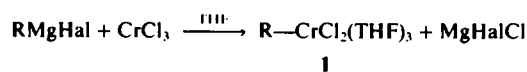


versetzt. Dann ließ man innerhalb 18 h auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysierte mit Wasser. Wie Tabelle 1 zeigt, reagieren die Chromverbindungen mit Aldehyden, nicht jedoch mit Ketonen, unter C-Alkylierung zu den Alkoholen **3**^[3]. Unverbrauchte Aldehyde konnten nicht zurückgewonnen werden, die Ketone allerdings auch nur zu 40–71%^[4].



Im Hinblick auf die Verwendung säureempfindlicher Substrate **2** dürfte bei den Organochromreagentien **1** vorteilhaft sein, daß sie wesentlich schwächere Lewis-Säuren als die genannten Titanreagentien sind. Wie die Versuche mit **1**, R = *n*-C₃H₇ und *n*-C₄H₉ zeigen, hat die Art, wie das Reagens erzeugt wurde, Einfluß auf die Alkohol-Ausbeute. – Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert und gaschromatographisch quantitativ bestimmt.

Eingegangen am 1. Oktober 1981 [Z 3]

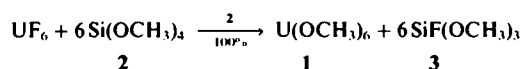
- [1] M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1011; M. T. Reetz, R. Steinbach, B. Wenderoth, *Synth. Commun.* 11 (1981) 261; B. Weidmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2451; B. Weidmann, L. Widler, A. G. Olivero, C. D. Maycock, D. Seebach, *ibid.* 64 (1981) 357.
 [2] A. Segnitz in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1975, Bd. 13/7, auf S. 388 zit. Lit.
 [3] Aldehydelektive Carbonylolefinierungen mit einem 1-analogen Chromreagens: Th. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5031.
 [4] Triphenylchrom reagiert mit Cyclohexanon zu 1-Phenylcyclohexanol, 2-Cyclohexenyl-cyclohexanon und 2'-Phenyl-bicyclohexyl-1,2'-diol: R. P. A. Sneed, T. F. Burger, H. Zeiss, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 397.

Metallhexamethoxide**

Von Eberhard Jacob*

U(OCH₃)₆ **1** interessiert als Substrat für die Anreicherung von Uran-235 durch Multiphotonendissoziation mit CO₂-Laser^[2]. Da die Verbindung schwierig zugänglich ist, versuchten wir eine Direktsynthese aus UF₆ durch Ligandenaustausch. In analoger Weise sollten bisher unbekannte Metallhexamethoxide herzustellen sein.

Als Ligandenüberträger wurde das flüchtige Si(OCH₃)₄ **2** gewählt. UF₆ reagiert mit überschüssigem **2** im festen Cokondensat bei –196°C unter partiellem, beim Erwärmen unter vollständigem Ligandenaustausch (IR-Dünnspektren!). Auch im präparativen Maßstab (Molverhältnis der Edukte 1 : 10) gelingt so eine quantitative Umwandlung

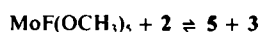


und nach Abpumpen der Methoxysilane **2** und **3** erhält man reines **1**.

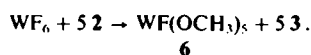
*] Dr. E. Jacob
 Abteilung Physikalische Chemie, M.A.N. – Neue Technologie
 Postfach 500620, D-8000 München 50

**] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, 5. Mitteilung. Für Diskussionsbeiträge sei Dr. W. Storch, Universität München, gedankt. – 4. Mitteilung: [1].

Unter ähnlichen Bedingungen reagiert ReF₆ mit **2** zu einer purpurroten Lösung, aus der das bisher unbekannte Re(OCH₃)₆ **4** isoliert wurde (Ausbeute 80%); da **4** im Hochvakuum bei Raumtemperatur flüchtig ist, kann es durch Sublimation von den Nebenprodukten getrennt werden. Die analoge Umsetzung von MoF₆ ergab erstmals Mo(OCH₃)₆ **5** und verläuft wegen des Gleichgewichts



nur dann vollständig, wenn **3** schon während der Reaktion durch Abpumpen entfernt wird. WF₆ reagiert mit **2** ohne merkliche Wärmetönung (Cokondensation nicht erforderlich) nach



Die Wolframverbindung **6** ist flüssig (Fp < –10°C) und setzt sich mit **2** nur teilweise zu W(OCH₃)₆ **7**^[11] um, d. h. die Gleichgewichtslage ist für den Austausch des letzten Fluorliganden ungünstiger als im Falle der Molybdänverbindung. Die vollständige Methoxylierung von **6** gelingt mit methanolischer NaOCH₃-Lösung; **7** läßt sich durch Vakuumsublimation isolieren. Sämtliche Metallhexamethoxide sind flüchtige und in unpolaren Solventien sehr gut lösliche Festkörper.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Metallhexamethoxiden.

