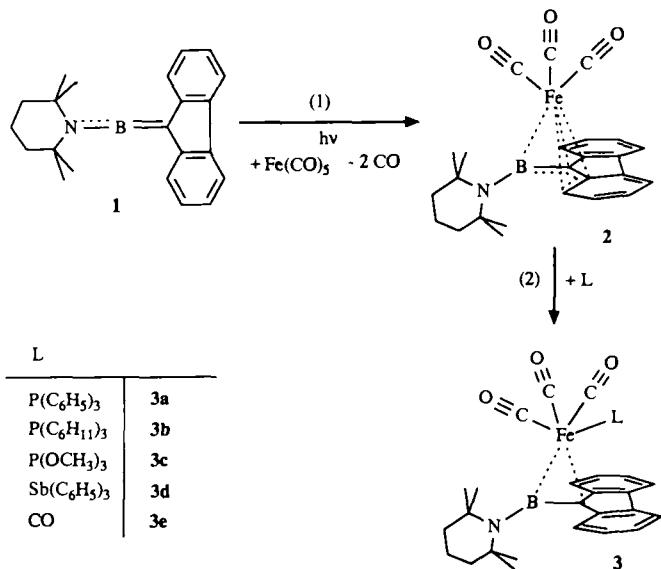


- [8] Die Literaturvorschrift für **5a–c** [G. F. Pedulli, P. Zanirato, A. Alberti, M. Guerra, M. Tiecco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1976) 946–952] wurde etwas modifiziert. **5d–f** wurden durch Halogenierung von **5b** und **5c** mit SO_2Cl_2 in Chlorbenzol bzw. Br_2 in Essigsäure gewonnen. Korrekte Elementaranalysen liegen vor. **5e** wurde kürzlich auf anderem Wege synthetisiert (K. Kobayashi, ISNA-Konferenz, Osaka, August 1989).
- [9] a) Herstellung der 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene am Beispiel von **4a**: Zu einer Lösung von TiCl_4 und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in 1,2-Dichorbenzol gibt man eine Lösung von 3,6-Dimethyl-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion **5a** in wasserfreiem 1,2-Dichlorbenzol (10 Äquivalente TiCl_4 und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid pro Äquivalent **5a**). Nach 48 h Rühren bei 60°C wird auf Eis gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren von CH_2Cl_2 wird mit Pentan versetzt. Man saugt den Niederschlag ab und chromatographiert (CH_2Cl_2 , Kieselgel Woelm, 0.063–0.200). Anschließend wird aus CH_3CN umkristallisiert. b) Herstellung der CT-Komplexe: Donor- und Acceptorkomponenten werden in CH_3CN im Verhältnis 1:1 in der Siedehitze vereinigt. Beim Abkühlen fallen schwarze Nadeln oder mikrokristalline Pulver an.
- [10] **4g · TTF**: orthorhomatisch, $Pccn$, $a = 1382.4(8)$, $b = 1918(11)$, $c = 697.0(3)$ pm, $V = 1849(2) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{rel.}} = 2.085$ g cm $^{-3}$, Mo K_α -Strahlung (Graphitmonochromator), 1931 Reflexe, davon 1176 gemessene mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.052$, $R_w = 0.038$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54131, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] K. Yakuishi, S. Nishimura, T. Sugano, H. Kuroda, I. Kikimoto, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 358.



Diese Folgerung wird durch die Röntgenstrukturbestimmung von **2**^[17] bestätigt (vgl. Abb. 1). Danach ist die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an eine „Borabutadien“-Einheit $\text{B}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ^[18] des Fluorenylidens von **1** koordiniert.

Ein Carbonyleisen-Komplex eines Amino-9-fluorenylidensborans mit Koordination an eine Borabutadien-Einheit

Von Sreelatha Channareddy, Gerald Linti und Heinrich Nöth*

Alkylidensborane, Verbindungen des zweifach koordinierten Bors mit BC-Doppelbindung, werden durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kinetisch stabilisiert^[11]. In Alkylidens(amino)boranen trägt auch eine elektronische Komponente zur Stabilität bei^[2]. Trotzdem ist das 9-Fluorenylidens(tetramethylpiperidino)boran **1**^[2a, b] aufgrund des zweifach koordinierten Boratoms sehr reaktiv. So addiert **1** kovalente Metall- und Nichtmetallhalogenide unter Bildung von B-C-Metall/Nichtmetall-Bindungen, und in $[2+2]$ - oder $[2+3]$ -Cycloadditionen entstehen borhaltige Heterocyclen^[2a, 3, 4]; ferner kann **1** als η^5 - oder η^2 -Ligand fungieren. Typische Beispiele sind $[(\eta^5\text{-tmpBClCR}_2)\text{TiCl}_3]$ und $[(\eta^2\text{-tmpBCR}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[3a, 5] (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino, CR₂ = 9-Fluorenylidens). Wir haben nun ein ungewöhnliches Verhalten von **1** gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachtet.

