

stabil und in vernünftigen Ausbeuten (40–45%) aus  $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$ <sup>[16]</sup> zugänglich ist, sollten sich diese neuen  $Zr^0$ -Carbonylverbindung und ihre  $Ti^0$ - und  $Hf^0$ -Analoga als nützliche Vorläuermoleküle erweisen und ein Studium nullwertiger Carbonylmetallverbindungen der Elemente der 4. Gruppe ermöglichen.

### Arbeitsvorschrift

$[Zr(CO)_4(\text{trmpe})]$  2: 1.8 g (7.1 mmol) trmpe werden zu einer gekühlten ( $-30^\circ\text{C}$ ) Lösung von 2.69 g (7.14 mmol)  $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$  in 100 mL DME gegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. Die resultierende Suspension wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und über eine Kanüle in eine unter Argon bei  $-65^\circ\text{C}$  gerührte Lösung/Suspension von 4.88 g (29.3 mmol)  $KC_{10}H_8$  und 3.75 g (29.3 mmol)  $C_{10}H_8$  in 150 mL DMF transferiert. Nach 20 min ist die Lösung herrlich tiefviolett. Das Röhren wird eingestellt, Argon wird im Vakuum entfernt, und reines CO wird eingeleitet (geringer Überdruck). Die Lösung wird 16 h bei  $-65^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wird die inzwischen dunkelrote Lösung innerhalb von 5 h auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt und durch Celite filtriert. Entfernen des Solvens bei reduziertem Druck und Waschen mit Pentan ( $2 \times 200 \text{ mL}$ ;  $2 \times 50 \text{ mL}$ ) zur Entfernung des Naphthalins liefert 1.45 g (3.19 mmol, 45% Ausbeute) feinkristallines, dunkelviolette 2 (Zers. bei  $150 - 153^\circ\text{C}$ ). Ohne weitere Reinigung werden zufriedenstellende Analysendaten (C, H) erhalten. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gezüchtet ( $6 \text{ d}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ). Analog wurden  $[Ti(CO)_4(\text{trmpe})]$  1 (Zers. bei  $163 - 166^\circ\text{C}$ ; 56% Ausbeute) und  $[Hf(CO)_4(\text{trmpe})]$  3 (Zers. oberhalb  $165^\circ\text{C}$ , langsame Dunkelfärbung, 2% Ausbeute) aus den entsprechenden  $MCl_4 \cdot 2\text{THF}$ -Addukten als thermisch stabile ( $20^\circ\text{C}$ ) Verbindungen hergestellt (zufriedenstellende C, H-Analysen). Die Ausbeute an der Hafniumverbindung 3 konnte auf ca. 20% verbessert werden, indem die Tieftemperatur-Carbonylierung unter einem CO-Druck von 5 atm durchgeführt wurde.

Eingegangen am 8. Dezember 1987 [Z 2531]

### CAS-Registry-Nummern:

1: 111379-11-4 / 2: 113035-22-6 / 3: 113035-23-7 / trmpe: 77609-83-7 /  $TiCl_4 \cdot 2\text{THF}$ : 31011-57-1 /  $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$ : 21959-01-3 /  $HfCl_4 \cdot 2\text{THF}$ : 21959-05-7 /  $KC_{10}H_8$ : 4216-48-2.

