

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-ethandiamin erhaltenen optischen Induktionen bisher nicht erreichen.

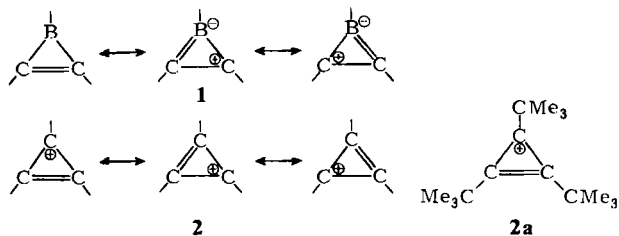
Eingegangen am 15. Dezember 1983 [Z 654]

- [1] H. Brunner, A. F. M. M. Rahman, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.  
 [2] a) B. 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. Miyazu, 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.

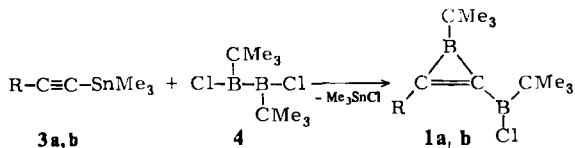
## 1-tert-Butylborirene\*\*

Von Christine Pues und Armin Berndt\*

Borirene 1 sind die einfachsten, mit Cyclopropenylum-Ionen 2 isoelektronischen Borarene<sup>[1]</sup>. Syntheseveruche 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>.



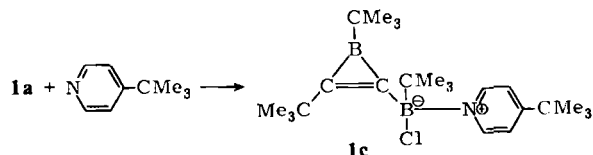
Wir fanden nun, daß die 1-tert-Butylborirene 1a,b in praktisch quantitativer Rohausbeute aus den Trimethylstannylalkinen 3 und 1,2-Di-tert-butyl-1,2-dichloridboran(4) 4 zugänglich sind.



a, R = CMe<sub>3</sub>; b, R = SnMe<sub>3</sub>

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 abgeschirmt ( $\delta$ =43 bzw. 49 gegenüber  $\delta$ =81 bei Boriranen<sup>[8]</sup>) und die C-Atome deutlich entschirmt ( $\delta$ =184.3 und 186.6

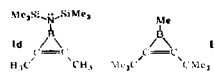
bzw. 183.8 und 215.3<sup>[9]</sup>). Die Ring-C-Atome des mit 1a vergleichbaren 2a haben eine chemische Verschiebung von  $\delta$ =181.6. Die Abschirmung des Ring-B-Atoms in 1a gegenüber der in Boriranen ist mit  $\Delta\delta$ =38 ppm deutlich größer als die Abschirmung des B-Atoms in 1d ( $\delta(^{11}\text{B})\approx 27$ )<sup>[4]</sup> gegenüber der in Dimethyl-bis(trimethylsilyl)aminoboran<sup>[11]</sup> ( $\delta(^{11}\text{B})=57.7$ )<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. Koreschkov, 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 Abfangreaktionen: 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 ( $\delta(^{11}\text{B})\approx 27$ ).  
 [5] Für das zusammen mit anderen Verbindungen erhaltene 2,3-Di-tert-butyl-1-methylboriren 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, *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =186.6, 184.3 (s, je 1 C, C=C,  $-30^\circ\text{C}$ ); 29.3, 28.9, 27.5 (q, je 3 C, *t*Bu), 34.8 (s, 1 C, CMe<sub>3</sub>), 25.5, 18.0 (s, je 1 C, CMe<sub>3</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ ); <sup>11</sup>B-NMR (32 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =72 (1 B, BCl), 43 (1 B, BC<sub>3</sub>); IR (Film):  $\tilde{\nu}$ =1680 cm<sup>-1</sup>; MS (Intensitäten [%] im Molekularionenbereich ( $m/z$  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, *t*Bu), 0.31 (s, 9 H, SnMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$ =215.3, 183.8 (s, je 1 C, C=C,  $-35^\circ\text{C}$ ); 28.9, 27.5 (s, je 3 C, *t*Bu), 25.2, 18.4 (s, je 1 C, CMe<sub>3</sub>,  $-35^\circ\text{C}$ ),  $-8.9$  (s, 3 C, SnMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$ =73 (1 B, BCl), 49.0 (1 B, BC<sub>3</sub>); IR (Film):  $\tilde{\nu}$ =1620 cm<sup>-1</sup>. – 1c: weißer Feststoff; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$ =9.16 (m, 2 H, *ortho*), 7.53 (m, 2 H, *meta*), 1.35, 1.17, 1.16, 0.7 (s, je 9 H, *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$ =193.1, 182.9 (s, je 1 C, CBC,  $-30^\circ\text{C}$ ), 166.1 (s, 1 C, *para*), 145.8 (d, 2 C, *ortho*), 121.1 (d, 2 C, *meta*), 35.5, 34.8 (s, je 1 C, CMe<sub>3</sub>), 30.5, 30.2, 30.1, 28.0 (q, je 3 C, *t*Bu), 22.4, 18.5 (s, je 1 C, CMe<sub>3</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ ); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$ =47 (1 B, BC<sub>3</sub>), 9 (1 B, 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, *t*Bu).

