

- [15] a) F. Beer, G. Düsing, H. Pistor, *Chem. Ztg.* **1975**, 99, 120–125; b) H. Krüger, P. Kuzel, H. Schwab, *ibid.* **1975**, 99, 132–137.
 [16] a) S. Z. Marakov, V. N. Chamova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1958**, 995; b) P. Kazanezki, *J. Russ. Ges. Chem.* **1902**, 34, 388.
 [17] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86 und SHELXL-93, Göttingen, **1986** bzw. **1993**.
 [18] a) E. Keller, SCHAKAL 92, Universität Freiburg, **1992**; b) V. Cirpus STOP97, Universität Köln, **1997**, unveröffentlicht; c) POV-Ray, Vers. 3, **1997**.

Triboratkondensation an einem Alkylidin-Metall-Templat**

Paul J. Dyson,* Anthony F. Hill,* Alexander G. Hulkes, Andrew J. P. White und David J. Williams

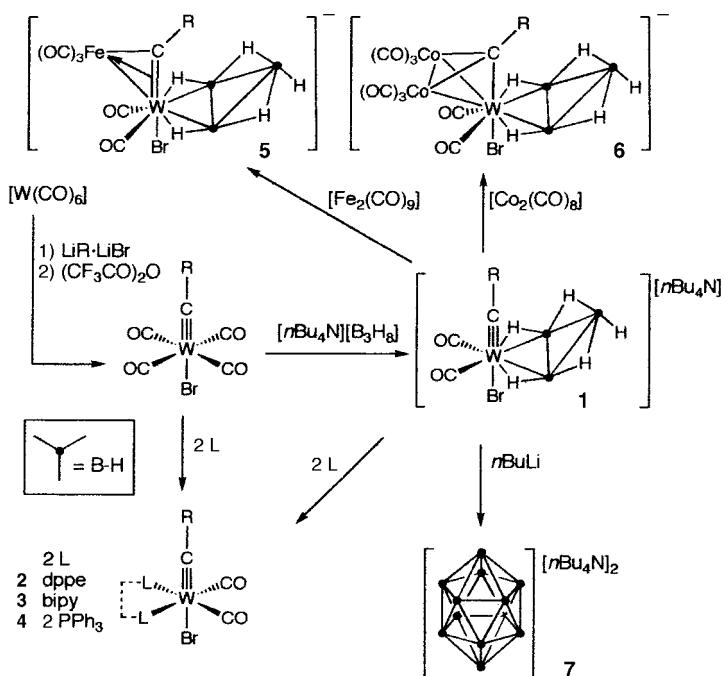
Professor Warren R. Roper
zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Beginn an^[1] war die Synthese von vielkernigen Boraten mit hohen Temperaturen verbunden, die zu einem Selektivitätsverlust führen. Eine attraktive Alternative wäre die Kondensation von kleinen Borhydridliganden an einem Metalltemplat. Dies gelang in einigen Fällen bei der Synthese der $[L_nMB_2H_5]$ -^[2] und $[L_nMB_3H_8]$ -Komplexe^[3] aus geeigneten nucleophilen Metallkomplexen und Monoboran-Vorstufen. Da die Oxidationsstufe des Bors üblicherweise mit wachsender Zahl der Boratome in der Borverbindung zunimmt, würde die Anwendung einer solchen Strategie zur Herstellung vielkerniger Borane die Beteiligung einer „Wasserstoff-Senke“ erfordern. Stone und Mitarbeiter berichteten über zwei Eigenschaften von Alkylidinliganden, aufgrund derer sie für eine solche Rolle geeignet wären. Erstens kann die Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung leicht hydroboriert werden, was einen Zugang zu neuen α -Boraalkyl- und Boraalkin-Komplexen ermöglicht.^[4] Zweitens kuppeln vielkernige Carborankäfige in zahlreichen Beispielen mit Alkylidincoliganden, wobei häufig der Alkylidinligand vollständig zu einer Alkylgruppe reduziert wird, die dann schließlich an den Carborankäfig gebunden ist.^[5] Zudem zeigten wir kürzlich, daß auch Dihydrobis(pyrazolyl)borat-Coliganden eine solche Reduktion bewirken.^[6] Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten Alkylidinmetallatetraboranats und seine Umwandlung in $[Bu_4N]_2[B_{12}H_{12}]$ in guter Ausbeute unter ungewöhnlich milde Bedingungen.

