

terschied zur planaren Konformation ($7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die mit IGLO^[11] berechnete chemische Verschiebung für C2 (169)^[12] stimmen gut mit den für **3a** experimentell ermittelten Daten überein.

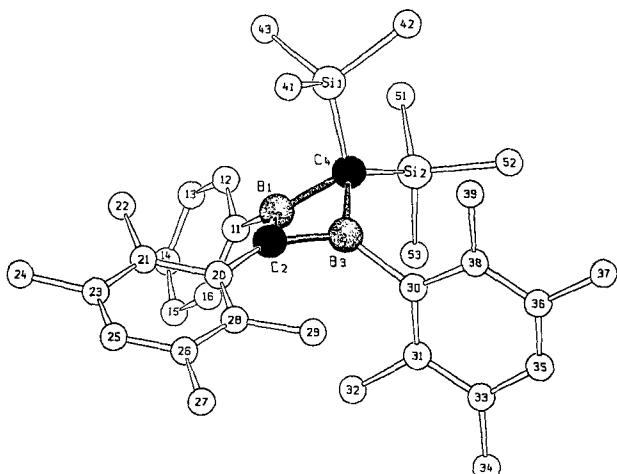


Abb. 1. Schakalzeichnung der Molekülstruktur des Anions in **3a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: B1-C2 148.4(13), C2-B3 148.2(13), B3-C4 160.4(14), C4-B1 158.7(13), B1-B3 179.2(15), B1-C11 161.4(12), C2-C20 145.0(13), B3-C30 161.9(14), C4-Si1 187.7(9), C4-Si2 185.1(9); B1-C2-B3 74.3(7), C2-B3-C4 102.0(8), B3-C4-B1 68.3(6), C4-B1-C2 102.8(7), Si1-C4-Si2 115.6(4).

Die 1,3-Wechselwirkung in $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5^-$ offenbart sich in der berechneten Bindungsordnung von 0.23 (NPA, natural population analysis^[13], Wibergs Definition^[14]). Dieser Wert ist etwas kleiner als der für das Homocyclopropenium-Ion **1** (0.40). Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Entgegen den üblichen Beschreibungen mit Formalladungen sind die Boratome in $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5^-$ positiv geladen (NPA-Ladung +0.35). Es stehen daher weniger Elektronen zur transanularen Überlappung zur Verfügung als in **1** (NPA-Ladung ca. 0). Entsprechend wird für **1** trotz gleicher Ringfaltung (145°) eine etwas höhere Inversionsbarriere berechnet ($9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[15].

Der Stammkörper des neutralen **2**, C_3BH_5 (C_1 -Symmetrie), weist die gleichen Anzeichen einer 1,3-Wechselwirkung auf: Faltungswinkel (147°) und 1,3-Bindungsordnung (0.24) ähneln denen von $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_5^-$, die Inversionsbarriere ($4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist allerdings deutlich kleiner.

Eingegangen am 6. April 1992 [Z 5281]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 142633-75-8; **3b**, 142633-72-5; **4**, 127628-93-7; **5a**, 142633-73-6; **8**, 142633-74-7; PhLi, 591-51-5; DurLi, 142633-71-4.

- [1] a) G. A. Olah, J. S. Staval, R. J. Spear, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5489–5497, zit. Lit.; b) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 114–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106, zit. Lit.; c) G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2798–2810, zit. Lit.; d) T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224–9232, zit. Lit.
- [2] a) C. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 275–279, zit. Lit.; b) P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [3] P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, H. Mayr, J. Chendrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1583–1585, zit. Lit.
- [4] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398–399.
- [5] 1,2-Wanderung einer Mesitylgruppe von einem trikoordinierten Bor- zum benachbarten Kohlenstoffatom haben wir kürzlich über ein Diborylcarben erklärt (dort **8**): M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 436–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 399–401.
- [6] M. Pilz, J. Allwohn, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1421–1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1370–1372.

- [7] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779–781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *25*, 788–790; H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.