Längere UV-Bestrahlung von **1** in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefert kein $[(\eta^2\text{-tmpBCR}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$, sondern den Tricarbonyleisen-Komplex **2** [Reaktion (1)]. Seine Carbonylgruppen sind bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala äquivalent^[6]. Bei 210 K zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum jedoch drei Signale im Verhältnis 1:1:1. Ferner beobachtet man vier ^1H - und vier ^{13}C -NMR-Signale für die Methylgruppen des tmp-Substituenten sowie zwölf ^{13}C -NMR-Signale für die Fluorenylidens-Gruppe. Das Bor-gebundene C-Atom dieser Gruppe entzieht sich wegen Quadrupol-Verbreiterung der Registrierung. Diese Befunde und das Vorliegen von drei $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum fordern eine asymmetrische Koordination der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit an den Liganden **1**.

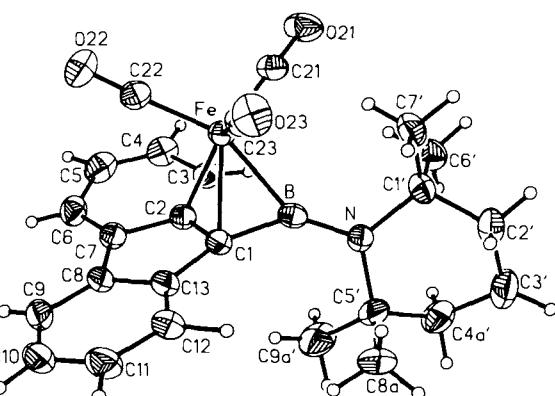


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B-Fe 2.080(4), Fe-C1 2.072(4), Fe-C2 2.138(4), Fe-C3 2.330(4), B-C1 1.504(7), C1-C2 1.432(6), C2-C3 1.393(6), C1-C13 1.484(6), C11-C12 1.381(7), C10-C11 1.375(8), C9-C10 1.367(8), C8-C9 1.370(7), C8-C13 1.4159(7), C2-C3 1.393(6), C3-C4 1.427(7), C4-C5 1.345(8), C5-C6 1.413(7), C6-C7 1.354(7), C2-C7 1.434(6), C7-C8 1.458(6), Fe-C21 1.774(5), Fe-C22 1.808(5), Fe-C23 1.735(5), B-N 1.370(6); Fe-B-N 149.3(3), C21-Fe-C22 104.4(2), C21-Fe-C23 100.7(2), C22-Fe-C23 92.3(2), B-Fe-C21 153.1(2), C3-Fe-C23 165.0(2), C3-Fe-C22 96.6(2), B-Fe-C21 102.5(2), B-Fe-C22 83.0(2), C2-Fe-C22 91.2(2), C1-Fe-C21 138.9(2), C2-Fe-C21 124.4(2).

Diese besetzt zwei Koordinationsstellen an der Basis einer verzerrten tetragonalen Pyramide und entspricht damit anderen konjugierten Dien-Metall-Komplexen^[19]. Die Bindungen B-C und C2-C3 sind 0.08 bzw. 0.10 \AA länger, die C1-C2 Bindung ist 0.04 \AA kürzer als im freien **1**^[14]; dies zeigt Delokalisierung von Elektronendichte im Borabutadien-Fragment des Moleküls an. Sie wird durch Verlust an Aromatizität des Benzolrings erkauft, wie die übrigen C-C-Abstände dieses Rings belegen. Hingegen sind die C-C-Bindungen im nicht koordinierten Benzol von **2** normal lang^[10]. Signifikant ist ferner die Variation der Fe-C-Bindungslängen. Die Abstände von 2.072(4) und 2.138(4) \AA entsprechen bekannten Werten^[11], während der Abstand Fe-C3 mit 2.330(4) \AA

