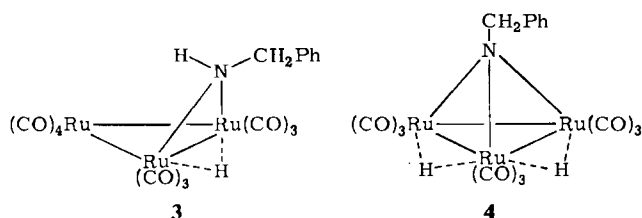


ganden und die beiden verbrückten Rutheniumatome befinden sich in einer Ebene, die von der Ru₃-Ebene um 109° weggeneigt ist.

Weitergehende Hydrierung von **2** sollte zum kürzlich beschriebenen **3**^[6] führen. Erneute Umsetzung von **2** mit H₂ wie zuvor lieferte jedoch nach 90 min 49% des orangefarbenen μ₃-η¹-Komplexes **4**. Die Zusammensetzung von **4** ergibt sich aus den Analysen und dem EI-Massenspektrum, seine Struktur läßt sich aus der Verwandtschaft seiner Spektren^[3] mit denen anderer Komplexe H₂Ru₃(CO)₉(μ₃-X)^[7] ableiten. **4** ist das Produkt einer oxidativen Addition der NH-Einheit des Benzylamido-Liganden in **3** an das freie Rutheniumatom unter CO-Abspaltung. Die Annahme, daß **3** eine Zwischenstufe auf dem Weg von **2** nach **4** ist, ließ sich dadurch erhärten, daß reines **3**^[6] unter den gewählten Reaktionsbedingungen in **4** überging.



Die Bindung und Aktivierung der Substrate in diesen Komplexen durch mehrere Metallatome ist ein Beispiel für die Cluster-Oberflächen-Analogie. Zum Unterschied vom Fe₃/Nitril-System^[1], bei dem die wesentlichen Schritte an μ₃-gebundenen CN-haltigen Liganden ablaufen, zeigt sich hier, daß auch bei Koordination nur über das N-Atom und nur an zwei Metallatome die vollständige Hydrierung der C≡N-Bindung bei Normaldruck möglich ist. Wir bemühen uns, den **2** vorausgehenden Komplex des unveränderten Benzonitrils zu gewinnen und einen Weg zur Abspaltung des Benzylamins aus **4** zu finden.

Eingegangen am 24. Januar,
in veränderter Fassung am 21. Februar 1984 [Z 685]

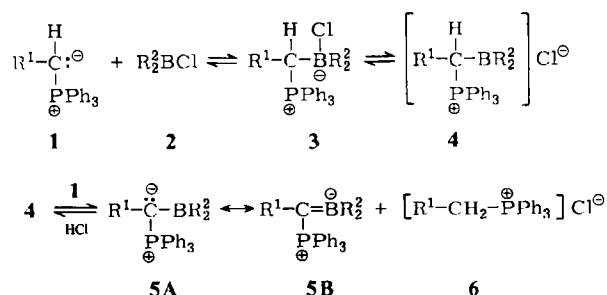
- [1] M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7238, 7255.
[2] E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1572.
[3] ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS) von **2**: δ = 9.08 (NCH), 7.58 (Ph, m), -13.30 (Ru₂H); **4**: δ = 7.33 (Ph, m), 5.04 (CH₂), -17.13 (Ru₂H). - IR-Daten (C₆H₁₂, cm⁻¹) von **2**: 2097 w, 2061 vs, 2051 s, 2020 s, 2003 m, 1997 m, 1985 w, 1965 vw, 1952 vw; **4**: 2111 w, 2078 s, 2068 sh, 2052 vs, 2042 sh, 2028 w, 2010 s, 1992 s, 1980 m.
[4] Monoklin, P2₁, a = 960.5(2), b = 929.4(2), c = 1306.0(3) pm, β = 111.23(2)°, Z = 2, 2463 Reflexe, R = 0.031. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50674, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] G. Fauvet, M. Massaux, R. Chevalier, *Acta Crystallogr.* **B34** (1978) 1376.
[6] P. M. Lausarot, G. A. Vaglio, M. Valle, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1391.
[7] E. Sappa, O. Gambino, G. Cetini, *J. Organomet. Chem.* **35** (1972) 375; E. Sappa, L. Milone, *ibid.* **61** (1973) 383.