[*] Dr. P. J. Dyson, Dr. A. F. Hill, A. G. Hulkes, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-5945804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

[**] Metallatetraborane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von E.P.S.R.C. (Großbritannien), The Leverhulme Trust und The Royal Society durch ein University Research Fellowship (für P.J.D.) und ein Senior Research Fellowship (für A.F.H.) gefördert. – 4. Mitteilung: I. D. Burns, A. F. Hill, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2685.

Die sukzessive Umsetzung von $[W(CO)_6]$ mit $Li[2,6-Me_2C_6H_3] \cdot LiBr$, $(CF_3CO)_2O$ und $[Bu_4N][B_3H_8]$ ergibt in guter Ausbeute das thermisch labile Salz $[Bu_4N][W(B_3H_8)Br(\equiv CC_6H_3Me_2)(CO)_2]$ **1** (Schema 1). Die Struktur



Schema 1. Synthese und Reaktionen von **1** ($R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

der orangefarbenen, lufempfindlichen Verbindung ergibt sich aus den spektroskopischen Daten und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[7] Für das Alkylidin-Kohlenstoffatom wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 252.4$ beobachtet, das lediglich eine Kopplung zum Wolfram ($J(WC) = 193$ Hz) zeigt. Auch ist nur ein ein Signal für die beiden äquivalenten Carbonylliganden ($\delta = 217.7$) vorhanden. Wegen der Symmetrieebene im Molekül werden nur zwei ^{11}B -Signale für den Triboratliganden ($\delta = 0.00$ (WB_2), -40.0 (äußerer B)) beobachtet. Die Brutt Zusammensetzung zeigt sich auch im Negativionen-FAB-Massenpektrum, das Signale für das Molekülion und Fragmentierungen durch Abspaltung der Carbonyl- und des Triboratliganden enthält.

Zwei isolierbare Wolframatetraborane sind bekannt,^[8, 9] von denen $[WH_3(B_3H_8)(PMo_3)_3]$ strukturell charakterisiert wurde;^[9] es enthält eine fehlgeordnete Einheit mit Schmetterlingsstruktur und W-B-Bindungslängen von 2.519 und 2.495 Å. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Komplexanions von **1**. Der „ $WBr(\equiv CC_6H_3Me_2)(CO)_2$ “-Teil hat im wesentlichen eine Struktur, die einem Oktaederausschnitt entspricht; die Winkel zwischen den Liganden liegen zwischen 85.5(4) und 90.0(5)°. Die $W\equiv C(1)$ -Bindungslänge ist mit 1.805(13) Å typisch für Alkylidinkomplexe von niederwertigem Wolfram (1.76–2.02 Å); der Winkel an C(1) ist annähernd linear ($W\text{-C}(1)\text{-C}(2): 175(1)$ °). Das interessanteste Strukturmerkmal ist die Wolframatetraboraneinheit mit W-B-Abständen von

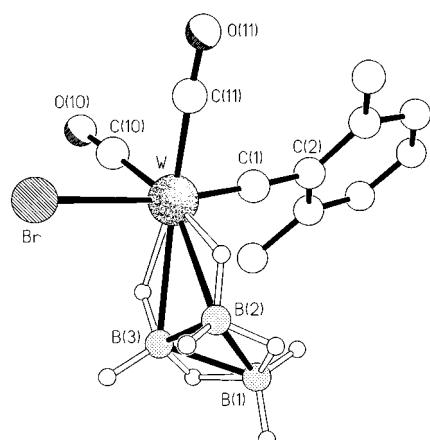


Abb. 1. Molekülstruktur des Anions von **1** im Kristall. Wasserstoffatome sind auf idealisierten Positionen platziert.

2.53(2) und 2.55(2) Å und einem „Schmetterlingsgelenkwinkel“ von 121(1) $^{\circ}$. Die B(2)-B(3)-Bindungslänge von 1.78(3) Å ist vergleichbar mit den übrigen B-B-Bindungslängen (1.77(3), 1.80(3) Å) im annähernd gleichseitigen Triborat-Dreieck, was vielleicht die schwache Koordination des Triboratliganden widerspiegelt. Es gibt keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Komplex und dem [Bu₄N]-Gegenion.