- [1] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1344.
- [2] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 331.
- [3] R. P. Beatty, S. Datta, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3139.
- [4] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1938.
- [5] F. G. N. Cloke, M. F. Lappert, G. A. Lawless, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1667.
- [6] Etwas dunklere Farben haben die Dicarbonyl(dicyclopentadienyl)methyl-Komplexe  $[M(C_5H_5)_2(CO)_2]$  – der Ti-Komplex ist kastanienrot, der Zr-Komplex schwarz und der Hf-Komplex purpur –, doch sind die Farbänderungen beim Übergang vom Ti- zum Hf-Komplex qualitativ ähnlich wie beim Übergang von 1 nach 3. Siehe D. J. Sikora, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **24** (1986) 147.
- [7] Ausgewählte Daten: IR (THF,  $\bar{\nu}(^{13}\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ): 1886 m, 1768 s;  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (85.5 MHz,  $23^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 278.9$  (q,  $J(^{13}\text{C}-^{1}\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ , CO),  $^{1}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121.5 MHz,  $23^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -10.7$  (quint.,  $J = 9 \text{ Hz}$ , Koordiniertes trmpe).
- [8] Wasserfreies  $HfCl_4$  enthält etwa 40 ppm Zr (Cerac Inc., Milwaukee, WI, USA).
- [9] 2 ist orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61),  $a = 14.890(31)$ ,  $b = 19.216(15)$ ,  $c = 29.530(16) \text{ \AA}$ ,  $V = 8449(29) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.432 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 7.48 \text{ cm}^{-1}$ ; Kristalldimensionen  $0.05 \times 0.10 \times 0.50 \text{ mm}^3$ . 3960 gemessene Reflexe bei  $-86^\circ\text{C}$  ( $<\theta<24^\circ$ ), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop verfeinert (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Für 3170 unabhängige Reflexe ( $|I| \geq 2.0\sigma(I)$ ),  $R = 0.065$  und  $R_w = 0.070$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] E. L. Muettteries, C. M. Wright, *Q. Rev. Chem. Soc.* **21** (1967) 109.
- [11] J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3812.
- [12] M. D. Fryzuk, A. Carter, A. Westerhaus, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 642.
- [13] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1265.
- [14] S. L. Buchwald, R. T. Lum, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7441.
- [15] G. M. Whitesides, C. P. Casey, C. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1379.
- [16] L. E. Manzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, *Inorg. Synth.* **21** (1982) 136.

### 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), monomere $\text{Cu}^+$ - und $\text{Ag}^+$ -Komplexe mit der Koordinationszahl 1\*\*

Von Regine Lingnau und Joachim Strähle\*

Alkyl- und Arylkomplexe RM von  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^+$  sind erst wenige bekannt. Floriani et al.<sup>[1]</sup> synthetisierten tetrameres Mesitylgold(I), in dem der Arylrest als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren fungiert und dabei die Koordinationszahl 2 erreicht (Mehrzentrenbindungen). Im Fall des einwertigen Kupfers sind schon mehrere polymere oder oligomere Komplexe  $(\text{RCu})_n$  erhalten worden<sup>[1,2]</sup>, in denen Arylliganden ebenfalls Brückenfunktionen ausüben. Ein interessanter Aspekt der Komplexe  $(\text{RM})_n$  ist, daß die einwertigen Metalle trotz ihrer  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration meist sehr kurze Metall-Metall-Abstände verwirklichen. Wir berichten hier über neue Komplexe, in denen erstmals 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2$  („2,4,6-Triphenylphenyl“<sup>[3,4]</sup>) als Ligand an  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Ag}^+$  gebunden ist. Der große Raumbedarf des Liganden verhindert eine Brückenbindung, so daß monomere Komplexe 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ; 1,  $\text{M} = \text{Ag}$ ; 2) entstehen, in denen das Metallatom die Koordinationszahl 1 hat.

Zur Synthese von 1 und 2 wird 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$  mit  $\text{CuCl}$  bzw.  $\text{AgCl}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in THF umgesetzt. Es entstehen farblose, luftstabile Kristalle, die sich in organischen Solventien wie THF, Aceton oder Toluol gut lösen. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1 und 2 sind praktisch gleich und unterscheiden sich nur geringfügig vom Spektrum des Edukts 2,4,6- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$ . Es werden keine Signale beobachtet, die für metallgebundenes Hydrid sprechen könnten.

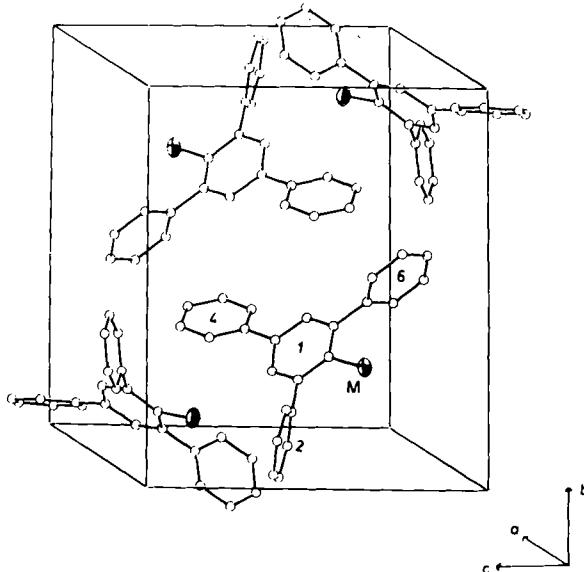


Abb. 1. Elementarzelle der isotypen Verbindungen 1 und 2 im Kristall ( $\text{M} = \text{Cu}$  bzw.  $\text{Ag}$ ). Wichtige Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von 2 in Klammern: M-C11 = 1.890(6) [1.902(5)], M-C21 = 3.185(5) [3.171(6)], M-C61 = 3.158(5) [3.214(5)]; Interplanarwinkel: 2-1: 61.66 [61.1], 6-1: 73.73 [74.0], 4-1: 31.78 [32.4].

