

gebildet. Man entfernt alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 20 mL Pentan auf und filtriert den dunklen Niederschlag (In) von der dunkelviolett Lösung ab. Aus dieser fallen bei  $-23^{\circ}\text{C}$  in einer Woche 0.483 g (0.47 mmol, 16.2%) **2** in Form tiefvioletter Kristalle aus. Diese lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Alkanen sehr gut, in polaren wie THF und Aceton nur mäßig. Beim Erwärmen gibt die aus Pentan erhaltene kristalline Verbindung **2** bei  $105^{\circ}\text{C}$  ein Gas (Pentan?) ab und zersetzt sich bei  $125^{\circ}\text{C}$  irreversibel zunächst unter Orange-, dann unter Schwarzfärbung und gleichzeitiger Bildung von  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.35$  (s; 12 tBu);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 26.82$  (12  $\text{CMe}_3$ ), 34.00 (12  $\text{CMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 76.83$  (4 SiR<sub>3</sub>); MS:  $m/z$ : 513 [ $(M/2)^+$ ]; C,H-Analyse ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{In}_2\text{Si}_4$ , 1027.4): ber. C 56.12, H 10.60; gef. C 55.75, H 10.53.

**3:** Zu einer Suspension von 0.826 g (2.88 mmol) TIBr in 15 mL THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  2.88 mmol  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$  in 10 mL THF getropft, wobei die Lösung zunächst eine rote, dann eine grüne und schließlich eine braune Farbe annimmt. Man rührt die Reaktionsmischung 12 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und erwärmt sie dann langsam auf Raumtemperatur. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches werden **3** (27%),  $\text{tBu}_3\text{SiH}$  (12%),  $\text{tBu}_3\text{SiBr}$  (4%) und  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$  (57%, Ausbeuten bezogen auf eingesetztes  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$ ) gebildet [15]. Man entfernt alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Verbindungen, nimmt den Rückstand in 20 mL Et<sub>2</sub>O auf und filtriert den dunklen Niederschlag (TI) von der tiefgrünen Lösung ab. Aus dieser fallen bei  $-23^{\circ}\text{C}$  in einer Woche 0.314 g (0.26 mmol; 9.0%) **3** in Form schwarzgrüner Kristalle aus. **3** weist eine ähnliche Löslichkeit wie **2** auf. Es zersetzt sich oberhalb von  $52^{\circ}\text{C}$  unter Schwarzfärbung und Bildung von Silylverbindungen wie  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.32$  (d,  $^4J(\text{H,TI}) = 6.7$  Hz; 12 tBu);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 28.57$  (d,  $^2J(\text{C,TI}) = 155.8$  Hz; 12  $\text{CMe}_3$ ), 33.12 (d,  $^3J(\text{C,TI}) = 49.9$  Hz; 12  $\text{CMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 100.2$  (d,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{205}\text{TI}) = 1451$ ,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{203}\text{TI}) = 1436$  Hz; 4 SiR<sub>3</sub>); MS:  $m/z$ : 601/603 [ $(M/2)^+$  mit  $^{203}\text{TI}$  bzw.  $^{205}\text{TI}$ ]; C,H-Analyse ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Ti}_2\text{Si}_4$ , 1206.4): ber. C 47.79, H 9.02; gef. C 53.54, H 10.08.

Eingegangen am 9. August 1995 [Z 8296]