Dialkylboryl-substituierte Triphenylphosphoniumylide

Von Hans Jürgen Bestmann* und Thomas Arenz

Das Wasserstoffatom in Triphenylphosphoniumyliden vom Typ **1** läßt sich durch Reaktionen mit Halogenverbindungen im Molverhältnis 2:1 unter Umylidierung^[1] austauschen^[2,3]. Bisher wurden diese Reaktionen nur mit Halogeniden von Elementen der 4.-7. Hauptgruppe des Periodensystems durchgeführt^[2,3].

Man kann erwarten, daß Ylide, bei denen ein Element der 1.-3. Hauptgruppe mit dem carbanionischen Kohlenstoff verbunden ist, stabiler als **1** sind. Deshalb haben wir zunächst die leicht zugänglichen Dialkylchlorborane **2**^[4] mit Phosphoranen **1** umgesetzt^[5].



Die Reaktion verläuft in siedendem Benzol wie erwartet unter Umylidierung und Bildung der α-dialkylboryl-substituierten Triphenylphosphoniumylide **5**^[6] (Tabelle 1) und der aus der Lösung ausfallenden Phosphoniumsalze **6**. Wir nehmen an, daß primär das Addukt **3** entsteht^[7], das sich anschließend in **4** umwandelt. Bei der Einwirkung von **1** auf **3** oder **4** erhält man die Produkte **5** und **6**.

Tabelle 1. Dialkylboryl-substituierte Triphenylphosphoniumylide **5** durch Umsetzung von **1** mit **2** im Molverhältnis 2:1. NMR: δ-Werte, ν_{1/2} = Linienbreite im ¹¹B-NMR-Spektrum.

R ¹	R ²	Ausb. [%]	³¹ P [a]	¹¹ B [d]	ν _{1/2} [Hz]	MS Int. [%] im Molekülbereich M ⁺ - 1 M ⁺ M ⁺ + 1
a	CH ₃	65	+26.2	+56 [d]	436	22
b	C ₂ H ₅	85	+27.0	+55 [e]	402	24
c	CH ₃	88	+24.2	+54 [d]	344	23
d	C ₆ H ₅	76	+19.2	+52 [e]	384	22.5
e	C ₆ H ₅	71	+20.6	+58 [e]	360	24
f	C ₆ H ₅	70	+20.7	+51 [d]	[f]	21.5

[a] In C₆D₆, H₃PO₄ als externer Standard. [b] Cyclopentyl. [c] Cyclohexyl. [d] In C₆D₆ bei RT; Et₂O-BF₃ als externer Standard. [e] In [D₈]Toluol, 80°C; Et₂O-BF₃ als externer Standard. [f] Extrem flache Bande.

Die durch die Mesomerie **5A** ↔ **5B** beschreibbaren neuen Ylide sind kristalline Verbindungen, die sich beim Erhitzen über ein weites Temperaturintervall langsam zersetzen, ohne scharf zu schmelzen. Die ¹H-NMR-Daten von **5** entsprechen den Erwartungen. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Absorption der unmittelbar an Bor gebundenen C-Atome durch starke Linienverbreiterung gekennzeichnet. Im ¹¹B-NMR-Spektrum tritt ein breites Signal bei etwa δ = 50 auf (Diethylether-Trifluorboran als externer Standard), während Trialkylborane bei δ = 80 absorbieren. Das ³¹P-NMR-Signal liegt im Bereich δ = +20 bis +27 (H₃PO₄ als externer Standard) und ist damit gegenüber dem des Ylids **1** zu tieferem Feld in den Resonanzbereich stabiliert Phosphoniumylide verschoben. Wir führen die Verschiebung der ¹¹B- und ³¹P-NMR-Signale gegenüber Trialkylboranen nach hohem Feld einerseits und dem

* Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. T. Arenz
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Phosphoran **1** nach tiefem Feld andererseits auf die Beteiligung der mesomeren Grenzform **5B** mit partieller B=C-Doppelbindung zurück.

