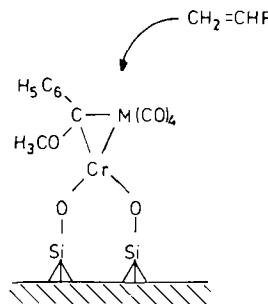


toren dagegen zeigen hohe Metatheseaktivität, was auf eine Aktivierung durch den „Cokatalysator“ $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{II}$ zurückgeführt werden kann. Um Aussagen über die exakten Strukturen dieser Bimetallkatalysatoren machen zu können, sind zahlreiche weitere Untersuchungen nötig. Erste FT-IR-Untersuchungen in diffuser Reflexion von $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$ zeigen CO-Absorptionen endständiger CO-Liganden bei $\tilde{\nu}=2137, 2094, 2075$ und 2062 cm^{-1} . Diese Absorptionen könnten von einem $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragment mit positioniertem Zentralatom herrühren (vgl. Carbinkomplexe wie $[\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_5]:\tilde{\nu}(\text{CO})=2123$ und 2038 cm^{-1}). Carbynlkomplexe von $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{II}$ dagegen haben die intensivsten CO-Absorptionen im Bereich von 2185 cm^{-1} ^[9].



Schema 3. Strukturvorschlag für den Bimetallkatalysator $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$, mit dem dessen hohe Aktivität erklärt werden könnte.

Ein Strukturvorschlag für $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{W}$ soll die besonders hohe Aktivität dieses Katalysators erläutern (Schema 3). Nachdem es uns bisher noch nicht gelungen ist, einen metatheseaktiven Bimetallkatalysator durch Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{II}$ herzustellen, vermuten wir, daß der Carbenkomplex auch über den Carbenliganden an SiO_2/Cr fixiert ist. Durch diese Fixierung wird das Carbenkomplex-Fragment zu einer Plattform für Alkene. Das O-Cr-O-Fragment dient dabei als „aktivierender Spacer“ zur Kieselgeloberfläche.

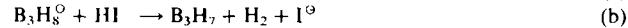
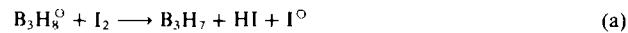
Eingegangen am 16. September,
veränderte Fassung am 5. November 1987 [Z 2429]

- [1] K. J. Ivin: *Olefin-Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [2] V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring-opening Polymerisation of Cyclo-Olefins*, Wiley, New York 1985.
- [3] K. Weiss in U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl (Hrsg.): *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 237.
- [4] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 3 (1964) 170.
- [5] H. L. Krauss, B. Rebendorf, U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414 (1975) 97; A. Clark, I. N. Finch, B. H. Ashe, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.* (1964), S. 1001.
- [6] K. Weiss, H. L. Krauss, *J. Cat.* 88 (1984) 424.
- [7] *Herstellung der Bimetallkatalysatoren*: Eine Suspension von ca. 20 g $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{II}$ ($\text{Cr}^{II}=0.78\%$, $\sum \text{Cr}=1.13\%$, Cr-Oxidationszahl=2.3, aktiviert bei 800°C , reduziert mit CO bei 350°C , siehe^[3]) wird bei 0°C mit 1.5fachem molarem Überschuß (bezogen auf $\sum \text{Cr}$) $[\text{CO}]\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{M}=\text{Cr, Mo, W}$, in Pentan versetzt. Dabei ändert sich die Farbe von $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{II}$ von hellgrün nach braun, und Gasentwicklung setzt ein. Der nicht umgesetzte Carbenkomplex wird anschließend mit Pentan extrahiert.
- [8] *Umsetzung der Bimetallkatalysatoren mit 1-Octen*: 5 g $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{M}$, $\text{M}=\text{Cr, Mo, W}$, (entsprechend 1 mmol Cr und 1 mmol $\text{Cr}_{\text{Carben}}$) 1.5 mmol $\text{Mo}_{\text{Carben}}$ bzw. 1 mmol W_{Carben} werden in 60 mL Hexan suspendiert, mit 5 mL (32 mmol) 1-Octen versetzt und unter Rückfluß (69°C) erhitzt. Die Abnahme an 1-Octen und Zunahme an Metatheseprodukten wird gaschromatographisch verfolgt. Die katalytischen Umsätze wurden nicht optimiert.
- [9] R. Höpfl, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1981.