**Stichworte:** Indiumverbindungen · Siliciumverbindungen · Tetrahedrane · Thalliumverbindungen

- [1] W. Hl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1449, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1386, zit. Lit.
- [2] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 717.
- [3] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 681.
- [4] a) N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263–270; b) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564. c) Zu ab-initio-Rechnungen siehe N. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *ibid.* **1992**, 104, 327 bzw. **1992**, 31, 353.
- [5] G. Linti, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [6] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 25; W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1.
- [7] O. T. Beachley, Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegrie, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, 8, 346.
- [8] a) H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 789; H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebe, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 243. b) Zu ab-initio-Rechnungen siehe C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5924.
- [9] a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 79; b) N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *ibid.* **1993**, 105, 1140 bzw. **1993**, 32, 1054.
- [10] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [11] Ergänzende Angaben zu Lit. [4a] (gemeinsam mit H. Schnöckel, T. Passler, C. Dohmeier erarbeitet): Beim Erwärmen von 4.70 mmol AlCl<sub>3</sub> in 20 mL Toluol/Et<sub>2</sub>O [10] und 4.75 mmol  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$  in 25 mL Bu<sub>2</sub>O von  $-78^{\circ}\text{C}$  nimmt die Lösung bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  eine dunkelrote Farbe an. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches werden  $\text{tBu}_3\text{SiH}$  (60%),  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$  (27%), **1** (13%) sowie laut ESR-Spektrum intermediär Spuren eines Radikals (linienreiches, auf Spezies mit drei Al-Atomen deutendes Signal) gebildet. **1** ließ sich bisher nicht durch Kristallisation aus der Reaktionslösung, sondern durch Sublimation des Reaktionsgemisches bei  $180^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum als tiefvioletter, röntgenamorpher, pentanlöslicher, sauerstoff- und hydrolyseempfindlicher Feststoff isolieren.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.35$  (br., 12 tBu);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, extern):  $\delta = 15.34$  (br., 4 SiR<sub>3</sub>);  $^{27}\text{Al-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, extern in D<sub>2</sub>O):  $\delta = 64.48$  (Linienbreite 148 Hz); MS:  $m/z$ : 904 [ $M^+$ ].
- [12] N. Wiberg, K. Amelunxen, noch unveröffentlichte Ergebnisse. Weitere Eigenschaften von **2** und **3**: **2** reagiert mit AgF<sub>3</sub> in Heptan bei Raumtemperatur unter anderem zu  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{InF}$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{FInSi}_2$  (532.7);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS, intern):  $\delta = 1.27$  (s, 6 tBu);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, intern):  $\delta = 50.27$

(d,  $^2J(\text{Si,F}) = 6.5$  Hz; 2 SiR<sub>3</sub>); MS:  $m/z$ : 532 [ $M^+$ ]). Dessen Thermolyse in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $40^{\circ}\text{C}$  liefert  $\text{tBu}_3\text{SiF}$ ,  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$  und In. Bei der Umsetzung von **3** mit AgF<sub>3</sub> in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur entstehen – möglicherweise über  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{TI} - \text{tBu}_3\text{SiF}$ ,  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$  und TI. – Die Reaktion von **2** und **3** mit Na in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $40^{\circ}\text{C}$  führt nach 3 d zu  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$ ,  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2$ ,  $\text{tBu}_3\text{SiD}$ ,  $\text{tBu}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$  und In bzw. nach 1 d zu  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$ ,  $\text{tBu}_3\text{SiD}$  sowie zu zwei weiteren  $\text{tBu}_3\text{Si}$ -haltigen Verbindungen und TI. – **3** weist in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur ein linienreiches ESR-Signal auf (Dissoziation in intermediäre  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{TI}^{\cdot}$ -Radikale?). – **2** und **3** weisen eine sehr tiefe Farbe auf (tiefviolett und schwarzgrün; zum Vergleich  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{In}_2$  und  $[2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{In}_2$ : orangefarben [1];  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Ti}_2$ : dunkelrot [3]), die auf anwesende Radikale wie  $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{TI}^{\cdot}$  zurückzuführen sein könnte.