* Prof. Dr. H. Nöth, Dr. S. Channareddy, Dipl.-Chem. G. Linti
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

die beiden anderen Fe-C-Abstände deutlich übertrifft, aber dennoch für eine bindende Wechselwirkung spricht. Der Fe-B-Abstand ist trotz des im Vergleich mit Kohlenstoff größeren Atomradius von Bor nahezu ebenso groß wie der Abstand Fe-C1. Dies spricht für eine π -Acceptorfunktion des Bors^[12]. Der Elektronenbedarf des Bors wird auch durch BN- π -Bindung befriedigt, wie der kurze B-N-Abstand belegt. In Übereinstimmung mit dieser Folgerung steht die C1'/C5'/N/B-Ebene nahezu parallel zur Fe/B/C1-Ebene. Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt nur 11.2°^[13].

2 ist damit eine der wenigen Organometallverbindungen, bei denen die η^4 -Komplexierung auf Kosten der Aromatizität eines Liganden^[14] erfolgt. Daher war zu erwarten, daß **2** mit Donorverbindungen unter Bildung von η^2 -Komplexen des Liganden **1** reagieren würde. Triphenylphosphan, Tricyclohexylphosphan, Trimethylphosphit und Triphenylstiban bilden in der Tat leicht Komplexe vom Typ **3** [Reaktion (2)]; ebenso reagiert CO zum bekannten **3e**^[5]. **3a-d** erhält man

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2** und **3a-d**. 90 MHz-¹H-, 64.21 MHz-¹¹B-, 50.323 MHz-¹³C- und 109.29 MHz-³¹P-NMR-Spektren in CDCl₃, Toluol, CDCl₃ (außer bei **3d**) bzw. Toluol/CDCl₃; 70 eV-Massenspektren.

2: IR (CCl₄, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2028, 1967, 1945; NMR (δ -Werte): ¹H: 0.79, 1.57, 1.69, 1.98, 1.69–1.82 (4 s, m, 18 H, tmp-Gruppe), 4.72 (d, ³J(HH) = 5.86 Hz, H-Atom an C13), 7.24–8.00 (3 m, 7 H der C₁₃H₈-Gruppe); ¹¹B: 55.4; ¹³C (298 K, Atombezeichnung hier und im folgenden wie in Abb. 1 bzw. 2): 15.8 (C3'), 31.2, 33.5, 34.9, 36.3 (C6'-C9'), 37.5, 38.0 (C2', C4'), 56.6, 57.7 (C1', C5'), 71.3 (C3), 122.0, 122.3 (C6, C9), 123.1, 124.0 (C4, C11), 128.0 (doppelte Intensität, C5, C10), 134.4 (C12), 111.7, 148.9 (C12, C13), 134.8, 140.3 (C8, C7); kein Signal für C1; bei 210 K (CO-Bereich): 219.9, 215.5, 202.6 (1:1:1); MS: Kein Molekül-Ion; *m/z* 427 (M-CO⁺, 11%), 399 (M-2 CO⁺, 17%), 372 (M-3 CO⁺, 8%), 164 (C₁₃H₈⁺, 100%).

3a: IR (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1986, 1916, 1889; NMR (δ -Werte): ¹H: 0.72, 1.40, 1.60 (2s, m; 18 H, tmp-Gruppe) 7.11–7.91 (3 m, 23 H, C₁₃H₈- und C₆H₅-Gruppe); ¹¹B: 60.4; ¹³C: 16.0 (C3'), 32.6, 32.7 (C6'-C9'), 39.0, 39.3 (C2', C4'), 57.6, 61.3 (C1', C5'), 119.6 (C6, C9), 122.9 (C3, C12), 123.9 (C4, C11), 125.5 (C5, C10), 138.1 (C7, C8), 156.3 (C2, C13), 134.4 (d, ipso-C, ¹J(³¹P¹³C) = 46.2 Hz), 128.3 (d, o-C, ¹J(³¹P¹³C) = 10.5 Hz), 133.2 (d, m-C, ²J(³¹P¹³C) = 9.4 Hz), 130.3 (d, p-C, ³J(³¹P¹³C) = 2.1 Hz), 201.6 (CO); ³¹P: 75.6.

