

Methylvinylketon **2** über eine Wasserstoffbrücke vom Ketosauerstoff zu einer der NH-Gruppen an die *si*-Seite des komplexierten Substrats geführt wird. Mit diesem Modell läßt sich die geringere optische Induktion für Methylacetessigsäureethylester mit einer gegenüber **1** verringerten axial/äquatorial-Selektivität von Ester- und Ketocarbonylgruppe erklären. Mit (*-*)-1,2-Diaminocyclohexan und (*-*)-3-Phenyl-1,2-propandiamin im Co<sup>II</sup>-Komplex lassen sich die mit (nn)=(+)- und (*-*)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanidamin erhaltenen optischen Induktionen bisher nicht erreichen.

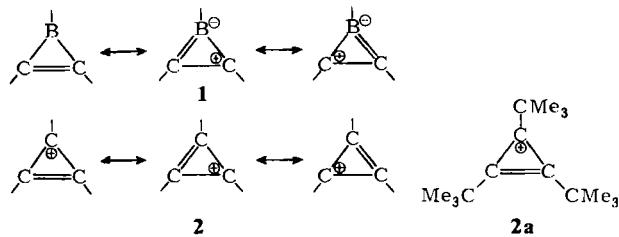
Eingegangen am 15. Dezember 1983 [Z 654]

- [1] H. Brunner, A. F. M. M. Rahman, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] a) L. Langström, G. Bergson, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 3118; b) H. Wynberg, R. Helder, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4057; c) K. Hermann, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2238; d) K. Suzuki, A. Ikegawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3277.
- [3] D. J. Cram, G. D. Y. Sogah, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 625.
- [4] a) K. Watanabe, K. Miyazaki, K. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3212; b) T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, H. Kinoshita, *ibid.* 45 (1972) 496; c) J. H. Nelson, P. N. Howells, G. C. DeLullo, G. L. Landen, R. A. Henry, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1246; d) C. P. Fei, T. H. Chan, *Synthesis* 1982, 467.
- [5] R. Meric, J.-P. Vigneron, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2059.
- [6] Y. Saito: *Inorganic Molecular Dissymmetry*, Springer, Berlin 1979, S. 53.
- [7] G. Frater, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 425.

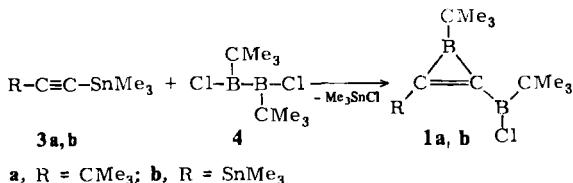
## 1-*tert*-Butylborirene\*\*

Von Christine Pues und Armin Berndt\*

Borirene **1** sind die einfachsten, mit Cyclopropenylum-Ionen **2** isoelektronischen Borarene<sup>[1]</sup>. Syntheseversuche blieben lange ohne Erfolg<sup>[2,3]</sup>, erst die Verwendung sperriger Substituenten am Bor ermöglichte kürzlich die Herstellung zweier Derivate<sup>[4–6,10]</sup>.



Wir fanden nun, daß die 1-*tert*-Butylborirene **1a**, **b** in praktisch quantitativer Rohausbeute aus den Trimethylstannylalkinen **3** und 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) **4** zugänglich sind.



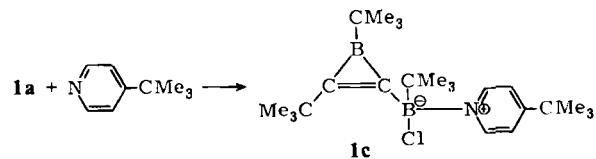
Die Strukturen von **1a** und **1b** sind in Einklang mit den Massenspektren und den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- sowie <sup>11</sup>B-NMR-Daten<sup>[7]</sup>. Wie die mesomeren Grenzstrukturen von **1** erwarten ließen, sind die B-Atome des Dreirings in **1a** und **1b** aufgrund ihrer relativ hohen  $\pi$ -Elektronendichte stark abschirmt ( $\delta = 43$  bzw.  $49$  gegenüber  $\delta = 81$  bei Boriranen<sup>[8]</sup>) und die C-Atome deutlich entschirmt ( $\delta = 184.3$  und  $186.6$

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, C. Pues

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

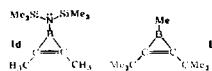
bzw.  $183.8$  und  $215.3$ <sup>[9]</sup>). Die Ring-C-Atome des mit **1a** vergleichbaren **2a** haben eine chemische Verschiebung von  $\delta = 181.6$ . Die Abschirmung des Ring-B-Atoms in **1a** gegenüber der in Boriranen ist mit  $\Delta\delta = 38$  ppm deutlich größer als die Abschirmung des B-Atoms in **1d** ( $\delta(^{11}B) \approx 27$ )<sup>[4]</sup> gegenüber der in Dimethyl-bis(trimethylsilyl)aminoboran<sup>[11]</sup> ( $\delta(^{11}B) = 57.7$ )<sup>[12]</sup> mit  $\Delta\delta = 31$  ppm. Wir schließen daraus, daß die Elektronenlücke am Bor in **1d** nicht nur mit den  $\pi$ -Elektronen des Dreirings, sondern auch mit dem Elektronenpaar am Stickstoff in Wechselwirkung tritt.