- [13] Kristallographische Daten von **2** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{In}_2\text{Si}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $M_r = 1027.34$ ):  $a = 20.471(3)$ ,  $b = 15.553(3)$ ,  $c = 41.746(6)$  Å,  $\beta = 99.84(1)^{\circ}$ ,  $V = 13095(4)$  Å<sup>3</sup>; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.042$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 8.01$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4400$ . Kristallgröße  $0.6 \times 0.6 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>. Der Einkristall wurde in Perfluoretheröl fixiert, und alle Messungen wurden bei 183 K durchgeführt. Datensammlung:  $\omega$ -Scans,  $2\theta = 3-50^{\circ}$  in  $-24 < h < 3$ ;  $0 < k < 18$ ;  $-47 < l < 48$ . 11816 gemessene Reflexe, 10938 symmetrieabhängig, 6720 mit  $F > 4\sigma(F)$ , max./min. Transmission: 0.645/0.569. Strukturlösung und Verfeinerung: Schweratommethode, Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$ , 604 Parameter verfeinert, 105 Restriktionen,  $R_1 = 0.086$ ,  $wR2 = 0.229$ ,  $\text{GOF} = 1.129$ ; größte Restelektronendichte  $= 1.889$  e Å<sup>-3</sup>. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert, die H-Atome in berechneten Positionen mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen. Die Temperaturfaktoren deuten darauf hin, daß die *tert*-Butylgruppen rotationsfrei sind. Bei 8 der 36 Methylgruppen wurde diese Fehlordnung durch Verfeinerung der Lagen in zwei Positionen berücksichtigt. Die relativ große Restelektronendichte, die nicht in der Nähe der In- oder Si-Atome auftritt, weist darauf hin, daß möglicherweise ein weiteres fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle vorliegt. – **3** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Ti}_2\text{Si}_4$ ,  $M_r = 1206.4$ ):  $a = 20.309(6)$ ,  $b = 15.387(4)$ ,  $c = 41.572(2)$  Å,  $\beta = 99.44(3)^{\circ}$ ,  $V = 12814.5$  Å<sup>3</sup>; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.251$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 51.2$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4912$ . Kristall in Perfluoretheröl fixiert; Messungen bei 213 K. Datensammlung:  $\omega$ -Scans,  $2\theta = 3-46^{\circ}$  in  $h$ ,  $k$ ,  $\pm l$ . 7738 gemessene Reflexe, davon 7354 unabhängig und 4339 mit  $F > 4\sigma(F)$ . Strukturlösung und Verfeinerung: Schweratommethode, TI- und Si-Atome anisotrop verfeinert, C-Atome isotrop. Die Strukturlösung konvergierte ohne Einbeziehung von H-Atomen und eventuell vorhandenen Lösungsmittelmolekülen bei  $R_1 = 0.135$ ,  $wR2 = 0.417$ ,  $\text{GOF} = 1.097$ . Der Kristall zersetzte sich während der Messung erheblich; die Messung wurde abgebrochen als die Intensität von zwei Standardreflexen kleiner 50% wurde, weshalb die C-Atome nicht anisotrop verfeinert wurden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404429 angefordert werden.
- [14] S. H. Down, L. S. Wartell, *J. Molec. Struct.* **1980**, 67, 249.
- [15] Die Lösung enthält eine weitere  $\text{tBu}_3\text{Si}$ -haltige Thalliumverbindung in Spuren [ $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , INEPT, TMS, extern):  $\delta = 99.79$  (d,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{205}\text{TI}) = 1652$ ,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{203}\text{TI}) = 1636$  Hz)]. Diese entsteht bei der Umsetzung von CpTI mit  $\text{tBu}_3\text{SiNa}$  in THF (rote Reaktionslösung) in größerer Menge.

## O-Protonierung eines neutralen Carbonylkomplexes mit Diwolframzentrum unter Bildung eines stabilen Hydroxycarbinkomplexes\*\*

M. Angeles Alvarez, Claudette Bois, M. Esther García, Victor Riera und Miguel A. Ruiz\*

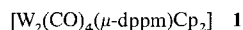
Metall-Metall-Bindungen wirken in metallorganischen Verbindungen als nucleophile Zentren und können daher mehrmals protoniert werden. Dabei entstehen hydridoverbrückte Kom-

[\*] Dr. M. A. Ruiz, Dr. M. A. Alvarez, Dr. M. E. García, Prof. Dr. V. Riera  
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica – IUQOEM  
Universidad de Oviedo, E-33071 Oviedo (Spanien)  
Telefax: Int. + 8/5103446

Dr. C. Bois  
Université P. et M. Curie, Paris (Frankreich)

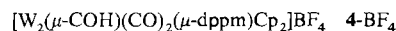
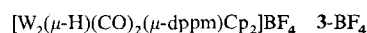
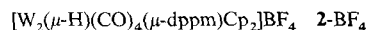
[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (D.G.I.C.Y.T.) und der Fundación para el fomento en Asturias de la Investigación Científica aplicada y la Tecnología (F.I.C.Y.T.) (Stipendium für M. A. A.).