3b: IR (Nujol, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1983, 1911, 1878; NMR (δ -Werte): ¹H: 0.69, 2.08 (2s, 12 H, CH₃), 1.24–1.83 (m, 39 H, CH₂-Gruppen), 7.11–7.89 (3 m, 8 H, C₁₃H₈); ¹¹B: 58.9; ¹³C: 16.1 (C3'), 29.5, 29.6 (C6'-C9'), 32.7, 33.7 (C2', C4'), 58.0, 61.3 (C1', C5'), 119.4 (C6, C9), 122.7 (C3, C12), 123.7 (C4, C11), 125.5 (C5, C10), 138.2 (C7, C8), 156.5 (C2, C13), 39.2 (d, ipso-C, ¹J(³¹P¹³C) = 27.4 Hz), 38.2 (d, o-C, ²J(³¹P¹³C) = 19 Hz), 27.7 (d, m-C, ³J(³¹P¹³C) = 10 Hz), 26.2 (d, p-C, ⁴J(³¹P¹³C) = 1 Hz) – C-Atome der C₆H₁₁-Gruppe –, 213.1 (d, CO, ²J(³¹P¹³C) = 25 Hz); ³¹P: 46.3.

3c: IR (Nujol, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2005, 1914, 1905. NMR (δ -Werte): ¹H: 0.80, 1.98, 1.74, 1.92 (2s, 2 m, 18 H, tmp-Gruppe), 3.61 (d, 9 H, ³J(³¹P¹³C) = 11.7 Hz, POCH₃), 7.1–7.9 (m, 8 H, C₁₃H₈); ¹¹B: 59.0; ¹³C: 16.7 (C3'), 33.3, 33.6 (C6'-C9'), 39.4, 40.1 (C2', C4'), 58.9, 61.6 (C1', C5'), 53.25 (d, ²J(³¹P¹³C) = 6 Hz, OCH₃), 120.0 (C6, C9), 123.2 (C3, C12), 123.7 (C4, C11), 125.7 (C5, C10), 138.0 (C7, C8), 156.0 (C2, C13), 210.7 (d, ²J(³¹P¹³C) = 38 Hz, CO); bei 210 K in CD₂Cl₂: 211.6, 210.3 (2d, Intensität 1:2, ²J(³¹P¹³C) = 24, 46 Hz); ³¹P: 176.4; MS: 579 (M⁺, 5.7%), 523 (M-2 CO⁺, 37.3%), 495 (M-3 CO⁺, 100%).

3d: IR (Nujol, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1984, 1916, 1881; NMR (δ -Werte): ¹H: 0.75, 1.81, 1.51, 1.75 (2s, 2 m, 18 H, tmp-Gruppe), 7.0–7.65 (m, 23 H, aromatische Protonen); ¹¹B: 62.1; ¹³C (C₆D₅): 16.4 (C3'), 33.3, 34.2 (C6'-C9'), 39.0, 39.6 (C2', C4'), 58.2, 61.2 (C1', C5'), 120.7 (C6, C9), 123.7 (C3, C12), 126.1 (C5, C10), 138.5 (C7, C8), 156.4 (C2, C13), 132.1 (ipso-C), 135.6 (m-C), 130.3 (p-C), 129.6 (o-C), 212.7 (CO); bei 210 K in CD₂Cl₂: 214.5, 209 (1:2).

auch durch Addition dieser Liganden an *in situ* dargestelltes **2**. Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **3a-d** weisen auf symmetrische Bindung der Fe(CO)₃L-Gruppe an **1** hin, da nur sechs Signale für die Fluorenylidengruppe beobachtet werden. Die CO-Gruppen sind auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur äquivalent. Bei 210 K spalten sie jedoch zu zwei Signalen im Verhältnis 1:2 auf: es liegen Dubletts im Fall von **3c** und Singulette im Fall von **3d** vor. Die IR-Spektren weisen drei Bändern im CO-Valenzschwingungsbereich auf, die bei kleineren Wellenzahlen liegen als bei **2**. Schließ-

lich fehlt die N=B=C-Bande bei 1718 cm⁻¹ von **1**, Beleg für das Vorliegen eines η^2 -Komplexes^[5].

