

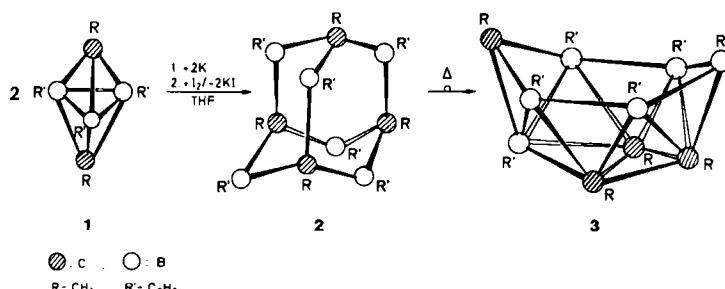
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Dimerisation eines C_2B_3 -closos-Carbaborans(5) zum C_4B_6 -Adamantan und dessen 2z/3z-Valenzisomerisierung zum C_4B_6 -nido-Carbaboran(10)**

Von Roland Köster*, Günter Seidel und Bernd Wrackmeyer

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir, daß Pentaethyl-1,5-dicarba-closos-pentaboran(5) in Tetrahydrofuran (THF) mit Kalium und Iod zu Decaethyltetracarbaboran(10) dimerisiert^[1]. Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir jetzt aus 2,3,4-Triethyl-1,5-dimethyl-1,5-dicarba-closos-pentaboran(5) **1**^[2] ein ebenfalls kristallines Dimer ($MS^{[3]}$) **2**^[4a,5], das bei Raumtemperatur jedoch autoxidiert. **2** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum lediglich ein Signal ($\delta = +65$) und ist somit kein C_4B_6 -Carbaboran^[1], sondern ein Organoboran mit C_4B_6 -Adamantan-Gerüst^[6,7]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] bestätigt dies und ergibt, daß innerhalb der Standardabweichungen praktisch alle Atomabstände und Winkel des C_4B_6 -Gerüsts von **2** mit denen des Gerüsts vom bekannten $H_4C_4B_6(CH_3)_6$ -Adamantan^[9] übereinstimmen. Lediglich die CC-Abstände im C_4B_6 -Gerüst von **2** sind um $\approx 0.07 \text{ \AA}$ deutlich verlängert.



Aus **1** bildet sich mit metallischem Kalium langsam ein anderer Produkttyp als aus Pentaethyl- C_2B_3 -Carbaboran(5). Bei der Einwirkung von Kalium auf **1** im Molverhältnis 1:1 verschwindet im ^{11}B -NMR-Spektrum der diamagnetischen Lösung das Signal ($\delta = +13.5$)^[6] von **1** vollständig. Neben den Resonanzen kleiner Anteile von Dicarba-nido-pentaborat(2-) **1²⁻¹¹** ($\delta = -10, -24, -37$) beob-

achtet man ein intensives, breites Signal ($\delta = +6.5, h_{1/2} \approx 900 \text{ Hz}$). Die Oxidation der äquimolaren K-1-Lösung mit Iod bei 20°C verläuft zügig unter Bildung von **2^[4a]**. **1** reagiert in THF mit Caesium deutlich rascher als mit Kalium. Bis zu zwei mol Caesium werden pro mol **1** aufgenommen. Aus der äquimolaren Cs-1-Lösung erhält man mit Iod **2**, aus der 2Cs-1-Lösung wird mit Iod **1** zurückgewonnen. Der Metallierungsgrad von **1** spielt somit für die C_2B_3 -Dimerisation eine wichtige Rolle. **2** nimmt in THF bei 0°C Kalium bis zum Molverhältnis $\approx 1:2$ auf. Aus der gelbbraunen Lösung ($\delta^{11}B = +5.1, h_{1/2} \approx 1600 \text{ Hz}$) läßt sich mit Iod bei $\approx 0^\circ\text{C}$ reines **2** wiedergewinnen. – Lediglich aus **1** erhielten wir bisher ein peralkyliertes C_4B_6 -Adamantan^[4b].

Erhitzt man **2** in Lösung (z. B. Mesitylen) oder in festem Zustand auf $\approx 160^\circ\text{C}$, so erhält man rasch und quantitativ das Isomer **3^[4c]** mit C_4B_6 -Carbaboran-Struktur^[11]. ^{11}B -NMR-spektroskopisch kann die Organoboran/Carbaboran-Isomerisierung gut verfolgt werden (vgl. Abb. 1). **2^[10]** unterscheidet sich somit deutlich vom thermisch höchst stabilen $H_4C_4B_6(CH_3)_6$ -Adamantan^[7].