Leitet man in eine Lösung von **5** in Ether oder Tetrahydrofuran wasserfreien Chlorwasserstoff, so zerfallen die Titelverbindungen **5** in die Edukte **1** und **2**. Bei der HCl-Anlagerung entsteht **3**, wobei nicht entschieden werden kann, ob die Phosphoniumchloridstufe **4** durchlaufen wird. **3** zerfällt in einer Gleichgewichtsreaktion in **2** und **1**. Mit HCl reagiert **1** weiter zum Phosphoniumsalz **6** und wird somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Das gebildete Chlorboran **2** wurde durch Umsetzung mit Methanol und anschließende Umwandlung des Dialkylborinats in das Keton nachgewiesen^[8].

Eingegangen am 24. Januar,
in veränderter Fassung am 29. Februar 1984 [Z 687]

- [1] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58.
[2] a) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 609, 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 583, 645; b) H. J. Bestmann, R. Zimmermann in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 636 ff.
[3] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62.
[4] R. Köster in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 378 ff.
[5] Zur anders verlaufenden Umsetzung von Trialkylphosphoniumyliden mit Halogeniden von Elementen der 1.-3. Haupt- und Nebengruppe vgl. [3].
[6] Über ein borsubstituiertes Phosphoniumylid, das jedoch nicht isoliert wurde, berichten D. S. Matteson, D. Majumda, *Organometallics* 2 (1983) 230.
[7] Addukte zwischen **1** und Boran siehe H. J. Bestmann, K. Sühs, T. Röder, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1038.
[8] B. A. Carlson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6876.

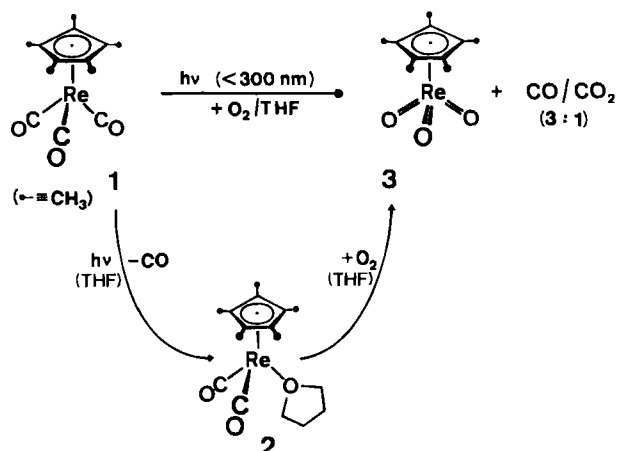
Erschöpfende oxidative Decarbonylierung von Carbonylmetall-Komplexen durch Licht und Sauerstoff: Das Beispiel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3^{**}$

Von Wolfgang A. Herrmann*, Ricardo Serrano und Hans Bock

Die Lichtempfindlichkeit der Carbonylmetall-Verbindungen wird seit Jahrzehnten zur Synthese substituierter Derivate genutzt^[1]. Hierbei wählt man häufig den Umweg über die photochemische Erzeugung solvensstabilisierter Zwischenkomplexe, die in nachgeschalteten Dunkelreaktionen für die Einführung der erwünschten Liganden bereit stehen. Als Schulbeispiel großer präparativer Anwendungsbreite gilt die Photochemie von Cymantren, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$, die nach diesem Verfahren anderweitig nicht zugängliche Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = Zweielektronenligand) ergibt^[1,2]. Während im Zwischenkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ der Ether-Ligand leicht gegen bessere π -Acceptoren ausgetauscht werden kann, erschwert im analogen Rhenium-Komplex die weit größere Stabilität der Metall-Sauerstoff-Bindung weitere Substitutionsreaktionen^[3]. Die Oxophilie von Rhenium im Vergleich zu Mangan erklärt auch die hohe Bildungstendenz der neuartigen Titelverbindung **3**.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Serrano, Prof. Dr. H. Bock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 6. Mitteilung über Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Spanischen Erziehungsministerium (Stipendium R. S., 1982-1984) unterstützt. Prof. Dr. D. Breittinger (Universität Erlangen-Nürnberg) danken wir für ein Raman-Spektrum, Dipl.-Chem. R. Dammel für die PE-Spektren. - 5. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.