[\*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. R. Lingnau  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[\*\*\*] Nach den IUPAC-Regeln ist der Ligand als ein 5'-Phenyl-m-terphenyl-2'-yl zu bezeichnen (Regel A 54-3).

Kristalle von **1** und **2** wurden aus einer konzentrierten  $\text{CHCl}_3$ -Lösung durch Überschichten mit Ethanol gewonnen. **1** und **2** kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $P2_1/c$ <sup>[3]</sup>. In Abbildung 1 ist eine Elementarzelle der Kristallstrukturen von **1** und **2** dargestellt. Die Komplexe sind monomer, in *trans*-Stellung zum Arylliganden befindet sich kein weiterer Ligand. Die nächsten nichtbindenden Nachbarn des Metallatoms sind die Atome C21 und C61 der Phenylsubstituenten in 2- bzw. 6-Stellung mit Abständen von 3.185 Å bzw. 3.158 Å sowie die Atome C21-C26 eines benachbarten Komplexes im Abstand von 3.613-3.962 Å und die zugehörigen H-Atome H22-H26 mit Abständen von 3.96-4.64 Å. Die Cu-C11- und die Ag-C11-Bindung ist aufgrund der niedrigen Koordinationszahl sehr kurz (1.890(6) bzw. 1.902(5) Å). Erfahrungswerte für derartige kovalente Einfachbindungen liegen üblicherweise im Bereich von 1.97-2.16 Å bzw. von 2.04-2.17 Å<sup>[2c]</sup>.

Die ungewöhnliche Koordinationszahl 1 war Anlaß für Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe. Sie wurden bisher vor allem am Beispiel von **1** durchgeführt. Raumbeanspruchende Lewis-Basen wie das Lösungsmittel THF sowie Pyridin und *tert*-Butylisocyanid werden nicht koordiniert. Kleine Moleküle wie CO und NO werden hingegen gebunden. NO bildet mit **1** in THF das Addukt  $[\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}(\text{NO})]$  **3**. Aus der Lösung können blaßgelbe Kristalle auskristallisiert werden. Der NO-Ligand gibt sich IR-spektroskopisch durch die NO-Valenzschwingung bei  $1740 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Reaktion von **1** mit CO in THF ergibt  $[\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cu}(\text{CO})]$  **4**, das sich jedoch beim langsamen Abblasen des Lösungsmittels mit CO unter Abscheidung von Kupfer zerstört. Das IR-Spektrum der Lösung von **4** zeigt die  $\nu_{(\text{CO})}$ -Bande bei  $1965 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Arbeitsvorschrift

1/2: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden bei  $-80^\circ\text{C}$   $\text{CuCl}$  bzw.  $\text{AgCl}$  (2 Äquiv.) langsam zu der Grignard-Lösung [4] gegeben. Man erhält eine weiße Suspension, die 24 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt wird. Danach wird langsam auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt und nochmals 12 h gerührt. Man filtriert bei  $-10^\circ\text{C}$  von unlöslichen Bestandteilen ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Das blaßgelbe Rohprodukt wird zur Kristallzucht in wenig Chloroform gelöst und mit Ethanol überschichtet. Bei Raumtemperatur erhält man nach einigen Tagen farblose, durchsichtige, plattenförmige Kristalle von **1** bzw. **2** (Ausbeute ca. 65%).