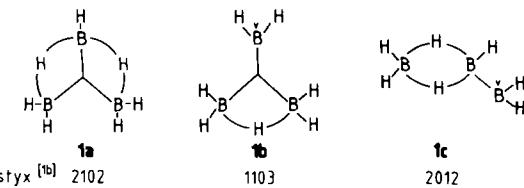
B_6H_{14} , ein dimeres B_3H_7 ?**

Von Bernd Brelochs und Herbert Binder*

Die höheren Borane B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ werden häufig durch Pyrolyse von B_2H_6 hergestellt^[1]. Während dieser komplexen Reaktionen treten die hochreaktiven, instabilen Moleküle BH_3 , B_3H_7 , B_4H_8 und B_5H_9 auf, die mit Ausnahme des letzten bisher nur massenspektrometrisch identifiziert werden konnten^[2]. Wir fanden, daß die Oxidation von $\text{B}_3\text{H}_8^{(3)}$ mit I_2 in inerten Lösungsmitteln unterhalb -40°C eine einfache Quelle für „ B_3H_7 “ in situ ist [Gl. (a) und (b)].



Gegenionen sind $\text{NEt}_4^{(3)}$ oder $\text{PPh}_4^{(3)}$. B_3H_7 1 kann durch die in Schema 1 gezeigten Valenzstrukturen beschrieben werden.



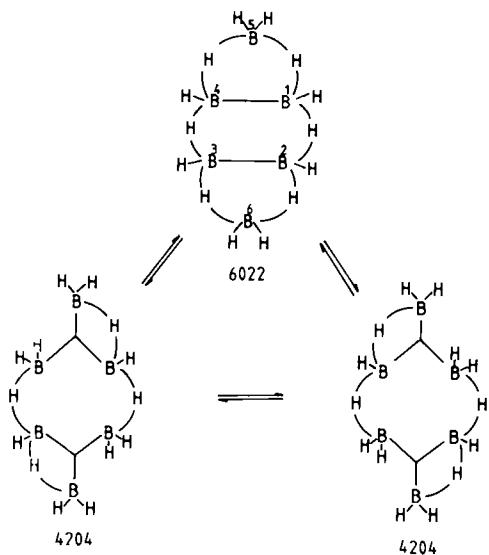
Schema 1. Valenzstrukturen für B_3H_7 . 1. s = Zahl der H-Brücken; t = Zahl der geschlossenen Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen; y = Zahl der B-B-Bindungen; x = zusätzliche H-Atome an Bor. v = freies Orbital.

Nach Berechnungen^[4] ist **1a** 4.4 und 7.4 kcal mol⁻¹ stabiler als **1b** bzw. **1c**; zwischen den Strukturen **1a** und **1b** könnte demnach Fluktuation bestehen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum (28.88 MHz) einer Lösung von „ B_3H_7 “ in CH_2Cl_2 besteht aber aus zwei breiten, unaufgespaltenen Signalen bei $\delta=-10.7$ und -30.4 (Intensitätsverhältnis 2:1, Halbwertsbreite 180 bzw. 172 Hz, Bereich vierfach koordinierter Boratome). Im ¹¹B(¹H)-NMR-Spektrum reduzieren sich die Halbwertsbreiten beider Signale auf 68 bzw. 80 Hz. Dies ist ein Indiz für ¹¹B-¹H-Kopplungen. Das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von „ B_3H_7 “ in CD_2Cl_2 weist bei -50°C nur ein breites unaufgelöstes Signal bei $\delta=1.38$, Gesamthalbwertsbreite 130 Hz, auf. Bei monomarem B_3H_7 sollte die Dynamik der H-Atome dazu führen, daß die drei B-Atome analog zu denen in $\text{B}_3\text{H}_8^{(5,6)}$ magnetisch äquivalent werden und somit nur ein ¹¹B-NMR-Signal liefern. Der geringe Energieunterschied zwischen **1a** und **1b** sowie das Elektronensextett in **1b** legen die Vermutung nahe, daß sich „ B_3H_7 “ über H-Brücken als B_6H_{14} 2 stabilisiert. Die Analogie zur Dimerisierung von BH_3 zu B_2H_6 ist sofort zu erkennen. B_6H_{14} gehört formal zur Reihe der *hypho*-Borane B_nH_{n+8} , deren Strukturen nach den Wade-Regeln mit $(2n+8)$ -Gerüstelektronen beschrieben werden können^[7]. Bisher bekannt gewordene Beispiele für diese Verbindungsklasse sind B_8H_{16} , $\text{B}_{10}\text{H}_{18}$ ^[8], $\text{B}_{14}\text{H}_{22}$ und $\text{B}_{15}\text{H}_{23}$ ^[9]; die beiden letzten sind wahrscheinlich „*conjuncto*-Borane“.