Die Thermolabilität von **1** wurde weiter oben bereits erwähnt; die vergleichsweise hohen $\tilde{\nu}_{(\text{CO})}$ -Werte im IR-Spektrum lassen darauf schließen, daß die negative Ladung des Komplexes vom Metallzentrum nicht stark „gespürt“ wird, sondern wahrscheinlich weitgehend am Triboratliganden lokalisiert ist. Anionische Alkylidinkomplexe sind noch immer selten; am bekanntesten sind die Carboranderivate $[\text{W}(\text{Cb})(\equiv \text{CR})(\text{CO})_2]^-$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \text{Cb} = \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{Me}_2, \text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Me}_2$), die systematisch von Stone und Mitarbeitern untersucht wurden.^[5] Auch in diesen Komplexen ist ein großer Teil der negativen Ladung am Carborankäfig lokalisiert. Die Reaktivität von **1** wurde sowohl im Hinblick auf einen Ligandenaustausch als auch auf brückenunterstützte Metall-Metall-Bindungsbildungen untersucht. In den Reaktionen von **1** mit 2,2'-Bipyridin (bipy) und 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) wurden leider die Triborationen verdrängt und die Komplexe $[\text{WBr}(\equiv \text{CC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ **2** und $[\text{WBr}(\equiv \text{CC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)(\text{CO})_2(\text{dppe})]$ **3** gebildet, die sich einfacher direkt aus *trans*-[WBr($\equiv \text{CC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$)(CO)₄] herstellen lassen.^[10] Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent Triphenylphosphan lieferte ein Gemisch aus **1** und *trans,cis,cis*-[WBr($\equiv \text{CC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$)(CO)₂(PPh₃)₂] **4**, während zwei Äquivalente PPh₃ hohe Ausbeuten an **4** ergaben. Die Reaktionen mit [Co₂(CO)₈] und [Fe₂(CO)₉] schienen (der Farbe und IR-Spektren der Lösung zufolge) wie erwartet unter Bildung von [Bu₄N][WFe(B₃H₈)Br(μ -CC₆H₃Me₂)(CO)₅] **5** und [Bu₄N][WCo₂(B₃H₈)Br(μ ₃-CC₆H₃Me₂)(CO)₈] **6** zu verlaufen, doch waren diese Salze äußerst luft- und temperaturempfindlich und zersetzen sich beim Versuch einer chromatographischen Reinigung (Kieselgel, -40°C). Dementsprechend stützt sich ihre vorläufige Formulierung nur auf wenige Daten und auf analoge Reaktionen von $[\text{W}(\equiv \text{CC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$.^[10]

Die obigen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Koordination des Triboratliganden in **1** ziemlich schwach ist. Der interessanteste Hinweis darauf ergibt sich aus der Reaktion von **1** mit *n*BuLi und Iodmethan. Wird die Reaktion unter Kühlung mit einem Trockenesis/Propanon-Bad durchgeführt, bildet sich nach 15 Minuten ein weißer Niederschlag, der als [Bu₄N]₂[B₁₂H₁₂] **7** charakterisiert und in einer Ausbeute von 70% (bezogen auf das enthaltene Bor) isoliert wurde. Ein Glücksgriff war die Verwendung von Iodmethan bei dieser Umsetzung. Ursprünglich wollten wir es einsetzen, um eventuelle Zwischenprodukte abzufangen (was jedoch nicht gelang). Wenn es auch für die Borataggregation nicht erforderlich ist, hat es doch den Vorteil, daß alle eventuell gebildeten wolframhaltigen Nebenprodukte in Lösung gehalten werden, was die Aufarbeitung erleichtert. Die Struktur von **7** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten und einer Röntgenstrukturanalyse des Dichlormethan-Bis(solvats).^[7] Wie diese zeigt, weist das [B₁₂H₁₂]-Dianion kristallographisch bedingt C_i -Symmetrie und eine fast ideale molekulare I_h -Symmetrie auf. Innerhalb des Kristallgitters ist jeder Dodecaboratkäfig zwischen zwei kationische „Hände“ eingebettet (Abb. 2).

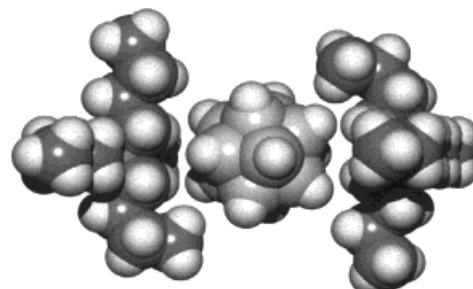


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall. Das Dichlormethan-Solvat wurde weggelassen.