plexe<sup>[1]</sup>. Auch die Liganden lassen sich protonieren, was zu einer Vielzahl an Produkten führen kann<sup>[2]</sup>. Sehr selten wird jedoch koordiniertes Kohlenmonoxid protoniert, und in den wenigen bisher bekannten Beispielen, den anionischen Carbonylclustern  $[M_3H(CO)_{10}]^-$  ( $M = Fe, Ru, Os$ )<sup>[3]</sup>,  $[Fe_4H(CO)_{13}]^-$ <sup>[4]</sup> und  $[Co_3(CO)_{10}]^-$ <sup>[5]</sup>, sind es immer die Brücken-CO-Liganden, an die Protonen angelagert werden. Die erhaltenen Hydroxycarbincluster sind alle thermisch instabil und konnten nur bei niedrigen Temperaturen charakterisiert werden. Wir berichten nun über die unerwartete O-Protonierung von **1**<sup>[6]</sup> ( $dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$ ;  $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ), bei der der



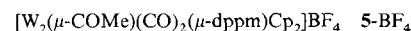
kationische und ungesättigte Hydroxycarbinokomplex **4** gebildet wird. Dies ist das erste Beispiel für die Protonierung eines Carbonylliganden in einem Komplex ohne Brücken-CO-Liganden<sup>[7]</sup> und auch in einer Neutralverbindung. Außerdem ist **4** bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch im festen Zustand stabil, was Reaktivitätsstudien ermöglicht. Das chemische Verhalten des Hydroxycarbinokomplexes interessiert im Zusammenhang mit der Reduktion von Kohlenmonoxid<sup>[8]</sup>.

Die Reaktion von **1** mit  $HBF_4 \cdot OEt_2$  wird stark vom Lösungsmittel beeinflusst. Bei Ausführung der Reaktion in Toluol bildet sich ein Gemisch der bekannten Hydridokomplexe<sup>[9]</sup> **2** und **3**. Im Gegensatz dazu führt die Protonierung von **1** in  $CH_2Cl_2$  nahezu quantitativ zum Hydroxycarbinokomplex **4**. Das

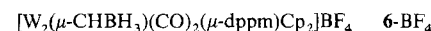


Salz **4-BF<sub>4</sub>** ist bei Raumtemperatur, wie bereits erwähnt, sowohl im festen Zustand als auch gelöst in  $CH_2Cl_2$  stabil. Beim Lösen in THF oder Aceton bildet sich aus **4** jedoch augenblicklich ein Gemisch der Hydridokomplexe **2** und **3**. Dies deutet nachdrücklich darauf hin, daß die Bildung von **2** und **3** in Toluol wahrscheinlich über **4** verläuft, welches schnell einer Protonenumlagerung unterliegt, möglicherweise unter Beteiligung des Lösungsmittels. In Schema 1 sind alle hier diskutierten Reaktionen zusammengefaßt.