Die Röntgenstrukturbestimmung von **3c** bestätigt diese Anbindung des Liganden **1** (vgl. Abb. 2)^[15]. Die Struktur

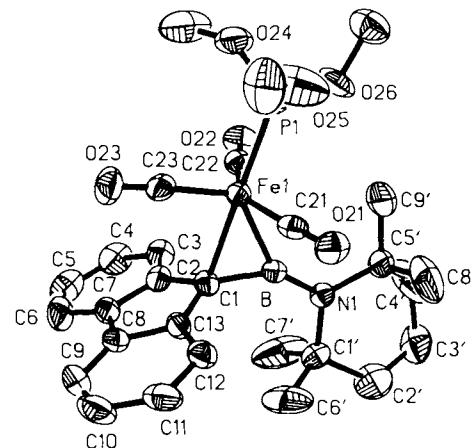


Abb. 2. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **3c** im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-P1 2.180(3), Fe1-C21 1.773(9), Fe1-C22 1.762(9), Fe1-C23 1.796(9), Fe1-C1 2.182(8), Fe1-B 2.109(9), B-N1 1.366(10); P1-Fe1-C23 95.0(3), C21-Fe1-C22 141.3(4), P1-Fe1-C1 179.7(3), P1-Fe1-B 138.0(3), C1-B-N1 141.8(8), C23-Fe1-C1 85.2(3), C23-Fe1-B 126.7(4), C23-Fe1-C22 109.8(4), C23-Fe1-C21 108.5(4).

dieser Verbindung kann entweder als verzerrt trigonal-bipyramidal oder verzerrt tetragonal-pyramidal beschrieben werden^[12, 16]. Wegen der geringen Gesamtsymmetrie ist keine der beiden als eindeutig anzusehen. Legt man der Struktur die zweite Alternative zu Grunde, dann besetzt sowohl der σ -Donor als auch das B=C-System Basispositionen^[17]. Wegen des sterisch anspruchsvollen Phosphit-Liganden im Vergleich mit einer CO-Gruppe verkleinert sich der Winkel zwischen apicaler und basaler CO-Gruppe von 151.2° in [(CO)₄Fe(η^2 -B)] auf 141.3° in **3c**. Die C1'/N/C5'-Ebene der tmp-Gruppe nimmt wie in **2** eine nahezu coplanare Stellung zur B/Fe/C1-Ebene ein (Winkel zwischen den Ebenen: 7.2°). In Übereinstimmung mit **3e**^[5] ist der Fe-B-Abstand in **3c** deutlich kürzer als die Fe-C1-Bindung, ein weiterer Beleg dafür, daß das Boratom eine dominante Rolle als Acceptor für Elektronendichte vom Metallatom spielt^[12] und diese in den Verbindungen **3** stärker ausgeprägt ist als in **2**. In dieser Hinsicht gleicht es anderen π -Komplexen ungesättigter Organoborane^[18].

Experimentelles

2: 2.17 g (6.9 mmol) **1** und 0.96 g (6.9 mmol) Fe(CO)₅ werden in Toluol (100 mL) 3 h mit einer Hg-Lampe (Hanau Q150) bestrahlt. Dabei entwickeln sich ca. 13 mmol CO. Die entstandene rotbraune Lösung wird filtriert, im Vakuum auf etwa 10 mL eingeeignet und mit 20 mL Pentan überschichtet. Nach Abkühlen auf –20 °C scheidet sich im Laufe einer Woche mikrokristallines **2** ab. Bei Reaktion in Hexan fällt **2** bei –20 °C im Verlauf von 24 h in gut ausgebildeten Kristallen aus. Ausbeute: 60–65%, Fp = 160–165 °C (Zers.).

3a: 1.1 g (2.4 mmol) **2** werden mit 0.63 g (2.4 mmol) PPh₃ in 5 mL Toluol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. **3a** scheidet sich als gelbes Pulver ab, das aus heißem Toluol/Hexan (1:2) umkristallisiert wird. Ausbeute: 53%, Fp = 200–205 °C.

3b: Zufügen von 0.90 g (3.2 mmol) P(C₆H₁₁)₃ zu einer bestrahlten Mischung von 1.02 g (3.2 mmol) **1** und 0.40 g (3.2 mmol) Fe(CO)₅ in 40 mL Toluol liefert in 3 h ein gelboranges Pulver. Umkristallisieren aus heißem Toluol/Hexan (1:2). Ausbeute: 57%, Fp = 185 °C (Zers.).

3c: Wie bei **3b** aus 0.6 mL (5 mmol) P(OCH₃)₃, 1.6 g (5 mmol) **1** und 0.86 mL (6 mmol) Fe(CO)₅. Ausbeute: 66%, orangefarbene Kristalle, Fp = 175 °C (Zers.).