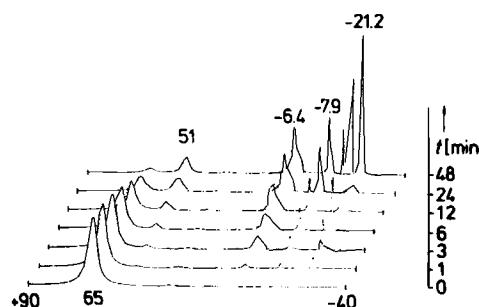


Abb. 1. ^{11}B -NMR-Spektren (96.3 MHz, $[D_6]Toluol, 25^\circ\text{C}$) [12] der irreversiblen 2z/3z-Valenzisomerisierung von **2** in **3**; aufgenommen nach jeweiligem Erhitzen auf $\approx 80^\circ\text{C}$.

Das neue Carbaboran **3** hat eine dynamische Struktur: Für die drei ^{11}B -NMR-Hochfeldresonanzen von **3^[11]** findet man oberhalb 100°C ein gemitteltes Signal ($\delta = -7.6$), während das ^{11}B -NMR-Signal bei hoher Frequenz ($\delta = +51$) extrem breit wird (Abb. 2).

Auch die ^{13}C -NMR-Signale der $CH_3(C)$ - und $CH_3(CH_2B)$ -Gruppen sind schon bei $\approx 20^\circ\text{C}$ verbreitert^[11]. Aufgrund der ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten schlagen wir für **3**

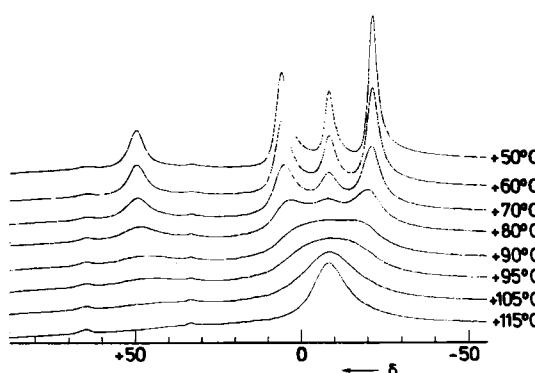


Abb. 2. Temperaturabhängige ^{11}B -NMR-Spektren (64.21 MHz) von **3** in $[D_6]Toluol$ zwischen 50 und 115°C .

[*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Dr. B. Wrackmeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Vorverbindungen. 65. Mitteilung. – 64. Mitteilung: [1].

die gleiche *nido*-C₄B₆-Struktur^[13] vor wie für das Decaethyl-Derivat^[11].

Bei der Dimerisierung eines äquimolaren Gemisches der 2,3,4-Triethyl-1,5-dimethyl- und Pentaethyl-1,5-dicarbaborane(5) mit Kalium und Iod erhält man drei gaschromatographisch trennbare^[14] C₄B₆-Carbaborane [MS^[3]: 3 (M^+ 348); (H₅C)₂(H₅C₂)₂C₄B₆(C₂H₅)₆ (376); (H₅C₂)₄C₄B₆(C₂H₅)₆ (404)^[11]. Bei der gaschromatographischen Trennung^[14] tritt wegen der thermischen Äquilibrierung der vier Gerüst-C-Atome nur ein „gemischtes“ Dimer auf. Ein Alkylmethantriy-Austausch an den Bor-Atomen lässt sich durch das Ergebnis der Mischdimerisation ausschließen.

3 ist wie das Decaethyl-Derivat^[11] bis $\approx 300^\circ\text{C}$ stabil. Im Gegensatz zu 2 reagiert 3 bei $\approx 20^\circ\text{C}$ nicht mit Sauerstoff. Von Ethanol wird 3 bei $\approx 80^\circ\text{C}$ bis zu Ethyl-ethoxy-boranen ($\delta^{11}\text{B} = 53.7, 31.1$) abgebaut. 3 nimmt bei 20°C in THF Kalium auf; mit Caesium reagiert es deutlich rascher. Aus den gelbbraunen Lösungen ($\delta^{11}\text{B} = -15.2, h_{1/2} \approx 100\text{ Hz}$) erhält man mit Iod 3 quantitativ zurück.