		U(OCH ₃) ₆ 1	Re(OCH ₃) ₆ 4	Mo(OCH ₃) ₆ 5	W(OCH ₃) ₆ 7
Fp	[°C]	69.1 ± 0.4	59.0 ± 1.0	67.6 ± 0.4	43.0 ± 0.2
Dampfdruck (25°C)	[µbar]	≈ 5	≈ 30	3	24
NMR [a]	δ ¹ H	3.78	4.65	4.64	4.52
	δ ¹³ C	71.89	[b]	63.82	61.09
IR [c]	ν ₁ [e]	466	580	578	546
	ν ₁ [d]	443	537	535	—
Raman [e]	ν ₁	495.5 [g]	—	568	586
	ν ₂	400.6 [g]	—	455	475
MS [f]	ν ₁	—	—	306	306
	Farbe	U(OCH ₃) ₆ : dunkelrot	Re(OCH ₃) ₆ : braun	Mo(OCH ₃) ₆ : goldgelb	W(OCH ₃) ₆ : farblos

[a] In CCl₄-Lösung, TMS + C₂D₆ intern. [b] Aufgrund Paramagnetismus Verbreiterung (δ¹H) oder Nichtmeßbarkeit (δ¹³C) der Resonanzfrequenz. [c] Argonmatrix, 10 K. [d] Dünnsfilm, –60°C. [e] Grundschnitungen des MeO₆-Gerüsts (cm⁻¹). [f] Fragmente mit größter Masse. [g] Lit. [2].

6 ist bei 60–80°C unter vermindertem Druck destillierbar, während die entsprechende Molybdänverbindung^[9] hierbei teilweise zerfällt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (vgl. Tabelle 1) der Hexamethoxide in Lösung weisen auf gleich gebundene Methoxygruppen hin. In den Schwingungsspektren dominieren im Bereich unterhalb 600 cm⁻¹ die Gerüstschwingungen der MO₆-Oktaeder. Die Raman-Spektren von festem **5** und **7** unterscheiden sich wenig von denen ihrer Lösungen. Die thermische Beständigkeit sinkt in der Reihe **7** > **1** > **5** > **4**. Thermolyse von **1**, **4** und **5** führt zur langsamen Abspaltung von CH₂(OCH₃)₂, wenig (CH₃)₂O und CH₃OH bei 85°C. An feuchter Luft erfolgt rasche Hydrolyse (besonders bei **1** und **4**). Die farbigen Verbindungen **1**, **4** und **5** sind lichtempfindlich. **5** und **7** wirken als Methoxid-Donoren. Bei der Reaktion mit F₂ entstehen Metalloxidfluoride, COF₂ und HF.

Durch Anwendung der Tieftemperatur-Cokondensationstechnik^[6] kann die bei UF₆, ReF₆ und MoF₆ ausgeprägte oxidative Fluorierungswirkung zugunsten einer Austauschreaktion unterdrückt werden. Methoxygruppen sind genügend elektronegativ und sterisch anspruchslos,

um höhere Oxidationsstufen – zum Beispiel Re^{VI} – stabilisieren zu können. Der hier vorgestellte Weg ist allgemein Benutzbar.

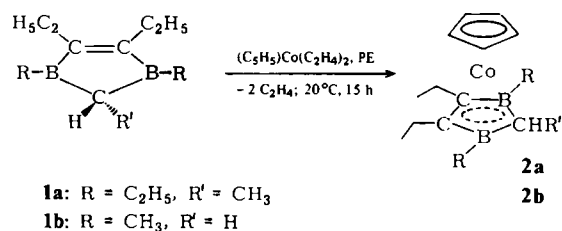
Eingegangen am 4. Juni,
in erweiterter Fassung am 5. November 1981 [Z 997]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 317–330

- [1] E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1977) 255.
[2] S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1036.
[6] Vorsicht! Beim Auftauen übereinander kondensierter Schichten besteht durch lokal möglichen Hexafluorid-Überschuß Explosionsgefahr. Die Kokondensationstechnik bietet ein sicheres Verfahren, dies zu vermeiden.
[9] D. W. Walker, J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* 1 (1971/72) 376.
[11] L. B. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinkman, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 523.

η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -1,3-diborolen)cobalt – ein neuer Typ von Sandwichkomplexen mit einem pentakoordinierten Kohlenstoffatom**

Von Walter Siebert*, Joseph Edwin und Hans Pritzkow

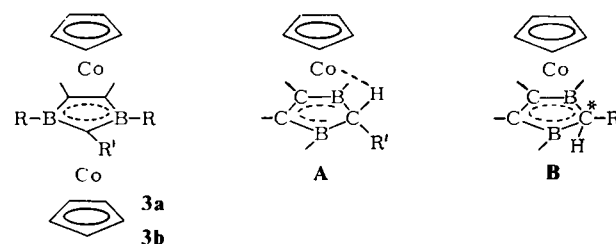
Bei der Synthese des paramagnetischen Tripeldecker-Sandwichkomplexes **3a**^[1] aus dem Δ^4 -1,3-Diborolen **1a** und Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt fanden wir Spuren des roten Einkernkomplexes **2a**. Unsere Hypothese, daß der Zweikernkomplex **3** durch „Aufstockung“ des Sandwichs **2** mit dem Fragment $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ entsteht, ließ sich jetzt durch die Reaktion von η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt^[2] mit **1b** über **2b** (65% Ausbeute, $K_p = 70^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $F_p = 62^\circ\text{C}$) zum Tripeldecker **3b** (54% Ausbeute) beweisen. Analog ist **2a** aus **1a**^[3] in Petrol-ether (PE) herstellbar (48% Ausbeute, $F_p = 92^\circ\text{C}$).