[8] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{Si}_2\text{Li} \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$, Raumgruppe $P2/c$, $Z = 4$, $a = 1971.2(4)$, $b = 1345.0(3)$, $c = 1891.6(4)$ pm, $\beta = 104.84(3)^\circ$; 3836 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ auf Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei -80°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.2 \text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix verfeinert [9]. Für alle C-, O- und Si-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet, für die restlichen isotrop. Am Anion wurden alle H-Atome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten Temperaturfaktoren mitgeführt. Es sind zwei symmetrieeinabhängige $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]^+$ -Ionen vorhanden, beide mit C_2 -Symmetrie, d.h. Li^+ und ein O-Atom liegen auf einer zweizähligen Achse, und Li^+ ist planar umgeben. In beiden Kationen ist eine Ethylgruppe fehlgeordnet, was durch ein „Splitatom“-Modell mit 1:1-Besetzung erklärt wurde. Wegen der unsicheren Geometrie wurden für diese Ethylgruppen keine H-Atomlagen eingerechnet. Neben den zahlreichen peripheren Methylgruppen des Anions dürfte diese Lagefehlordnung der Grund für die relativ geringe Genauigkeit der Strukturbestimmung sein, die bei 448 Parametern mit $R = 0.098$ und $wR = 0.077$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$) abschließt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7515 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56362, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, 1989.

- [10] Es wurden Standardprozeduren und -basissätze verwendet, siehe z.B. W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986. Geometrische Parameter beziehen sich auf die MP2(Full)/6-31G*-optimierten Strukturen, Energien wurden auf dem QCISD(T)/6-31G*//MP2(Full)/6-31G* + ZPE(6-31G*)-Niveau ermittelt.
- [11] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919; c) W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer in *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.
- [12] Huzinaga-Basis (S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, Canada, 1971), kontrahiert wie folgt: B,C 7s3p (4111,21), H 3s (21). Es wurden die MP2/6-31G*-optimierten Geometrien verwendet (Notation DZ/MP2//6-31G*).
- [13] a) A. E. Reed, R. B. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; b) A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. Die genannten Werte wurden mit dem 6-31G*-Basisatz für die MP2/6-31G*-optimierten Geometrien erhalten.
- [14] K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [15] R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 118–120; D. Cremer, E. Kraka, T. S. Shee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. McDougall, *ibid.* **1983**, *105*, 5069–5075; J. W. de M. Carneiro, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.

Hydridübertragung durch Hydridokomplexe, ionische Hydrierung von Aldehyden und Ketonen sowie Struktur eines Alkoholkomplexes**

Von Jeong-Sup Song, David J. Szalda, R. Morris Bullock*, Christophe J. C. Lawrie, Mikhail A. Rodkin und Jack R. Norton*

Die Übertragung von Wasserstoff als Proton H^+ , Wasserstoffatom H^\bullet oder Hydrid H^- ist ein entscheidender Schritt in vielen katalytischen und stöchiometrisch ablaufenden Reaktionen mit Metallhydriden^[1]. Die Kinetik der Protonen-

[*] Dr. R. M. Bullock, Dr. J.-S. Song, Dr. D. J. Szalda^[+]
Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory
Upton, NY 11733 (USA)
Prof. J. R. Norton, Dr. C. J. C. Lawrie, Dr. M. A. Rodkin
Department of Chemistry, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523 (USA)

[+] Ständige Anschrift:
Department of Natural Sciences, Baruch College
New York, NY 10010 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences (DE-AC 02-76CH00016, Brookhaven National Laboratory) und von der National Science Foundation (Grant CHE-9120454, Colorado State University) gefördert.

übertragung von Metallhydriden^[2] auf Metall-^[3], Kohlenstoff-^[4] und Stickstoffbasen^[5] wurde bereits untersucht. Quantitative Untersuchungen zur relativen Fähigkeit von Carbonylhydridometallkomplexen, ein Wasserstoffatom auf Olefine oder Kohlenstoffradikale^[5, 6] zu übertragen, wurden kürzlich veröffentlicht. Das Wenige, das über Hydridübertragungen bekannt ist, wissen wir hauptsächlich von Verbindungen, die bereits am Metallatom koordiniert sind^[7–9].