Die Langzeit-Pyrolyse (200°C, 10 h) von Na[B₃H₈] (nach einem Na/Cs-Austausch) ergibt Cs₂[B₁₁H₁₄][BH₄].^[11] Die niedrige Temperatur, bei der sich **7** bildet, und die beachtliche Ausbeute sind wirklich bemerkenswert und zeigen eindeutig die Beteiligung des Alkylidinliganden, der wahrscheinlich in aufeinanderfolgenden Hydridübertragungen als „Wasserstoffsenke“ fungiert und letztlich Mesitylen liefert. Die mit **1** am engsten verwandte Verbindung ist das Salz Cs[W(B₃H₈)(CO)₄], das durch Reaktion von [W(CO)₆] mit Cs[B₃H₈] in 2,2'-Dimethoxydiethylether (3 Stunden Erhitzen am Rückfluß) erhalten wird.^[8] Diese Reaktionsbedingungen belegen die Stabilität der WB₃H₈-Einheit in Abwesenheit eines Alkylidinliganden. Die Bildung von **7** unter unseren ungewöhnlich milden Bedingungen erinnert an die jüngste Diskussion von Cull zur Aggregation von C₆₀ aus kleinen C_x-Fragmenten in Überschallmolekularstrahlen,^[12] wenngleich die Erzeugung des B₁₂-Gerüsts vielleicht physikalisch greifbarer ist als die des Kohlenstoffclusters.

Experimentelles

1: [W(CO)₆] (1.00 g, 2.84 mmol) in Et₂O (20 mL) wurde mit einer Lösung von Li[2,6-Me₂C₆H₃]⁺ · LiBr in Et₂O (1.0 M, 2.9 mL, aus Li und 1-Br-2,6-

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) umgesetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde gekühlt (Trockenkübel/Propanon) und mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (0.40 mL) versetzt. Nachdem sich das Gemisch bis auf 0°C erwärmt hatte, wurde $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}_3\text{H}_8]$ (0.80 g)^[13] zugegeben. Das Gemisch wurde 30 min (0°C) gerührt und lieferte einen feinen gelben Niederschlag, der durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.98 g (49%). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2493$ (w), 2437 (w), 2385 (w, BH), 2001 (vs), 1913 cm⁻¹ (vs, CO); ¹H-NMR (CDCl_3 , 25 °C, 270 MHz, Bu-Signale nicht angegeben): $\delta = -11.0$ (breites s, 2H, WHB), 0.85 (m, 2H, BH), 1.23 (m, 2H, BH), 2.44 (m, 2H, BH), 2.51 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$), 6.8–7.7 (m, 3H, C_6H_3); ¹³C/¹H-NMR: $\delta = 252.4$ (WCC, $J(\text{WC}) = 193.3$ Hz), 217.7 (WCO), 140–126 (C_6H_3), 20.8 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$); ¹¹B-NMR: $\delta = 0.00$ (2B, WB), -40.0 (1B, äußeres B); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z : 477 (M^-), 449 (M^- - CO), 437 (M^- - B_3H_8); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{B}_3\text{BrNO}_2\text{W}$: C 45.1, H 7.4, N 2.0%; gef.: C 44.4, H 7.4, N 1.9%.

7: Eine Suspension von **1** (0.200 g, 0.28 mmol) in THF (10 mL) und Benzol (5 mL) wurde bei -78°C mit $n\text{BuLi}$ (0.27 mL, 2.0 M in Cyclohexan) umgesetzt. Das Gemisch wurde 15 min gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde Iodmethan (0.3 mL) zugegeben. Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde der weiße Niederschlag durch Dekantieren isoliert und aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 und Petrolether (40/60) umkristallisiert. Ausbeute: 0.031 g (69% bezogen auf „B“). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2470$ cm⁻¹ (vs, BH); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z : 141 (M^-).

Eingegangen am 26. November 1997 [Z11201]

Stichwörter: Bor • Carbinkomplexe • Mehrfachbindungen • Oligomerisierungen • Wolfram