Die Bildung von 3 aus 2 ist die erste NMR-spektroskopisch verfolgte 2z/3z-Valenzisomerisierung eines Organoborans mit $KZ_B = 3$ in ein Carbaboran mit $KZ_B \geq 4$ (vgl. Abb. 1). Offensichtlich hängt die Tendenz zur Carbaboran-Bildung auch bei unterschiedlichen Alkylresten an den Bor-Atomen des C₄B₆-Gerüsts von dessen C-Substituenten ab. Somit liegen jetzt erstmals experimentelle Belege^[15] für die Konkurrenz klassischer und nicht-klassischer Strukturen in kohlenstoffreichen Carbaboranen des Typs C₄B_nR_{n+4} vor.

Eingegangen am 25. Oktober 1984 [Z 1043/1047]

- [1] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 512.
- [2] R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1667.
- [3] D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984. – Die Massenspektren von 2 und 3 sind identisch: m/z 348 (B₆, 100%); 2 konnte wegen des geringen Dampfdrucks nur bei $\approx 60^\circ\text{C}$ in die Ionenquelle eingebracht werden.
- [4] a) 2: 1.95 g (11.2 mmol) 1 in 15 mL THF werden mit 0.77 g (19.7 mmol) Kalium bei $\approx 20^\circ\text{C}$ gerührt. Nach 4 d hebert man die dunkelrotbraune Lösung vom nicht verbrauchten Kalium (0.32 g, 8.2 mmol) ab, filtriert und erhält eine dunkle THF-Lösung [$\delta^{11}\text{B} = +6.4$ (br.); wenig: $-10.2, -23.9, -37.2$]. – Zu 20 mL THF-Lösung (≈ 10.7 mmol K) tropft man in 30 min 1.36 g (5.4 mmol) Iod in 10 mL THF (Entfärbung). Nach 2 h Röhren bei 20°C wird von 1.68 g KI abfiltriert, THF abgezogen (14 Tropf) und aus (C₂H₅)₂O kristallisiert (-20 bis -78°C). Nach Waschen mit kaltem (C₂H₅)₂O und Trocknen im Vakuum erhält man 0.51 g (27%) ≈ 99 prozent. (GC) 2; $F_p = 285-286^\circ\text{C}$. b) Aus 1,5-Diethyl-2,3,4-tripropyl-1,5-dicarba-*closa*-pentaboran(5) [6] gewinnt man mit Kalium/Iod in THF wie aus der Pentaethyl-C₂B₉-Verbindung [1] die Verbindung (H₅C₂)₂C₄B₆(C₃H₇)₆ (MS [3]: m/z 488) mit C₄B₆-Carbaboran-Struktur (¹¹B-NMR). c) 3 aus festem 2: Man erhitzt 2 ≈ 10 min auf $\approx 160^\circ\text{C}$ (zum Teil Sublimation). Die zunächst gelbliche Verbindung liefert beim Abkühlen farbloses 3; $F_p = 285-286^\circ\text{C}$. – 3 aus 2 in Lösung: Nach 10 min Erhitzen in Mesitylen auf 160°C zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und erhält 3 (vgl. Abb. 1).
- [5] Die Elementaranalysen von 2 und 3 sind mit der Summenformel C₂₀H₄₂B₆ in Einklang, vgl. [3].
- [6] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1339. – 2,4,6,8,9,10-Hexaethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan: $F_p = 51^\circ\text{C}$; $\delta^{11}\text{B} = +67$.
- [7] M. P. Brown, A. K. Holliday, G. M. Way, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 148. – 2,4,6,8,9,10-Hexamethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan: $\delta^{11}\text{B} = +63.2$.
- [8] C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984. Für 2 wurden im C₄B₆-Gerüst gefunden: CC 2.729(4)–2.748(4) Å; CB 1.575(5)–1.586(4) Å.
- [9] I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 136. Gefunden wurden im C₄B₆-Gerüst: CC 2.660(5)–2.676(5) Å und CB 1.557(8)–1.571(5) Å.
- [10] DSC-Messungen ergaben, daß 2 in fester Phase bei 49.3°C zunächst endotherm (-19 kJ/mol) und reversibel umgewandelt wird, und daß dann die Verbindung bei $\approx 120^\circ\text{C}$ exotherm ($+14.9\text{ kJ/mol}$) und irreversibel in 3 übergeht. In Lösung lässt sich diese Isomerisierung von 2 in 3 bereits bei $\geq 40^\circ\text{C}$ beobachten. – DSC (Differential Scanning Calorimeter)-Messungen von W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984.

try)-Messungen von W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984.