Die direkte Hydridübertragung auf eine nichtkoordinierte Verbindung scheint bei der Hydrierung von sterisch gehinderten Olefinen mit Übergangsmetallhydriden und Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) eine Rolle zu spielen^[10]. Solche ionischen Hydrierungen (Addition von H^+ an eine Doppelbindung aus einer und Addition von H^- aus einer anderen Quelle) treten häufig in biologischen Systemen^[11] und wahrscheinlich auch in anderen metallorganischen Reaktionen auf, so beispielsweise bei der Hydrierung von Aldehyden und/oder Ketonen mit Säuren und $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})]^-$ ^[12], $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}]^-$ ^[13], $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{CO})\text{H}]^+$ ^[14] ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin), $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ ^[15] oder $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}]$ ^[16]. Diese Reaktionen sind bemerkenswert kinetisch selektiv, denn H^+ und H^- werden schneller auf dieselbe Verbindung übertragen, als sie miteinander zu Wasserstoff abreagieren können^[17–19]. Wir berichten hier über die Anwendungsbreite und den Mechanismus der ionischen Hydrierung von Aldehyden und Ketonen mit Übergangsmetallhydriden und Säure sowie über die Struktur eines Alkoholkomplexes mit einer Wasserstoffbrückenbindung, der bei der Hydrierung von Aceton mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und dem Wolframkomplex **1a** entsteht.

Gibt man bei Raumtemperatur zu einer schwach gelben Lösung von Aceton (0.10 M) und **1a** (1.5 Äquiv.) in CD_2Cl_2 Trifluormethansulfonsäure (2 Äquiv.), so wird die Lösung in weniger als fünf Minuten burgunderrot, wobei laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitativ der Wolframkomplex **2** entsteht [Gl. (a)]. Das Signal für das Proton der Hydroxygruppe

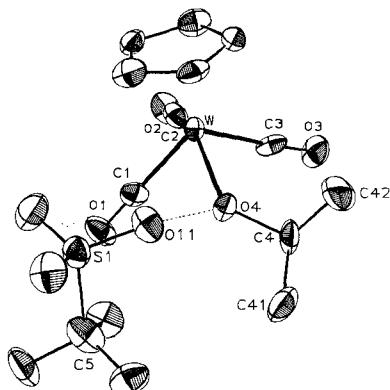


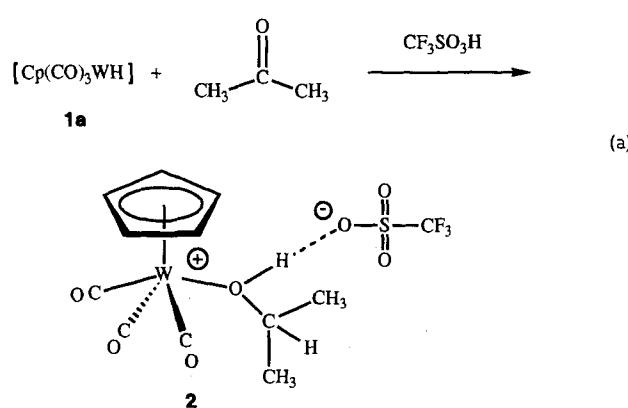
Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: O4...O11 2.63(1), W-C1 2.01(2), W-C2 1.99(2), W-C3 1.99(2), W-O4 2.186(9), O4-C4 1.47(2); C1-W-C2 76.1(5), C2-W-C3 77.2(6), C1-W-C3 110.6(6), C2-W-O4 139.8(5), C1-W-O4 78.2(5), C3-W-O4 83.7(4), W-O4-C4 131.2(7).

kannt, und Strukturdaten von dieser ungewöhnlichen Verbindungsklasse gibt es kaum.