Bestrahlt man eine Lösung des Halbsandwich-Komplexes **1** in Tetrahydrofuran (THF) unter strengem Sauerstoffausschluß (Argon-Atmosphäre oder Vakuum, Quarzglas, Hg-Hochdruckbrenner), so bildet sich unter CO-Abspaltung der noch nicht isolierte THF-Komplex **2**, dessen Identität durch Folgereaktionen mit Phosphanen belegt ist. Während sich analoge Mangan-Komplexe bei Einwirkung von Luftsauerstoff zersetzen, bildet **2** unter CO- und CO₂-Eliminierung (GC) das carbonylfreie Produkt **3**, welches nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als luftbeständige, zitronengelbe, sublimierbare Kristalle in Ausbeuten bis ca. 40% erhalten wird^[4]. **3** weist die unerwartete Konstitution eines Trioxo-Komplexes auf (MS, IR, Raman, NMR); Totalanalyse sowie dampfdruckosmotrische M_r -Bestimmungen sichern die Formel C₁₀H₁₅O₃Re mit nur einem Re-Atom^[4]. Vom Edukt **1** leitet sich **3** durch oxidative Substitution sämtlicher Carbonyl- gegen Oxo-Liganden ab. Die Oxo-Liganden geben sich durch starke $\nu(\text{Re}=\text{O})$ -Valenzschwingungsbanden zu erkennen (IR, Raman); die π -Koordination des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden folgt aus den ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren, die selbst bei -120°C (CH₂Cl₂) nur die einfachen Signalsätze aufweisen^[4]. Bindungstheoretisch ist von Bedeutung, daß das Metallzentrum bei **1** in der Oxidationsstufe +1 (d⁶-Re^I) vorliegt, bei **3** dagegen erstmals in einem Halbsandwich-Komplex als Re^{VII} mit d⁰-Konfiguration. Dieser enorme Unterschied im d-Elektronenhaushalt ist spektroskopisch dokumentierbar. So erfahren die metallgebundenen C-Atome des Ringliganden im ¹³C-NMR-Spektrum beim Ersatz der CO- gegen die Oxo-Gruppen eine drastische Entschirmung ($\Delta\delta > 20$) - Ausdruck der stark erniedrigten Ladungsdichten. Noch eindrucksvoller zeigen die PE-Spektren den Wechsel der Oxidationsstufe: Beim d⁶-Komplex **1** (Abb. 1b) wird die erste Bandengruppe um 8 eV den Ionisierungen von Metall-d-Elektronen, die zweite bei 9.2 eV den nahezu entarteten π -Ionisierungen des Ringliganden zugeordnet^[5]. Für den Trioxo-Komplex **3** findet man wie erwartet im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums (Abb. 1a) keine Ionisierungsbanden mehr, welche Metall-d-Elektronen zuzuordnen wären^[6].

Nach einer vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse ist der Ringligand im Kristall symmetrisch π -gebunden^[7]. Unter den bisher untersuchten Reaktionen von **3** ist die bereits bei Raumtemperatur ablaufende partielle Desoxygenierung durch Triphenylphosphan insofern besonders wichtig, als das quantitativ entstehende Zweikern-Derivat **4** thermisch in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Fragmente spaltbar und somit Folgereaktionen zugänglich ist. Bereits im festen Zustand wandelt sich **4** an Luft rasch in das Edukt **3** um; die-