3d: Wie bei **3a** aus 1.62 g (4.6 mmol) $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 2.0 g (4.6 mmol) **2**. Gelb-orange Kristalle aus Toluol/Hexan. Ausbeute: 52%, $F_p = 168 - 172^\circ\text{C}$.

3e: Trockenes CO wird durch eine Lösung von 1.5 g (3.3 mmol) **2** in 20 mL Toluol geleitet. Die Farbe ändert sich von rot nach braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in möglichst wenig Toluol gelöst und die Lösung mit 10 mL Hexan überschichtet. Es scheiden sich hellbraune Kristalle von **3e** ab. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. $F_p = 137^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Identität wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe festgestellt [5].

Eingegangen am 11. August 1989 [Z 3495]

CAS-Registry-Nummern:

1, 96097-03-9; 2, 124891-80-1; **3a**, 124891-81-2; **3b**, 124891-82-3; **3c**, 124891-83-4; **3d**, 124891-84-5; **3e**, 116725-86-1.

- [1] P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 232; G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *ibid.* 97 (1985) 1061 bzw. 24 (1985) 1065; H. Klusik, A. Berndt, *ibid.* 95 (1983) 895 bzw. 22 (1983) 877; H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *ibid.* 100 (1988) 959 bzw. 27 (1988) 960.
- [2] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; b) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659; c) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* 120 (1987) 1069.
- [3] S. W. Helm, *Dissertation*, Universität München 1988; C. Euringer, *Dissertation*, Universität München 1988.
- [4] a) B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3856; b) B. Glaser, *Dissertation*, Universität München 1985; c) E. P. Mayer, *Dissertation*, Universität München 1989.
- [5] S. W. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1331.
- [6] L. Kruczynski, L. K. K. Li-Shin Man, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4006; H. Angermann, F. W. Grevels, R. Moser, R. Benn, C. Krüger, M. Romao, *Organometallics* 7 (1988) 1994; J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 211.
- [7] a) $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{BFeNO}_3$; $M_r = 455.1$, Kristallgröße $0.25 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$, triklin, $a = 8.372(4)$, $b = 11.599(4)$, $c = 12.025(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.38(3)$, $\beta = 83.22(3)$, $\gamma = 79.51(3)^\circ$, $V = 1124.2(7) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega-2\theta$ -Abtastung, $2\theta = 2 - 50^\circ$ in $h + / - k + / - l$, 4042 gemessene Reflexe, 3767 symmetriuneabhängige Reflexe, interne Konsistenz 0.0408, 3081 beobachtete Reflexe mit $J > 3\sigma(J)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket), Nichtwasserstoffatome verfeinert mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome mit isotropen; abschließendes $R = 0.058$, $R_w = 0.067$ mit $1/w = \sigma^2(F) + 0.0045(F)^2$ für 331 Variable. Größte Restelektronendichte = 0.33 e \AA^{-3} . Die Tetramethylpiperidino-Gruppe zeigte Fehlordnung an den Atomen C15, C19, C20 (Verfeinering mit einem Split-Modell und einem Besetzungs faktor von 0.5); b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54103, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Beispiele π -gebundener Borabutadien-Gruppen mit Bor der Koordinationszahl drei im Liganden beschreiben G. E. Herberich, E. Raabe, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 143.
- [9] H. W. Quinn, J. H. Tsai, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 217; M. R. Churchill, R. Mason, *Adv. Organomet. Chem.* 5 (1967) 93; F. A. Cotton, V. W. Day, B. A. Frenz, K. I. Hardcastle, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4522.
- [10] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1477.
- [11] C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 83 (1971) 250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 261; M. Mathews, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2809.
- [12] P. Hofmann, Technische Universität München, persönliche Mitteilung, 1988; die Ergebnisse werden gemeinsam publiziert.
- [13] Details der Bindungsverhältnisse werden an anderer Stelle beschrieben.
- [14] R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 716; R. B. King, A. Fronzaglia, *ibid.* 88 (1966) 709; R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sarel, *Chem. Commun.* 1970, 1680.
- [15] $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BFeNO}_3\text{P}$, $M_r = 579.2$, Kristallgröße $0.35 \times 0.3 \times 0.45 \text{ mm}^3$, triklin, $a = 11.223(4)$, $b = 16.355(5)$, $c = 16.965(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.88(2)$, $\beta = 72.63(2)$, $\gamma = 86.09(3)^\circ$, $V = 2957(1) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.301 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega-2\theta$ -Abtastung, 2θ -Bereich: $2 - 50^\circ$ in $h + / - k + / - l$, 9303 gemessene Reflexe, 8610 symmetriuneabhängige Reflexe, interne Konsistenz 0.033, 5877 beobachtete Reflexe, mit $J > 3\sigma(J)$. Strukturlösung mit direkten Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome isotrop, z. T. in berechneten Positionen und mit fixiertem U_1 . Abschließendes $R = 0.086$, $R_w = 0.089$ mit $1/w = \sigma^2(F) + 0.00484(F)^2$ für 679 Variable, höchste Restelektronendichte 0.67 e \AA^{-3} . Eines der beiden unabhängigen Moleküle zeigte Fehlordnung der Tetra-