In Reaktionen von Ketonen oder Aldehyden mit Säuren und Metallhydriden kann eine Reihe von koordinativ gesättigten Hydridoübergangsmetallkomplexen als Hydriddonor eingesetzt werden, beispielsweise $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$), $[\text{M}(\text{CO})_5\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{H}]$. In keinem der untersuchten Fälle reagiert das Hydrid ohne Säure mit dem Keton. Ionische Hydrierungen können mit unterschiedlich starken Säuren durchgeführt werden ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\mathbf{1a}$ ergab die Hydrierung von Propionaldehyd, 2-Butanon, Methylbenzylketon, 2,3-Butandion, Adamantan oder Cyclohexanon bei Raumtemperatur innerhalb von weniger als fünf Minuten in hohen Ausbeuten (>95% laut NMR-Spektrum in CD_2Cl_2) Komplexe des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{HOR})]\text{OTf}$ **3**, wobei je 1.5–2 Äquiv. Säure und Hydrid eingesetzt wurden. Zur Synthese der Komplexe **3** wurden typischerweise 1.5 Äquiv. Keton (oder Aldehyd), 1.5 Äquiv. Säure und 1 Äquiv. **1a** eingesetzt, wobei **3** in 43–78% Ausbeute entstand.

Obwohl sich die Alkoholwolframkomplexe **3** isolieren lassen, zerfallen sie in Lösung langsam zum freien Alkohol und dem Wolframtriflatkomplex $[\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ **4**. Die Halbwertszeit der Zersetzung beträgt etwa 14 Stunden bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 . Der Befund, daß der Alkoholkomplex und nicht der stabilere Komplex **4** kinetisch kontrolliert gebildet wird, deutet auf eine W-O-Bindungsbildung im Übergangszustand der Hydridübertragung hin.

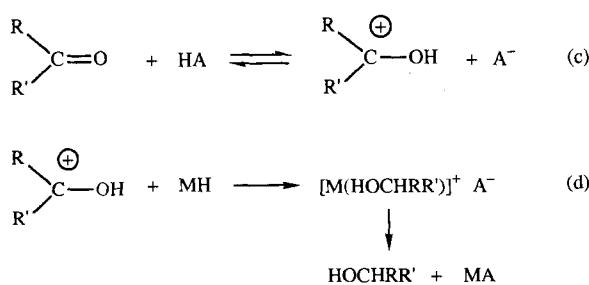
Gibt man zu $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (0.049 M) einen Überschuß an $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$ **1b** (0.9 M) in Gegenwart von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.23 M) bei -30°C in CD_2Cl_2 , so nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} , der nach (pseudo)erster Ordnung verlaufenden Abnahme der Aldehydkonzentration im Laufe der Reaktion ab. Wird die Acidität jedoch durch einen Chinuclidin/Chinuclidinium-Puffer konstant gehalten (Gesamtkonzentration an $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.58$ M, Gesamtkonzentration an Chinuclidin = 0.13 M), so nimmt die Aldehydkonzentration genau nach einem Geschwindigkeitsgesetz (pseudo)erster Ordnung ab. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} ist proportional zur Konzentration von **1b**, so daß die Reaktion das Geschwindigkeitsgesetz nach Gleichung (b) erfüllt. Bei -30°C ist $k = 3.5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.



von **2** wird zu einem Dublett ($J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz) bei $\delta = 6.29$ aufgespalten ($^1\text{H-NMR}$ in CD_3NO_2) und ist gegenüber dem der Hydroxygruppe im analogen Komplex mit SbF_6 als Genion ($\delta = 4.90$ in CD_3NO_2)^[20] deutlich tieffeldverschoben. Diese Verschiebung deutet auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Triflat-Ion und dem Alkoholliganden hin. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[21, 25] von **2** bestätigt das Vorhandensein dieser Wasserstoffbrückenbindung im Kristall (Abb. 1). Besonders aussagekräftig ist der kurze O...O-Abstand von 2.63(1) Å, der mit den O-H...O-Abständen in anderen metallorganischen Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen^[22] vergleichbar ist. Es sind nur wenige Alkoholkomplexe mit einem Metallatom in niedriger Oxidationsstufe^[22, 23] be-

$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}] [\mathbf{1b}] \quad (\text{b})$$

Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Reaktion über den geschwindigkeitsbestimmenden Hydridtransfer vom koordinativ gesättigten Hydridoübergangsmetallkomplex auf die protonierte Form des Aldehyds oder Ketons verläuft [Gl. (c) und (d)]. Dieser Mechanismus erklärt die Abnahme der Wer-



te von k_{obs} mit der Zeit in der ungepufferten Reaktion. Da bei der Reaktion Protonen verbraucht werden, nimmt k_{obs} (eine Funktion der Acidität, da in k_{obs} die Gleichgewichtskonstante von Gl. (c) enthalten ist) ab. In dieser Hydrierung sind alle Säuren einsetzbar, deren Säurestärke im Bereich zwischen den beiden Grenzfällen – daß im Gleichgewicht nur ein kleiner Teil ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), oder daß der größte Teil der Aldehydmengen ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) protoniert vorliegt – variiert.