Schema 2 zeigt die wahrscheinlichen Valenzstrukturen von 2, die auch das im ¹¹B-NMR-Spektrum gefundene Intensitätsverhältnis 2:1 erklären: $\text{B}^1\text{B}^2\text{B}^3\text{B}^4 \neq \text{B}^5\text{B}^6$.

[*] Prof. Dr. H. Binder, Dr. B. Brelochs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Bayer AG für Chemikalienspenden.



Schema 2. Valenzstrukturen für B_6H_{14} . Es sind wieder zu jeder Struktur die π -Werte angegeben (vgl. Legende zu Schema 1).

Zwei weitere Beobachtungen stützen diese Interpretation: 1. Das ^{11}B -NMR-Spektrum ist unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel; dies schließt eine Wechselwirkung zwischen B_3H_7 und dem Lösungsmittel aus. 2. Da bei den Synthesen gemäß (a) oder (b) in CH_2Cl_2 $NEt_4^+I^-$ ausfällt, kann $B_3H_7I^-$ als Produkt ebenfalls ausgeschlossen werden. Eine Molmassebestimmung über die Dampfdruckniedrigung allerdings ist wegen teilweise gelöstem $NEt_4^+I^-$ nicht sinnvoll möglich.

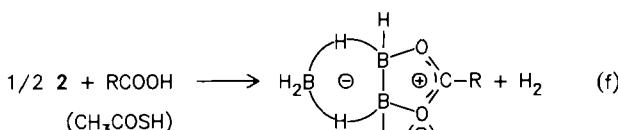
Ein weiterer Weg zu **2** ist die Cl^- -Abstraktion aus $B_3H_7Cl^{10}$ mit $AlCl_3$ bei $-45^\circ C$ in CH_2Cl_2 [Gl. (c)]. **2** kann aber aus der Reaktionslösung nicht isoliert werden, da es sich beim Entfernen des Lösungsmittels oder oberhalb $-40^\circ C$ in B_4H_{10} , B_5H_9 und H_2 zersetzt [Gl. (d)]. Ursache für die geringe Stabilität von **2** dürfte die relativ große Zahl von H-Brücken sein.



2 liefert bei $-78^\circ C$ mit einer Reihe von Lewis-Basen die B_3H_7 -Addukte **3**^[11] [Gl. (e)]. $L-BH_3$ -Addukte werden nicht beobachtet. Mit einigen Carbon- und Thiocarbonsäuren reagiert **2** bei $-45^\circ C$ in wenigen Minuten ausschließlich zum Bicyclus **4** [Gl. (f)]. (Für $R=Ph$ konnte **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden^[12].) $NEt_4^+BH_4^-$ bildet mit **2** die Ausgangsverbindung $NEt_4^+B_3H_8^-$ zurück [Gl. (g)].



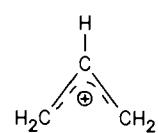
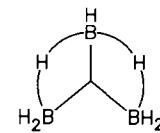
$L = NH_3, NMe_3, PPh_3, THF, CH_3CN$



$R = H, CH_3, C_2H_5, Ph$



Die Beispiele (e)–(g) zeigen, daß **2** vermutlich die ursprünglichen B_3H_7 -Fragmente enthält und daß die sie verknüpfenden H-Brücken die reaktiven Stellen sind.



Von besonderem Interesse ist, daß B_3H_7 als isoelektronisches System zum Allylkation $C_3H_5^+$ betrachtet werden und deshalb wie dieses als Ligand in Metallkomplexen fungieren kann^[13].

