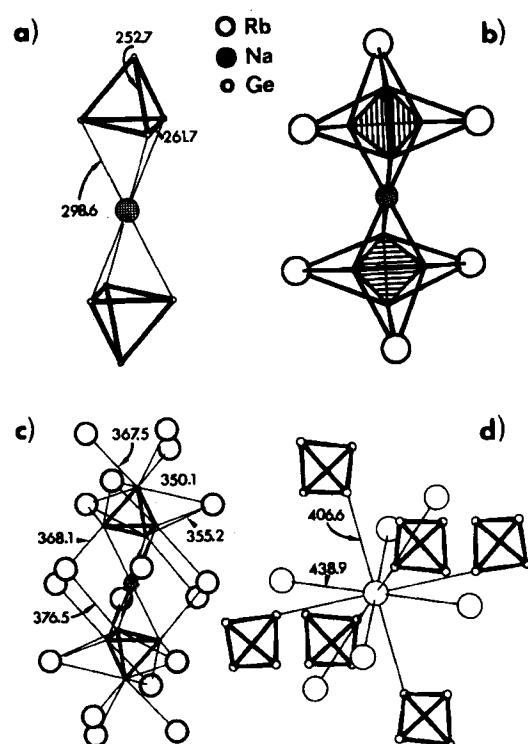


Fig. 1. Strukturelemente in Rb₇NaGe₈: a) Quasi-lineare Einheit $[\text{Na}(\text{Ge}_4)_2]$ mit deutlich vergrößerter Tetrahedranfläche in Koordinationsrichtung zum Na-Atom. b) Kondensiertes Doppelcuban Rb₇NaGe₈ mit starker Verzerrung zum Tetraederstern [5]. c) Weitere Umgebung des Doppelcubans. d) Umgebung von Rb₂: oktaedrische Koordination durch sechs Tetrahedranspitzen Ge₂ ohne direkten Anschluß an eine Cubaneinheit. Die benachbarten Atome der Sorte Rb₁ geben einen Eindruck von der Größe der Kaverne, in der Rb₂ liegt. Alle Abstandsangaben in pm.

* Prof. Dr. H. G. von Schnering, J. Llanos, Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80