Gibt man $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ zu Pivalinaldehyd und $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{H}]$ in CH_2Cl_2 , so wird Neopentylalkohol als einziges organisches Produkt gebildet. Dies zeigt, daß die Hydridübertragung auf den protonierten Pivalinaldehyd schneller ist als die Umlagerung des protonierten Aldehyds zu protoniertem Isopropylmethylketon. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Umlagerung wurde auf 0.6 s^{-1} bei 25°C in FSO_3H abgeschätzt^[24].

Unter bestimmten Bedingungen läßt sich selektiv Deuterium in den Produktalkohol einführen, wobei entweder die deuterierte Säure oder der Deuteriodokomplex eingesetzt werden können. So erhält man beispielsweise CH_3CHDOH durch ionische Hydrierung von Acetaldehyd mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{D}]$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Demzufolge ist die D^- -Übertragung schneller als der H/D-Austausch zwischen dem Deuteriodokomplex und Trifluoressigsäure unter diesen Bedingungen^[25].

Experimentelles

Man gibt unter Argon $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($100 \mu\text{L}$, 1.1 mmol) zu einer Lösung von **1a** (300 mg , 0.9 mmol) und Aceton ($80 \mu\text{L}$, 1.1 mmol) in $10 \text{ mL} \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Diese Lösung wird bei 22°C ca. 30 min gerührt, wobei sie sich burgunderrot färbt. 20 mL Ether und 10 mL Hexan werden unter Vakuum über eine Kanüle zugegeben und das tiefrote, mikrokristalline Produkt **2** durch Filtration (380 mg , 78%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.49$ (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H , OH), 6.04 (s, 5 H , Cp), 3.58 (dsept, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6.3 Hz , 1 H , CH), 1.15 (d, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 6 H , CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 225.0$ (CO), 222.3 (2CO), 94.9 (Cp), 83.8 (CH), 22.2 (CH_3); IR (KBr): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3444$ (w, br; OH), 2062 (vs; Co), 1983 (vs), 1953 (vs), 1022 (s; CO); korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 2. April 1992 [Z 5273]

- [1] Ein aktueller Vergleich von H^- - mit H^- - und H^+ -Übertragungsreaktionen: R. M. Bullock, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 1–33.
- [2] S. S. Kristjánsdóttir, J. R. Norton in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1991**, Kap. 9.
- [3] a) R. T. Edidin, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3945–3953; b) S. S. Kristjánsdóttir, J. R. Norton, *ibid.* **1991**, *113*, 4366–4367.
- [4] R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8087–8089.
- [5] R. M. Bullock, E. G. Samsel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6886–6898.
- [6] D. C. Eisenberg, C. J. C. Lawrie, A. E. Moody, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4888–4895.
- [7] J. A. Labinger in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1991**, Kap. 10. Neue Beispiele für die Insertion von Ketonen in

die M-H-Bindung von koordinativ ungesättigten Metallhydriden schließen die Reaktionen von Aceton mit $[\text{Re}_3(\text{H})(\mu\text{-O-iPr})_3(\text{O-iPr})_5]$ [8] und $[\text{Os}(\text{H})\text{Cl}(\text{CO})(\text{P}(\text{iPr})_3)_2]$ ein [9].