Arbeitsvorschriften

- Zu einer Suspension von 152 mg (0.6 mmol) I_2 in 2 mL CH_2Cl_2 ($CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, $MeNO_2$, $nPrNO_2$ oder Toluol) gibt man bei -40 bis $-50^\circ C$ 204 mg (1.2 mmol) $NEt_4(B_3H_8)$ [14]. Es entweicht H_2 , und ein Niederschlag von NEt_4I entsteht. Nach 1 h ist ^{11}B -NMR-spektroskopisch in der Lösung nur noch **2** nachweisbar. (Mit $PPh_3(B_3H_8)$ bildet sich lösliches PPh_3I , aber ebenfalls **2**, wie das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt).
- Zu einer Suspension von 534 mg (4 mmol) $AlCl_3$ in 10 mL CH_2Cl_2 gibt man bei ca. $-45^\circ C$ 682 mg (4 mmol) $NEt_4(B_3H_7Cl)$. Nach 6 h sind im ^{11}B -NMR-Spektrum nur noch die Signale von **2** zu sehen.

Eingegangen am 11. September 1987 [Z 2427]

CAS-Registry-Nummern:

- 12429-70-8 / 3 ($L = NH_3$): 57808-44-3 / 3 ($L = NMe_2$): 57818-48-7 / 3 ($L = PPh_3$): 64506-31-6 / 3 ($L = THF$): 52842-96-3 / 3 ($L = CH_3CN$): 59796-67-7 / 4 ($R = H$): 112373-60-1 / 4 ($R = CH_3$): 112373-64-5 / 4 ($R = C_2H_5$): 112373-61-2 / 4 ($R = Ph$): 112373-62-3 / 4 (CH_3COSH -Derivat): 112373-63-4 / ($NEt_4^+B_3H_8$) $^-$: 12555-74-7 / ($PPh_3^+B_3H_8$) $^-$: 12572-64-4 / I_2 : 7553-56-2 / HI : 10034-85-2 / ($NEt_4^+B_3H_7Cl$): 112373-59-8 / $AlCl_3$: 7446-70-0 / B_4H_{10} : 18283-93-7 / B_5H_9 : 19624-22-7 / $HCOOH$: 64-18-6 / CH_3COOH : 64-19-7 / CH_3CH_2COOH : 79-09-4 / $PhCOOH$: 65-85-0 / CH_3COSH : 507-09-5 / ($NEt_4^+BH_4$) $^-$: 17083-85-1.

- a) A. E. Stock: *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1933; b) W. N. Lipscomb: *Boron Hydrides*, Benjamin, New York 1966, S. 154; c) M. F. Hawthorn in E. L. Muetterties: *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, Wiley, New York 1967, S. 223.
- a) R. T. Paine, G. Sodeck, F. E. Stafford, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2593; b) G. W. Mappes, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1562; c) O. Herstad, G. A. Pressley, Jr., F. E. Stafford, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 874; d) R. E. Hollins, F. E. Stafford, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 877; e) A. B. Baylis, G. A. Pressley, Jr., F. E. Stafford, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2428; A. B. Baylis, G. A. Pressley, Jr., M. E. Gordon, F. E. Stafford, *ibid.* 88 (1966) 929.
- Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg. Werk zur 8. Aufl., Band 33, Teil 18*, Springer, Berlin 1978.
- M. L. McKee, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2846.
- a) W. C. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4496; b) D. Marynick, T. Onak, *J. Chem. Soc. A* 1970. 1160; c) H. Beall, C. H. Bushweller, W. J. Dewkett, M. Grace, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3484; d) R. T. Paine, E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1976) 566.
- W. N. Lipscomb, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11 (1959) 1.
- K. Wade, *Chem. Br.* 11 (1975) 177.
- J. Dobson, R. Maruca, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2161.
- J. Rathke, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 3008.
- G. B. Jacobsen, J. H. Morris, *Inorg. Chim. Acta* 59 (1982) 207.
- S. G. Shore in E. L. Muetterties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975.
- H. Binder, *VI. Int. Meet. Boron Chem.* (Bechyně bei Tábor, CSSR, 22.–26. Juni 1987).
- C. E. Housecroft, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1739.
- K. Wolfer, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1985.