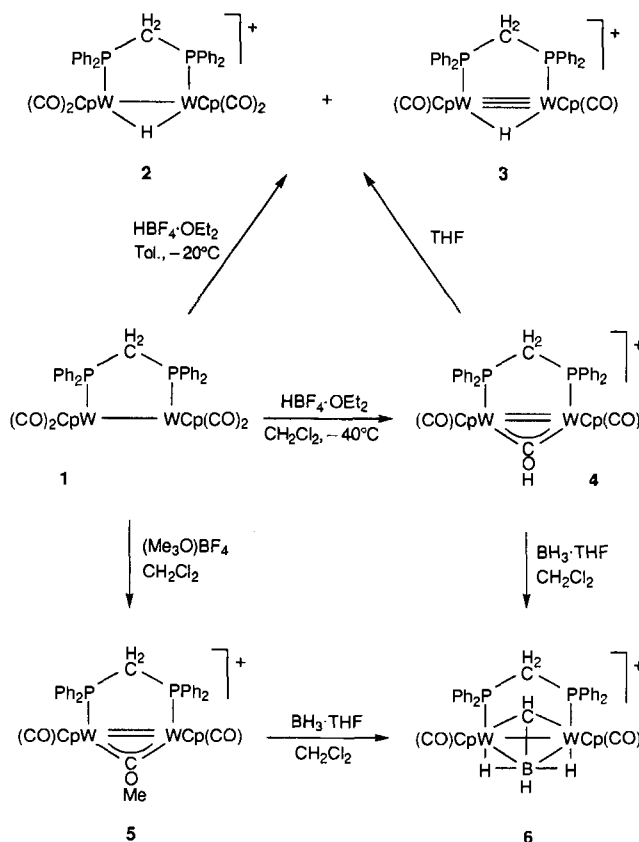
Die Carbonylliganden in **1** können auch alkyliert werden. So reagiert **1** mit  $(Me_3O)BF_4$  unter Bildung des mit **4** isostrukturellen Methoxycarbinokomplexes **5**. Die Kristallstrukturanalyse von **5-BF<sub>4</sub>** (Abb. 1)<sup>[10a]</sup> bestätigt die Anwesenheit eines nahezu symmetrischen, die Metallatome verbrückenden Methoxycarbinliganden im Kation, mit einer Konformation, die der anderer kantenverbrückter Alkoxycarbinliganden<sup>[11]</sup> ähnelt. Nach der 18-Elektronen-Regel sollte für die Kationen **4** und **5** eine Metall-Metall-Doppelbindung formuliert werden. In Einklang damit ist der Metall-Metall-Abstand in **5** (2.781(3) Å) ca. 0.25 Å kürzer als der in der entsprechenden elektronisch gesättigten Verbindung<sup>[9]</sup>.



Die Kationen **4** und **5** haben, obwohl sie elektronisch ungesättigt sind, einige interessante Nucleophileigenschaften. So reagieren sie mit  $BH_3 \cdot THF$  unter Bildung des Methylidin-Boran-Komplexes **6**. Die Kristallstrukturanalyse von **6-BF<sub>4</sub>**



(Abb. 2<sup>[10b]</sup>) läßt erkennen, daß der  $CHBH_3$ -Ligand (H-Atome wurden nicht gefunden) ein über eine Einfachbindung verbun-



Schema 1. Tol. = Toluol; Gegenion =  $BF_4^-$ .

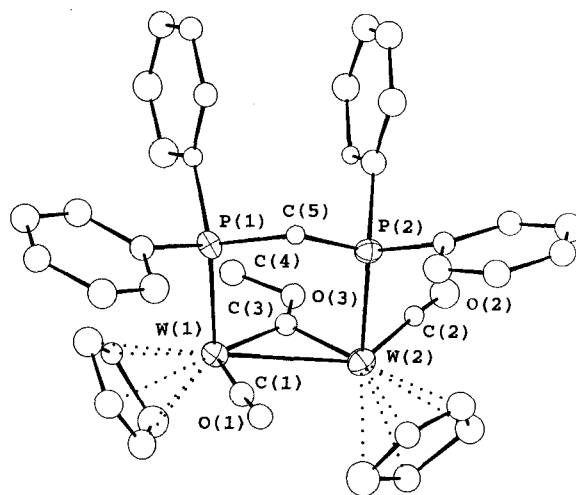


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall [10a] (Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome wurden weggelassen). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: W(1)-W(2) 2.781(3), W(1)-C(1) 1.82(6), W(2)-C(2) 2.02(5), W(1)-C(3) 1.95(5), W(2)-C(3) 1.99(5), C(3)-O(3) 1.42(5), O(3)-C(4) 1.42(6), W(1)-P(1) 2.47(1), W(2)-P(2) 2.45(2); C(1)-W(1)-C(3) 119.8(23), C(2)-W(2)-C(3) 75.2(20), W(1)-W(2)-P(2) 90.6(4), W(2)-W(1)-P(1) 94.7(3), C(1)-W(1)-P(1) 82.3(18), C(2)-W(2)-P(2) 90.7(14), C(3)-O(3)-C(4) 120.3(39).

denes Diwolframzentrum ( $W-W = 3.074(1) \text{ Å}$ ) symmetrisch verbrückt. In Verbindung mit den NMR-Daten ist dies ein deutlicher Hinweis darauf, daß die W-B-Kanten jeweils durch ein H-Atom verbrückt sind, was den  $[CHBH_3]^-$ -Liganden formal zu einem 6e-Donor machen würde. Bisher sind nur zwei andere Komplexe mit diesem Ligandentyp bekannt:  $[W_2\{\mu-CRBH_2(CH_2R)\}(CO)_4Cp_2]^+$ ;  $R = Me, C_6H_4Me$ <sup>[12]</sup>. Es wurde