Mit 4-*tert*-Butylpyridin reagiert **1a** zu einem kristallinen Addukt **1c**, dessen Struktur durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>[7]</sup> bewiesen ist. Die Addition des Pyridins an das exocyclische B-Atom folgt aus der gegenüber **1a** relativ wenig geänderten Verschiebung des Ring-B-Atoms ( $\delta = 47$  gegenüber  $43$ ). Sie wird bestätigt durch die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome ( $\delta = 182.9$  und  $193.1$ ), die denen in **1a** ähneln. Kristalle von **1c** für eine Röntgen-Strukturanalyse, durch die sich die berechneten<sup>[1b,c]</sup> Bindungslängen in Borirenen überprüfen ließen, konnten noch nicht erhalten werden.

Eingegangen am 29. November 1983 [Z 639]

- [1] a) M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* 18 (1962) 107; b) C. U. Pittman, Jr., A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 373; c) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [2] J. J. Eisch, L. J. Gonsior, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 53; J. J. Eisch, H. P. Becker, *ibid.* 171 (1979) 141, zit. Lit.; Nachweis durch Absangreaktionen: J. J. Eisch, J. E. Galle, IMEBORON V: 5th Int. Symp. Boron Chem., Abstr. C B 7 (1983) 23.
- [3] S. M. van der Kerk, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C11, zit. Lit.
- [4] C. Habben und A. Meller (IMEBORON V: 5th Int. Symp. Boron Chem., Abstr. C A 4 (1983) 9) berichteten über die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Borirens **1d** ( $\delta(^{11}B) \approx 27$ ).
- [5] Für das zusammen mit anderen Verbindungen erhaltenen 2,3-Di-*tert*-butyl-1-methyl-boriren **1e** [6] wurde keine <sup>11</sup>B-Verschiebung angegeben; die <sup>13</sup>C-Verschiebung der Gerüst-C-Atome ( $\delta = 127$ – $133$ ) liegt nicht im für Borirene charakteristischen Bereich (siehe Text) [10].
- [6] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48.



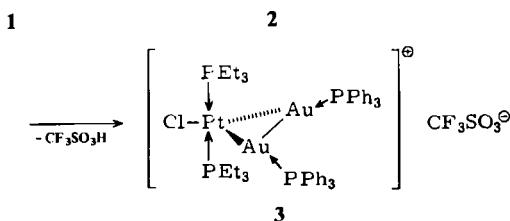
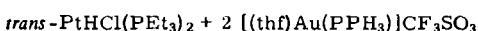
- [7] **1a**: farblose Flüssigkeit,  $K_p = 68^\circ\text{C}/2$  Torr; <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.17, 1.09, 1.01$  (s, je 9 H, *tBu*); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 186.6, 184.3$  (s, je 1C, C=C,  $-30^\circ\text{C}$ ); 29.3, 28.9, 27.5 (q, je 3C, *tBu*), 34.8 (s, 1C, CMe<sub>3</sub>), 25.5, 18.0 (s, je 1C, CMe<sub>3</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ ); <sup>11</sup>B-NMR (32 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 72$  (1B, BC<sub>1</sub>), 43 (1B, BC<sub>2</sub>); IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ ; MS (Intensitäten [%] im Molekülionenbereich ( $m/z$  250–255)): exp. 3.74, 40.85, 100, 22.07, 34.09, 4.8; ber. 4.8, 42.95, 100, 29.26, 33.24, 5.03. – **1b**: gelbe Flüssigkeit;  $K_p = 60^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.13, 1.01$  (s, je 9 H, *tBu*), 0.31 (s, 9 H, SnMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 215.3, 183.8$  (s, je 1C, C=C,  $-35^\circ\text{C}$ ); 28.9, 27.5 (s, je 3C, *tBu*), 25.2, 18.4 (s, je 1C, CMe<sub>3</sub>,  $-35^\circ\text{C}$ ),  $-8.9$  (s, 3C, SnMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 73$  (1B, BC<sub>1</sub>), 49.0 (1B, BC<sub>2</sub>); IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ . – **1c**: weißer Feststoff, <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 9.16$  (m, 2H, *ortho*), 7.53 (m, 2H, *meta*), 1.35, 1.17, 1.16, 0.7 (s, je 9 H, *tBu*); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 193.1, 182.9$  (s, je 1C, CBC,  $-30^\circ\text{C}$ ), 166.1 (s, 1C, *para*), 145.8 (d, 2C, *ortho*), 121.1 (d, 2C, *meta*), 35.5, 34.8 (s, je 1C, CMe<sub>3</sub>), 30.5, 30.2, 30.1, 28.0 (q, je 3C, *tBu*), 22.4, 18.5 (s, je 1C, CMe<sub>3</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ ); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 47$  (1B, BC<sub>1</sub>), 9 (1B, B–N); MS ( $m/z$ , 28 eV): 252 ( $M^+ - 135$ , 1.4%), 135 ( $M^+ - 252$ , 100). – **2a**: <sup>13</sup>C-NMR (DMSO):  $\delta = 181.6$  (s, Ring-C-Atome), 34.5 (s, CMe<sub>3</sub>), 27.3 (q, *tBu*).