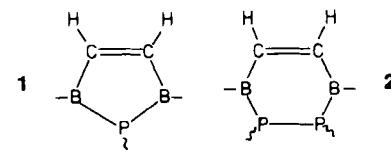
Eingegangen am 1. Dezember 1987 [Z 2520]

- [1] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1087, 1156, 1304.
- [2] a) G. van Koten, J. G. Noltes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Vol. II, Kap. 14, S. 709; b) R. J. Puddephatt, *ibid.* Vol. II, Kap. 15, S. 766; c) *ibid.* Vol. II, Kap. 14, S. 725ff.
- [3] Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator). **1**:  $a=10.657(4)$ ,  $b=15.083(9)$ ,  $c=12.526(9)$  Å,  $\beta=113.61(4)^\circ$ ,  $V=1844.8$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.329$  g cm $^{-3}$ . **2**:  $a=10.636(2)$ ,  $b=15.105(4)$ ,  $c=12.534(4)$  Å,  $\beta=113.55(2)^\circ$ ,  $V=1845.9$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.487$  g cm $^{-3}$ . 1946 (1710) unabhängige beobachtete Reflexe mit  $I>3\sigma(I)$  ( $3^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$ ,  $3^\circ \leq 2\theta < 25^\circ$ ). Die Strukturen wurden durch Patterson-Synthese gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden für **1** durch Differenzfouriermethoden lokalisiert und bei der Verfeinerung in der Struktur faktorrechnung berücksichtigt. Für **2** wurden alle H-Atomlagen berechnet.  $R=0.041$ ,  $R_w=0.044$  [ $R=0.082$ ,  $R_s=0.107$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52835, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.

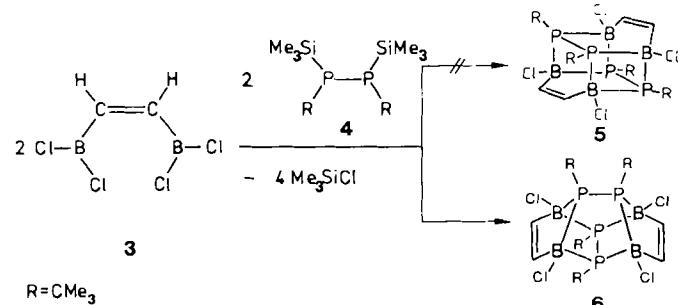
#### Neuartige Bor-Phosphor-Käfige mit $\text{C}_4\text{B}_4\text{P}_4$ - und $\text{C}_2\text{B}_4\text{P}_4$ -Gerüsten\*

Von Matthias Drieß, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

Phosphinoborane kommen im Gegensatz zu Aminoboranen überwiegend als cyclische Dimere oder Trimere vor<sup>[1,2]</sup>. Erfolgt allerdings eine elektronische Stabilisierung durch Aminosubstituenten am Boratom oder eine kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten an Bor- und Phosphoratom, so sind Phosphinoborane monomer<sup>[2b,3]</sup>. Auch Derivate der Heterocyclen 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborol **1**<sup>[4]</sup> und 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin **2**<sup>[5]</sup> mit Aminosubstituenten an Bor sind monomer. Uns gelang nun die Synthese eines Derivats von **2**, das dimer ist.



Aus **3** und 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan **4** entsteht unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als Dimer nicht die cubanartige Verbindung **5**, sondern überraschenderweise die farblose, konstitutionsisomere Verbindung **6** mit dem Cunean-Käfig als Strukturelement. Sie ist damit analog zu  $\text{S}_4\text{N}_4$  oder dem Hittorf-Phosphor aufgebaut. **6** ist bis ca.  $100^\circ\text{C}$  gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabil. Im Gegensatz zu Verbindungen vom Typ **1** und **2** reagiert **6** nicht mit Schwefel oder Selen in siedendem Toluol.



Das  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Singulets für die *tert*-Butyl-Protonen und das  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $220\text{ K}$  zwei Triplets, die durch  $^{11}\text{B}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen verbreitert sind. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta=4.2$  ( $b_{1/2}=170$  Hz) ist in einem für vierfach koordiniertes Bor charakteristischen Bereich. Diese Befunde sind nicht mit einer Struktur **5**, wohl aber mit einer Struktur **6** in Einklang. Diese wird darüber hinaus durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1)<sup>[6]</sup>, nach der **6** in zwei Modifikationen auftritt, von denen eine zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle enthält. Die Strukturen der Moleküle unterscheiden sich jedoch nicht signifikant.

Die Bildung von **6** innerhalb von zwölf Stunden (bei  $300\text{ K}$ ) kann  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Dabei zeigt sich, daß die Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in zwei Schritten über eine noch nicht charakteri-

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, M. Drieß, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.