- [1] E. L. Muetterties, W. H. Noth, *Polyhedral Boranes*, Marcel Dekker, New York, **1968**.
- [2] T. J. Coffey, G. Medford, J. Plotkin, G. J. Long, J. C. Huffman, S. G. Shore, *Organometallics* **1989**, 8, 2404; P. D. Grebenik, M. L. H. Green, M. A. Kelland, J. B. Leach, P. Mountford, G. Stringer, N. M. Walker, L. L. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 799.
- [3] M. L. H. Green, P. Mountford, P. D. Grebenik, J. B. Leach, J. M. Pounds, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, C1.
- [4] H. Wadeohl, G. P. Elliott, H. Pritzkow, F. G. A. Stone, A. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 243; D. Barratt, S. G. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *ibid.* **1987**, 325, 185; G. A. Carriero, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1585.
- [5] S. A. Brew, F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 135.
- [6] A. F. Hill, J. M. Malget, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2003.
- [7] Kristalldaten von **1**: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{B}_3\text{BrW}]$, $M = 719.9$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 12.958(2)$, $b = 16.665(2)$, $c = 15.924(2)$ Å, $\beta = 101.07(1)^\circ$, $V = 3375.0(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 1.42$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_K) = 46.3$ cm⁻¹, $F(000) = 1448$. Es wurde ein orangefarbenes Prisma mit den Dimensionen $0.77 \times 0.70 \times 0.70$ mm verwendet. Kristalldaten von **7**: $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 796.6$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.504(1)$, $b = 16.262(1)$, $c = 16.581(2)$ Å, $\beta = 99.67(1)^\circ$, $V = 2526.1(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_c = 1.05$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_K) = 22.9$ cm⁻¹, $F(000) = 868$. Es wurde ein klarer Rhombus mit den Dimensionen $0.43 \times 0.33 \times 0.20$ mm verwendet. 5887 (3749) unabhängige Reflexe, gemessen auf Siemens-P4-Diffraktometern mit graphitmonochromatisierter Mo_{Ka} - und Cu_{Ka} -Strahlung für **1** bzw. **7** (ω -Scans). Strukturlösung mit Schweratom- und Direkten Methoden für **1** bzw. **7**; alle Positionen der Nichtwasserstoffatome (es lag eine leichte Fehlordnung in einer der Butylketten des Kations von **1** vor) wurden anisotrop auf der höher besetzten Lage mit absorptionskorrigierten Daten mit der Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen F^2 bis $R_1 = 0.059$ (0.069) verfeinert, $wR_2 = 0.133$ (0.178) für 3734 (2555) beobachtete unabhängige Reflexe [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 50^\circ$ (120°)] und 325 (236) Parameter für **1** bzw. **7**. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101158“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei

folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] F. Klanberg, E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2272.
- [9] M. L. H. Green, N. M. Walker, P. D. Grebenik, J. B. Leach, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, C31.
- [10] S. J. Dossett, A. F. Hill, J. C. Jeffery, F. Marken, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2453.
- [11] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1514.
- [12] R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1567.
- [13] A. F. Hill, J. D. Woollins in *Inorganic Experiments* (Hrsg.: J. D. Woollins), VCH, Weinheim, **1994**, S. 225–227.

Iod in einer neuartigen Bindungssituation: Kristallstruktur von $\text{HIS}_2\text{O}_8^{**}$

Martin Jansen* und Ralph Müller

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Ternäre Oxide der Nichtmetalle untereinander sind je nach Ausmaß der Übertragung von Oxidionen vom sauren binären Ausgangsoxid auf das basischere entweder Ionenkristalle aus komplexen Kationen und Anionen oder polymere Netze mit Sauerstoff als Brückenzentrum. Die polymeren Netze kann man meist als gemischte Anhydride von Sauerstoffsäuren der jeweiligen Nichtmetalle ansehen und ihre Konstitution unter Verwendung bekannter Oxoanionen als Strukturinkrement beschreiben. In der Titelverbindung liegt jetzt erstmals mit einer IO_2 -Brücke ein Strukturinkrement vor, für das weder die entsprechende freie Säure noch ein entsprechendes Anion bekannt ist.

Das System $\text{IO}_x/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist sehr komplex und strukturchemisch nur bruchstückweise bekannt.^[1] Die Schwierigkeit, kristalline, reine Phasen zu isolieren, wird im wesentlichen durch deren Polymercharakter und thermische Instabilität bedingt. Unter sehr genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen (besonders der Kristallisierungszeiten) können Verbindungen dieses Systems reproduzierbar und in Mengen bis zu einem Gramm erhalten werden.^[2] Die Kristallisierungszeit ist weniger wegen einer möglichen kinetischen Kontrolle der Bildungsreaktion sehr wichtig als vielmehr wegen der Änderung der Zusammensetzung der Mutterlauge während des Kristallisierens der Produktphase. Die Titelverbindung kristallisiert aus konzentrierten Lösungen von Iodsäure in Oleum, wobei die Bedingungen den für die Kristallisation von $(\text{IO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ optimierten sehr ähnlich sind (siehe *Experimentelles*).

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. R. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-73-5660
E-mail: MJansen@sncchemie2.chemie.uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.