- [8] D. M. Hoffman, D. Lappas, D. A. Wierda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1531–1533.
- [9] M. A. Esteruelas, C. Valero, L. A. Oro, U. Meyer, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1159–1160.
- [10] R. M. Bullock, B. J. Rappoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1447–1448.
- [11] C. Walsh, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Freeman, San Francisco, 1979, Kap. 10.
- [12] D. H. Gibson, Y. S. El-Omrani, *Organometallics* **1985**, *4*, 1473–1475.
- [13] P. L. Gaus, S. C. Kao, K. Youngdahl, M. Y. Darenbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2428–2434.
- [14] S. M. Geraty, P. Harkin, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 217–220.
- [15] T. Ito, M. Koga, S. Kurishima, M. Natori, N. Sekizuka, K. Yoshioka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 988–989.
- [16] J.-F. Reynoud, J.-F. Leboeuf, J.-C. Leblanc, C. Moïse, *Organometallics* **1986**, *5*, 1863–1866.
- [17] Obwohl die kinetische Barriere der Protonierung eines Monohydridokomplexes $\text{H}-\text{M}$ am Metallatom [2] oder die Entwicklung von H_2 -Gas aus H^+ und $\text{H}-\text{M}$ normalerweise recht groß ist, gibt es Hinweise darauf, daß die Bildung von Diwasserstoffkomplexen aus H^+ und $\text{H}-\text{M}$ in bezug auf die Kinetik leicht ablaufen [2]. Die Existenz eines sich leicht einstellenden Gleichgewichtes zwischen $\text{H}-\text{M}/\text{H}^+$ und dem entsprechenden Diwasserstoffkomplex legt nahe, daß die Hydrierungen mit Diwasserstoffkomplexen (Aceton mit $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)]^{+}$ [18] und Dimethylmaleat $[(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2)_2\text{Co}(\eta^2\text{-H}_2)]^{+}$ [19]) auch nach ionischen Mechanismen ablaufen.
- [18] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2261–2263.
- [19] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8725–8726.
- [20] K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 231–240.
- [21] Kristalldaten für $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nichtstandard-Aufstellung mit $P2_1/c$, Nr. 14), $a = 8.139(1)$, $b = 20.906(5)$, $c = 10.516(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.22(2)^\circ$, $V = 1644(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.190 \text{ g cm}^{-3}$. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\mu = 76.2 \text{ cm}^{-1}$ (MoK_{α}), analytische Absorptionskorrektur, 200 K , $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$, 5240 Reflexe gemessen, davon 2684 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$, Variablen = 218. Schweratommethode, Verfeinerung nach dem Voll-Matrix-Verfahren, Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76), alle Nichtwasserstoffatome anisotropen, thermischen Parametern, alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen (außer dem Wasserstoffatom am Sauerstoff des Isopropylalkoholliganden, das nicht gefunden wurde). $R = 0.056$, $R_w = 0.072$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [22] S. E. Kegley, C. J. Schaverien, J. H. Freudenberger, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6563–6565, zit. Lit.
- [23] S. K. Agbossou, W. W. Smith, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1293–1299.
- [24] D. M. Brouwer, J. A. van Doorn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 1010–1026.
- [25] Anmerkung bei der Korrektur (11. August 1992): J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck haben einen ähnlichen Alkoholkomplex, $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{HOEt})]^+\text{BF}_4^-$, röntgenographisch charakterisiert (eingereicht bei *J. Organomet. Chem.*). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse deuten an, daß eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem H-Atom der Hydroxygruppe und einem der F-Atome des BF_4^- -Ions gebildet wird. Wir danken Prof. W. Beck für eine Kopie des Typoscripts.

Neuartige Polyethercopolymerne mit einer linearen Zentraleinheit und dendritischen Endgruppen**

Von Ivan Gitsov, Karen L. Wooley und Jean M. J. Fréchet*

Polyethylenglycole (PEGs), ihre Derivate und ihre amphiphilen Blockcopolymerne werden als Phasentransfer-Reagenzien^[1], als Verbindungen, die andere Materialien einkapseln können^[2] und als Emulgatoren^[3] eingesetzt. Ihre Eigenschaften

[*] Prof. J. M. J. Fréchet, Dr. I. Gitsov, K. L. Wooley
Baker Laboratory, Department of Chemistry
Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8913278) und der William and Mary Greve Foundation (Stipendium für I. G.) gefördert.