- [8] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.  
[9] Zu einer vergleichbaren Tieffeldverschiebung führt der Ersatz einer Me<sub>3</sub>C- durch eine Me<sub>3</sub>Sn-Gruppe im Di-*tert*-butylacetylen: B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 353.  
[10] Ergänzung (19. Dezember 1983): Inzwischen wurden für die chemischen Verschiebungen der Ringatome von 1e folgende Werte gemessen:  $\delta^{(13)\text{C}} = 180.1$ ,  $\delta^{(11)\text{B}} = 35.9$  oder 38.5. P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung.  
[11] Den Vergleich von 1d mit einem Boran anstelle des bisher unbekannten 1-Bis(trimethylsilyl)aminoborans halten wir für gerechtfertigt, da Trialkylborane ähnliche  $\delta^{(11)\text{B}}$ -Werte aufweisen.  
[12] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 49.

## Synthese des ersten Pt-Au-Clusters durch unerwarteten H<sup>+</sup>-Austausch an trans-PtH(Cl)L<sub>2</sub>\*\*

Von Pierre Braunstein\*, Hans Lehner, Dominique Matt, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio-Camellini

Bei den Monohydridokomplexen *trans*-PtH(Cl)L<sub>2</sub> (L = Phosphan) waren bisher zwei Typen von Austauschreaktionen bekannt: Entweder wird das Chlorid-Ion (z. B. gegen Carbanionen<sup>[1]</sup>) oder Carbonylmallate<sup>[2]</sup>) oder das Hydridion (z. B. gegen ein Chlorid-Ion (mit HCl)<sup>[3]</sup>) ausgetauscht. Wir berichten hier über einen neuen Reaktionstyp, bei dem H<sup>+</sup> durch ein Au<sub>2</sub>-Fragment ersetzt wird.



Bei der Umsetzung von *trans*-PtHCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 mit zwei Äquiv. [(thf)Au(PPPh<sub>3</sub>)]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 2 (thf = Tetrahydrofuran) entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der PtAu<sub>2</sub>-Cluster 3<sup>[9]</sup>. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 3 enthält zwei Signalgruppen bei  $\delta = 42.0$  und 35.7, die von den PPh<sub>3</sub>- bzw. PEt<sub>3</sub>-Gruppen herrühren. Beide Signalgruppen bestehen aus einem zentralen Triplet ( $^3J_{P,P} \approx 4$  Hz) mit zugehörigen Pt-Satellitensignalen ( $^1J_{P,P} = 2197$  Hz,  $^2J_{P,P} = 792$  Hz).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[4]</sup> bildet das Metallgerüst ein gleichschenkliges Dreieck mit einem fünfach koordinierten Pt-Atom und zwei dreifach koordinierten Au-Atomen. Die Pt-Au-Abstände (ca. 2.601 Å) sprechen für Metall-Metall-Bindungen. Zwar wurden schon früher Komplexe mit Au-Übergangsmetall-Bindungen charakterisiert<sup>[5]</sup>, doch ist 3 der erste mit einer Pt-Au-Bindung. Der Abstand zwischen den beiden Au-Atomen (2.737 Å) ist kürzer als der Au-Au-Abstand im Metall (2.884 Å), und er ist einer der kürzesten Abstände, die in Au-Clustern überhaupt gefunden wurden<sup>[6]</sup>; dies spricht für eine bindende Au-Au-Wechselwirkung.

[\*] Dr. P. Braunstein, Dr. H. Lehner, Dr. D. Matt  
Laboratoire de Chimie de Coordination, ERA 670 CNRS  
Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio-Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C.N.R.  
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministère des Relations Extérieures (Stipendium für H. L.), von Johnson-Matthey Co. Ltd. (Leihgabe von NaAuCl<sub>4</sub>), vom CNRS und von der NATO (Grant 257/83 an P. B. und A. T.) unterstützt.