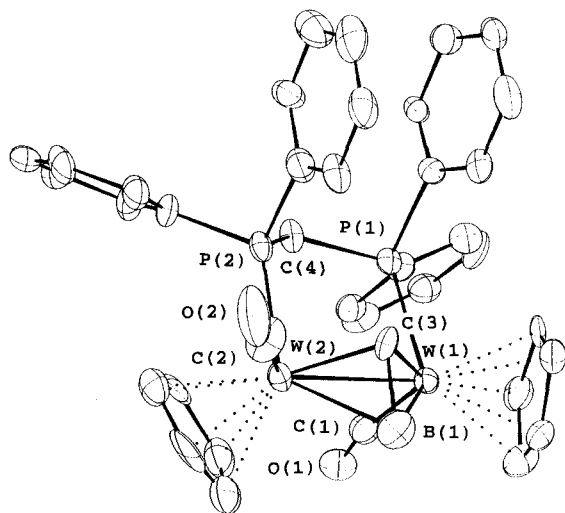


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall [10b] (Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome wurden weggelassen). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: W(1)–W(2) 3.074(1), W(1)–C(1) 1.92(2), W(2)–C(2) 1.95(3), W(1)–C(3) 2.14(2), W(2)–C(3) 2.09(2), W(1)–B(1) 2.40(3), W(2)–B(1) 2.40(3), W(1)–P(1) 2.494(5), W(2)–P(2) 2.465(6), B(1)–C(3) 1.60(4), W(1)–B(1)–W(2) 79.6(8), W(1)–C(3)–W(2) 93.2(9), P(1)–W(1)–B(1) 130.6(8), P(2)–W(2)–B(1) 124.5(8).

jedoch vorgeschlagen, daß in letzterem die H-Atome eine BW-Kante und eine BW<sub>2</sub>-Fläche verbrücken.

Die Umwandlungen **1** → **4** → **6** beinhalten die Reduktion eines Carbonylliganden zu einem Methylidinliganden, die über ein Hydroxycarbin-Intermediat verläuft und bei der BH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel wirkt. Das steht im Gegensatz zu der gängigen Carbonylreduktion über Formylintermediate, die als ein Reaktionsweg bei der Fischer-Tropsch-Synthese betrachtet wird<sup>[13]</sup>. Derzeit untersuchen wir, ob sich der Hydroxycarbin-komplex **4** für C-H- und C-C-Bindungsbildungsreaktionen einsetzen läßt.

### Experimentelles

**4:** Zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.1 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) wurde bei –40 °C HBF<sub>4</sub> · OEt<sub>2</sub> (12 µL, 0.1 mmol) gegeben, und das Gemisch wurde 45 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol und Petrolether gewaschen, wobei 94 mg (89%) **4**·BF<sub>4</sub> als braunes Pulver erhalten wurden. Ausgewählte spektroskopische Daten: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (CO) [cm<sup>–1</sup>] = 1943 vs, 1853 s. <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 198 K):  $\delta$  = 12.97 (br, 1 H; COH), 5.36 (s, br, 10 H; Cp). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.50 MHz):  $\delta$  = 23.9, 13.2 (2 × d, J(P,P) = 48 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.32 MHz):  $\delta$  = 357.8 (s, J(C,W) = 121 Hz; COH), 96.4, 92.6 (2 × s; Cp).

**5:** Zu einer Lösung von **1** (50 mg, 0.05 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) wurde bei Raumtemperatur (Me<sub>3</sub>O)BF<sub>4</sub> (10 mg, 0.07 mmol) gegeben, und das Gemisch wurde 2.5 h gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol gewaschen. **5**·BF<sub>4</sub> wurde als braunes Pulver (36 mg,

65%) erhalten. Ausgewählte spektroskopische Daten: IR (Me<sub>2</sub>CO):  $\tilde{\nu}$  (CO) [cm<sup>–1</sup>] = 1946 vs, 1842 s. <sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, [D<sub>6</sub>]Me<sub>2</sub>CO, 188 K):  $\delta$  = 5.68 (s, br, 5 H; Cp), 5.61 (s, br, 6 H; Cp, CH<sub>2</sub>), 4.87 (s, 3 H; Me), 4.85 (br, 1 H; CH<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.50 MHz):  $\delta$  = 19.3, 13.4 (2 × d, J(P,P) = 48 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.61 MHz):  $\delta$  = 368.5 (s; COMe).