Die Konstitution dieser neuartigen Sandwichkomplexe geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor: Im Massenspektrum tritt für **2a** das Molekülion bei $m/z = 314$ (46%) und für **2b** bei $m/z = 272$ (100% rel. Int.) auf. Die NMR-Spektren [$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$] **2a**: 4.09 (s, 5), 2.3 (m, 2), 1.7 (m, 6), 1.35 (t, 6), 1.17 (t, 6), 0.94 (d, 3), –8.37 (q, 1); **2b**: 4.11 (s, 5), 2.3 (m, 2), 1.7 (m, 2), 1.17 (t, 6), 1.09 (s, 6), 0.11 (d, 1), –8.62 (d, 1)] deuten in der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung für das Proton der CHR'-

Gruppe (Quartett bei –8.37 bzw. Dublett bei –8.62) eine besondere Bindungsbeziehung zum Cobaltatom an. Die an den Komplexen **2a** und **2b** gemessenen Werte von $\delta^{11}\text{B}$ (27.5 bzw. 27.3) zeigen eine Hochfeldverschiebung um etwa 41 ppm gegenüber den freien Liganden **1a** und **1b**.

Anhand der 18-Elektronenregel erscheinen zwei Anordnungen möglich: A mit einer $3z/2e$ -Bindung $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Co}$ ist in Einklang mit ^1H -NMR-Hochfeldverschiebungen, wie sie bei Komplexen mit $\text{C}-\text{H}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkung beobachtet werden^[4]. Die großen $\Delta\delta^{11}\text{B}$ -Werte signalisieren eine starke Metall-Bor-Wechselwirkung, die weniger für die Anordnung A, sondern eher für eine *tetra-* oder *penta-*h_{apto}-Struktur B spricht.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** bestätigte die Anordnung B. Kristalldaten: rhombisch, $Pnma$, $a = 9.258(3)$, $b = 15.253(4)$, $c = 12.478(3)$ Å, $V = 1762.02$ Å³, $Z = 4$; 2698 Reflexe, davon 2190 beobachtet, $R = 0.044$, $R_w = 0.040$. Die Ringe beider Liganden sind coplanar, die Abstände der Ringebenen zum Cobaltatom betragen 1.66 [Co–(C₅H₅)] und 1.56 Å [Co–(C₂B₂C)]. Der Diborolenring zeigt im Vergleich zu anderen Sandwich- sowie zu Tripeldecker-Komplexen Unterschiede am Methylkohlenstoffatom (C*): Die B–C*-Bindung (1.63 Å) ist beträchtlich verlängert, das C-Atom der Methylgruppe (R' = CH₃) liegt 0.15 Å außerhalb der besten Ebene durch den C₂B₂C-Ring in Richtung zum Co-Atom; das H-Atom an C* befindet sich auf der anderen Seite des Ringes, es kommt in Kontakt mit den B-Atomen (B···H 1.70 Å). Trotz der Unsicherheit bezüglich der Lage des axialen Wasserstoffs interpretieren wir die spektroskopischen und strukturellen Daten wie folgt: In den Sandwichkomplexen **2** ist erstmals das C-Atom einer Methylbrücke an ein elektronenarmes Metallzentrum gebunden (Co–C* 2.03 Å). Die $3z/2e$ -Wechselwirkung $\text{H}\cdots\text{C}^*\cdots\text{Co}$ erfolgt vermutlich über ein Orbital mit starkem p-Charakter, da $^1J_{\text{C,H}}$ nur ≈ 70 Hz beträgt.

Die Aufstockung des Sandwichs **2** gelingt auch mit den Einelektronendonoren (C₅H₅)Fe bzw. (CO)₃Mn, wobei aus **2a** und [(C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ bzw. Mn₂(CO)₁₀ unter Eliminierung eines Wasserstoffatoms die entsprechenden 30-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplexe (24 bzw. 80% Ausbeute) erhalten werden.

Eingegangen am 20. Mai,
in geänderter Fassung am 9. November 1981 [Z 2a]

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. J. Edwin
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1
Neue Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] 11. Mitteilung über Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 10. Mitteilung: W. Siebert, H. Schmidt, R. Full, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 873.

- [1] W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 868.
[2] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
[3] P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286.
[4] F. A. Cotton, A. G. Stanilowski, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5074; S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *ibid.* 101 (1979) 6905.