methylpiperidino-Gruppe. Verfeinering mit einem Split-Modell. Es resultierte gute Konvergenz trotz hoher Standardabweichungen im fehlgeordneten Teil des Moleküls [7b].

[16] Struktur und Bindung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}(\text{olefin})]$ -Komplexen, die mit 3 verwandt sind, siehe M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3805.

[17] Wir danken einem der Gutachter für Argumente zugunsten der tetragonal-pyramidalen Anordnung. In der trigonal-bipyramidalen Konfiguration würden sowohl die $\text{B}=\text{C}$ -Einheit als auch das P-Atom eine äquatoriale Position besetzen; letztere wäre elektronisch ungünstig: A. R. Rossi, R. Hoffman, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 365; M. V. R. Stainer, J. Takats, *ibid.* 21 (1982) 4044.

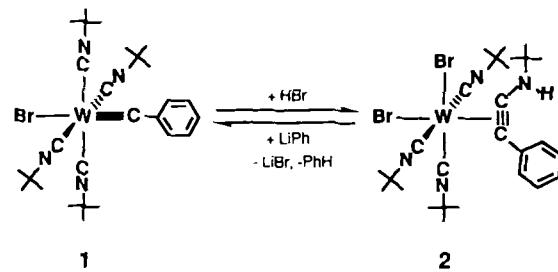
[18] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980); G. E. Herberich, H. Ohst, *ibid.* 25 (1986) 199.

Alkinspaltung als neuer Weg zu niedervalenten Carbinmetallkomplexen**

Von Alexander C. Filippou*, Christian Völkl,
Walter Grünlein und Paul Kiprof

Im Jahre 1973 berichtete E. O. Fischer erstmalig über die Verbindungen $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{M} \equiv \text{CR}$ ($\text{X} = \text{Halogen}; \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) mit Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung^[1]. Solche Komplexe und ihre durch sukzessiven CO-Austausch zugänglichen carbonylhaltigen Substitutionsprodukte zeichnen sich durch ein vielfältiges, in zahlreichen Arbeiten wohldokumentiertes Reaktionsverhalten aus^[2]. Dagegen ist über die Reaktivität von niedervalenten, carbonylfreien Carbinkomplexen wenig bekannt^[2a, b, 3].

Vor kurzem berichteten wir über eine neuartige säureinduzierte Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion, die Umsetzung des Carbinkomplexes **1** mit HBr zum Aminoalkinkomplex **2** (Schema 1)^[4]. Dieser Reaktionstyp wurde früher als der ele-



Schema 1. Säureinduzierte CC-Kupplung in **1** – baseninduzierte CC-Spaltung in **2**.

mentare Schritt der CC-Bindungsbildung bei der reduktiven Kupplung von zwei Isocyanidliganden in siebenfach koordinierten Komplexen von Mo^{II} - und W^{II} postuliert, konnte jedoch experimentell nicht verifiziert werden^[5]. Die Umkehrung dieser Carbin-Isocyanid-Kupplung ist uns jetzt gelungen: Bei der Umsetzung des Alkinkomplexes **2** mit LiPh erhält man den Carbinkomplex **1** (Schema 1). Diese baseninduzierte Reaktion ist nach unseren Kenntnissen das einzige bisher bekannte Beispiel für die Spaltung eines Alkins zu

[*] Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. C. Völkl, Dipl.-Chem. W. Grünlein, Dipl.-Chem. P. Kiprof
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst und von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. O. Fischer und Prof. Dr. W. A. Herrmann für Unterstützung.