**6:** Zu einer Lösung von **5** (100 mg, 0.1 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) wurde bei –20 °C BH<sub>3</sub> · THF (2 mL einer 1 M Lösung in THF, 2 mmol) gegeben, und das Gemisch wurde 1 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol/Petrolether 1/1 gewaschen, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Vakuum wurde **6**·BF<sub>4</sub> als gelboranges Pulver (78 mg, 79%) erhalten. Ausgewählte spektroskopische Daten: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (CO) [cm<sup>–1</sup>] = 1963 vs, 1841 s. <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 291 K):  $\delta$  = 7.82 (br, 1 H; HCBH<sub>3</sub>), –1.56 (br, 1 H; BH), –12.58 (br, 1 H; BHW), –12.95 (br, 1 H; BHW); <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz):  $\delta$  = 111.1 (d, br, J(C,H) = 178 Hz; HCBH<sub>3</sub>).

Eingegangen am 8. August 1995 [Z 8293]

**Stichworte:** Carbinkomplexe · Komplexe mit Carbonylliganden · Komplexe mit Phosphorliganden · Wolframverbindungen

- [1] R. H. Crabtree, *Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2. Aufl., Wiley, 1994, S. 335.
- [2] *Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum Press, New York, 1986.
- [3] a) H. A. Hodali, D. F. Shriver, C. A. Ammlung, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5239; b) D. C. Pribich, E. Rosenberg, *Organometallics* **1988**, *7*, 1741; c) L. R. Nevinger, J. B. Keister, J. Maher, *ibid.* **1990**, *9*, 1900.
- [4] K. H. Whitmire, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6754.
- [5] a) G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 397; b) H.-N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 125.
- [6] M. A. Alvarez, M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3786.
- [7] Die spektroskopischen Daten von **1** lassen vermuten, daß es isostrukturell zu seinem Molybdän-Analogon ist. Wie dessen Kristallstrukturanalyse zeigt, enthält es terminale Carbonylliganden: K. A. Azam, A. J. Deeming, M. S. B. Felix, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1793.
- [8] K. M. Nicholas, *Organometallics* **1982**, *1*, 1713.
- [9] M. A. Alvarez, M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1156.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von **5** · Aceton: Kristalle aus Aceton/Toluol, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>, *a* = 16.387(8), *b* = 11.489(9), *c* = 10.806(5) Å,  $\beta$  = 91.34(3)°, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ver.}}$  = 1.84 g cm<sup>–3</sup>, 3734 unabhängige Reflexe wurden beobachtet, von denen 1262 mit *I*<sub>0</sub> > 3 $\sigma$ *I*<sub>0</sub> für die Berechnung verwendet wurden, *R* = 0.057, *R*<sub>w</sub> = 0.067; b) Kristallstrukturanalyse von **6**: Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, *a* = 18.164(6), *b* = 11.355(6), *c* = 17.859(2) Å,  $\beta$  = 97.51(1)°, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ver.}}$  = 1.91 g cm<sup>–3</sup>, 6299 unabhängige Reflexe wurden beobachtet, von denen 3139 mit *I*<sub>0</sub> > 3 $\sigma$ *I*<sub>0</sub> für die Berechnung verwendet wurden, *R* = 0.051, *R*<sub>w</sub> = 0.058. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) R. H. Fong, C.-H. Lin, H. Idmoumaz, W. H. Hersch, *Organometallics* **1993**, *12*, 503; b) K. A. Johnson, W. L. Gladfelter, *ibid.* **1990**, *9*, 2101; c) A. A. Aitchison, L. Farrugia, *ibid.* **1987**, *6*, 819.
- [12] D. Barrat, S. J. Davies, G. P. Elliot, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 231.
- [13] a) R. L. Miller, R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5570, zit. Lit.; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117.