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

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

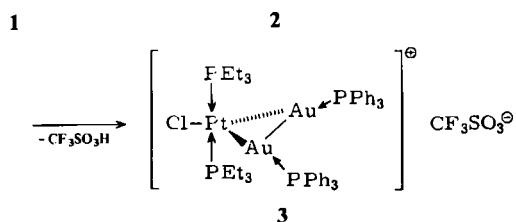
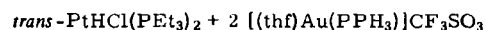
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [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  $\text{Me}_3\text{C}$ - durch eine  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -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)aminoborirans 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 $\text{H}^\oplus$ -Austausch an $\text{trans-PtH}(\text{Cl})\text{L}_2^{**}$

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

Bei den Monohydridokomplexen  $\text{trans-PtH}(\text{Cl})\text{L}_2$  ( $\text{L}$  = Phosphan) waren bisher zwei Typen von Austauschreaktionen bekannt: Entweder wird das Chlorid-Ion (z. B. gegen Carbanionen<sup>[1]</sup> oder Carbonylmetallate<sup>[2]</sup>) oder das Hydridion (z. B. gegen ein Chlorid-Ion (mit  $\text{HCl}$ )<sup>[3]</sup>) ausgetauscht. Wir berichten hier über einen neuen Reaktionstyp, bei dem  $\text{H}^\oplus$  durch ein  $\text{Au}_2$ -Fragment ersetzt wird.



Bei der Umsetzung von  $\text{trans-PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$  **1** mit zwei Äquiv.  $\text{[(thf)Au(PPh}_3\text{)]CF}_3\text{SO}_3$  **2** (thf = Tetrahydrofuran) entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der  $\text{PtAu}_2$ -Cluster **3**<sup>[9]</sup>. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** enthält zwei Signalgruppen bei  $\delta = 42.0$  und 35.7, die von den  $\text{PPh}_3$ - bzw.  $\text{PEt}_3$ -Gruppen herrühren. Beide Signalgruppen bestehen aus einem zentralen Triplett ( $^3J_{\text{P,P}} \approx 4$  Hz) mit zugehörigen Pt-Satellitensignalen ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 2197$  Hz,  $^2J_{\text{P,Pt}} = 792$  Hz).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[4]</sup> bildet das Metallgerüst ein gleichschenkliges Dreieck mit einem fünffach 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 Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio-Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica 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  $\text{NaAuCl}_4$ ), vom CNRS und von der NATO (Grant 257/83 an P. B. und A. T.) unterstützt.

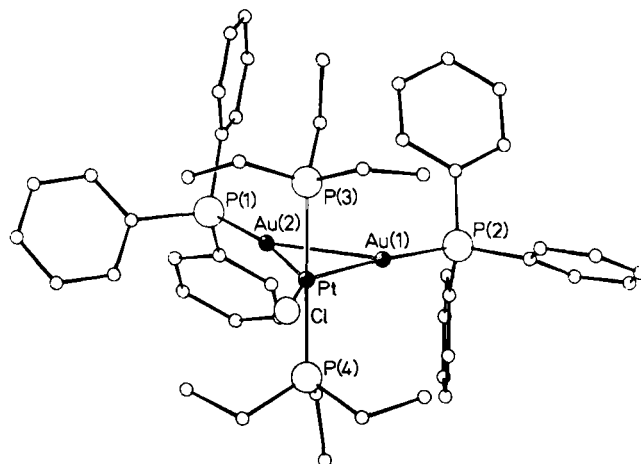


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [4]. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel  $^\circ$ : Au1–Au2 2.737(3), Pt–Au1 2.600(3), Pt–Au2 2.601(4), Au1–P2 2.261(10), Au2–P1 2.264(7), Pt–Cl 2.396(11), Pt–P3 2.298(9), Pt–P4 2.298(9), Pt–Au1–Au2 58.2(1), Pt–Au2–Au1 58.2(1), Au1–Pt–Au2 63.5(1), Pt–Au1–P2 173.1(3), 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  $\text{PtAuP}$ -Winkel sind in Einklang mit der in Abbildung 2 gezeigten Zweielektronen-Dreizentren( $2e3z$ )-Bindung. **3** ähnelt damit den kationischen Alkinmetall-Komplexen **4**. Dies unterstreicht, daß Alkine  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  und das  $\text{Au}_2$ -Fragment  $\text{L}-\text{Au}-\text{Au}-\text{L}$  sich ähnlich verhalten.

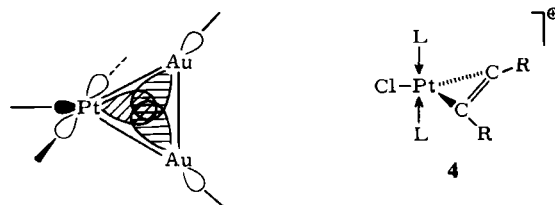


Abb. 2.  $2e3z$ -Bindung des Metallgerüsts von **3** (links) und Struktur kationischer Alkinmetall-Komplexe **4** (rechts).

Die unerwartete Reaktivität von **1** ist erklärbar, wenn man einen Elektronentransfer vom Pt-Atom auf  $[\text{AuPPh}_3]^\oplus$  mit nachfolgender  $\text{H}^\oplus$ -Abspaltung aus **1** annimmt; die entstehende  $\text{PtAu}$ -Zwischenstufe könnte dann ein weiteres Fragment  $[\text{AuPPh}_3]^\oplus$  addieren, wobei **3** entstünde. Es könnte aber auch eine  $\mu_2\text{-H}$ -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  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 14.209(14)$ ,  $b = 21.938(14)$ ,  $c = 10.614(5)$  Å,  $\alpha = 81.65(6)$ ,  $\beta = 106.89(7)$ ,  $\gamma = 76.57(7)^\circ$ ,  $V = 2998(4)$  Å<sup>3</sup>, 4204 beobachtete Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $R = 0.062$ ,  $R_w = 0.068$ . 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.