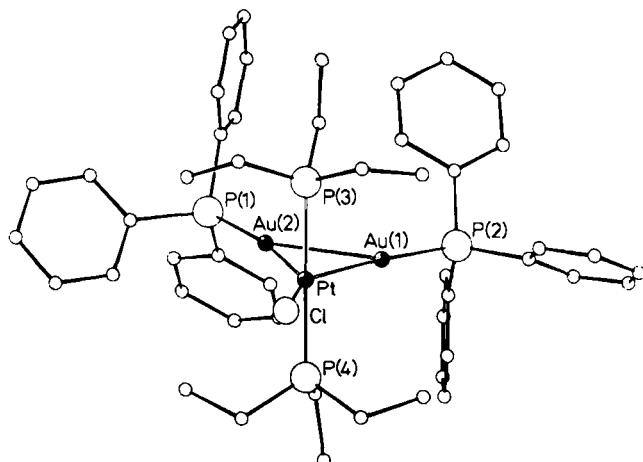


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [4]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1–Au2 2.737(3), Pt–Au1 2.600(3), Pt–Au2 2.601(4), Au1–P2 2.261(10), Au2–P1 2.264(7), Pt–Cl 2.396(11), Pt–P3 2.298(9), Pt–P4 2.298(9), Pt–Au1–Au2 58.2(1), Pt–Au2–Au1 58.2(1), Au1–Pt–Au2 63.5(1), Pt–Au1–P2 173.1(3), Au2–Au1–P2 128.6(3), Au1–Au2–P1 136.6(3), Pt–Au2–P1 165.1(3), P3–Pt–P4 178.3(4), Au1–Pt–Cl 148.6(3), Au2–Pt–Cl 147.9(3).

Das Pt-Atom in 3 ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (P1, P2, Cl, Au1, Au2 und Pt befinden sich fast in einer Ebene), was an die Struktur anderer Dimetall-Platin-Komplexe erinnert<sup>[7,8]</sup>. Diese Koordination, der geringe Au-Au-Abstand und die PtAuP-Winkel sind in Einklang mit der in Abbildung 2 gezeigten Zweielektronen-Dreizentren(2e<sub>3z</sub>)-Bindung. 3 ähnelt damit den kationischen Alkinmetall-Komplexen 4. Dies unterstreicht, daß Alkine RC≡CR und das Au<sub>2</sub>-Fragment L→Au–Au←L sich ähnlich verhalten.

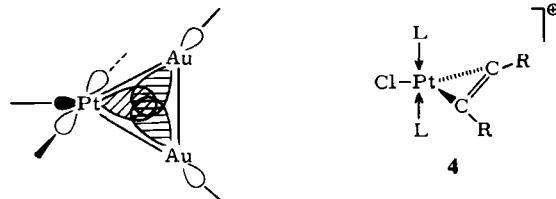


Abb. 2. 2e<sub>3z</sub>-Bindung des Metallgerüsts von 3 (links) und Struktur kationischer Alkinkomplexe 4 (rechts).

Die unerwartete Reaktivität von 1 ist erklärbar, wenn man einen Elektronentransfer vom Pt-Atom auf [AuPPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> mit nachfolgender H<sup>+</sup>-Abspaltung aus 1 annimmt; die entstehende PtAu-Zwischenstufe könnte dann ein weiteres Fragment [AuPPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> addieren, wobei 3 entstünde. Es könnte aber auch eine  $\mu_2$ -H-Spezies involviert sein. Dies wäre im Zusammenhang mit Reaktivitätsstudien an Dimetall-Platin-Hydridokomplexen von Bedeutung<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 19. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 15. Februar 1984 [Z 658]

- [1] L. Abis, R. Santis, J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 263.  
[2] O. Bars, P. Braunstein, *Angew. Chem.* 94 (1982) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 308.  
[3] R. Ros, R. A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 75.  
[4] Triklin; Raumgruppe PT, Z=2, a=14.209(14), b=21.938(14), c=10.614(5) Å,  $\alpha=81.65(6)$ ,  $\beta=106.89(7)$ ,  $\gamma=76.57(7)$ , V=2998(4) Å<sup>3</sup>, 4204 beobachtete Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ), Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, R=0.062, R<sub>w</sub>=0.068. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50764, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[5] P. Braunstein, J. Dehand, *J. Organomet. Chem.* 88 (1975) C24; P. Braunstein, U. Schubert, M. Burgard, *Inorg. Chem.*, im Druck.  
[6] P. G. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102; C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 843; E. Roland, K. Fischer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 95 (1983) 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 326.