- [11] NMR-Daten von 2 und 3: 2: ${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) [12]: $\delta^1\text{H} = 1.54$ (s, 12 H); 0.95 (q, 12 H); 0.62 (t, 18 H). – ¹¹B-NMR (32.1 MHz, CHCl₃): $\delta^{11}\text{B} = 65.0$. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₆]Toluol): $\delta^{13}\text{C} = 75.1$ (s); 16.5 (q, CCH₃); 11.7 (t, BCH₂); 6.2 (q, BCH₂CH₃). 3: ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, -40°C) [12]: Im Bereich von $\delta^1\text{H} = 1.2-0.7$ sind mehrere überlappende Signalgruppen (5 Singulets) vorhanden, die nicht zugeordnet wurden; bei -80°C Signalverbreiterung. – ¹¹B-NMR (64.2 MHz, [D₆]Toluol): $\delta^{11}\text{B} = +51, +6.4, -7.9, -21.2$ im Verhältnis 1:2:1:2. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₆]Toluol, -50°C): $\delta^{13}\text{C} = 28.2, 22.6, -10.5$ (s, breit, BC im Verhältnis 1:2:1); 12.3, 11.5, 10.7 (q, CCH₃, 2:1:1); 10.4, 10.1, 9.8, 8.6 (q, BCH₂CH₃, 1:2:2:1); 7.0–7.5 und -3.5 – -4.0 (BCH₂, br.). – Zuordnung der ¹¹B- und ¹³C-NMR-Signale des C₄B₆-Gerüsts vgl. [1].
- [12] R. Benn, R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [13] Die Röntgen-Strukturanalyse von 2-[η⁶-H₃CC₆H₅]Fe[6,7,9,10-(H₅C)₄C₂B₆H₅] mit einer vom Decaboran(14) abgeleiteten Struktur wurde inzwischen bekannt: R. P. Micciche, J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Organometallics* 3 (1984) 1396.
- [14] G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984; Meßbedingungen: 34 m Kapillarsäule, Dexsil OV-1, Temperatur Einspritzblock 250°C ; Säulentemperatur 100 – 300°C .
- [15] MO-Rechnungen gibt es von C₄B₂H₆, die eine geringe Energiedifferenz zwischen 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien und 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6) voraussagen: R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.

Carbonyleisen-assistierte Verknüpfung von Cyclopolyenen mit Acrylsäuremethylester

Von Richard Goddard, Friedrich-Wilhelm Grevels* und Rosemarie Schrader

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Substituierte Cyclohexadiene und Cycloheptadiene sind in vielen Fällen durch Addition eines Nucleophils an [(η⁵-Cyclohexadienyl)Fe(CO)₃]- bzw. [(η⁵-Cycloheptadienyl)Fe(CO)₂L]-Kationen erhältlich^[1]. Zur Einführung von RO₂C-CH₂-CH₂- oder RO₂C-CH=CH-Seitenketten stellen wir hier einen anderen Weg vor: die Carbonyleisen-assistierte Verknüpfung von Acrylsäureester mit einem Cyclohexadien oder -trien und nachfolgender Wasserstoffverschiebung.

Die Belichtung einer Mischung aus dem Komplex 1 und Cycloheptatrien liefert, neben [(η⁴-Cycloheptatrien)-Fe(CO)₃] und kleinen Mengen anderer Produkte, den Dicarbonyleisen-Komplex 2 (20% Ausbeute). In 2 liegt das Addukt der beiden organischen Substrate σ,η⁵-koordiniert vor. Die eigentliche Photoreaktion dieser Umsetzung ist die Abspaltung von CO^[2], der sich eine Folge thermischer Reaktionen anschließt. Man erhält 2 auch ohne Belichtung, wenn man vom Tricarbonyleisen-Komplex 4^[3] ausgeht und Cycloheptatrien durch thermischen Ligandenaustausch einführt (43% Ausbeute)^[4]. Diese Reaktionen sind vergleichbar mit der Synthese von Verbindungen des Typs 5^[5,6].

Durch Belichtung unter CO wird 2 in das Derivat 6^[4] mit einer Doppelbindung in der Seitenkette überführt. Dabei wird ein Wasserstoffatom selektiv aus der Position 2'-H auf den Ring übertragen: Analoge Versuche mit deuterium-markiertem 2 (1-H, 2-H=D bzw. 2'-H=D) zeigen, daß im ersten Fall die beiden D-Atome in der Seitenkette verbleiben, während im zweiten Fall D übertragen wird. Das

[*] Dr. F.-W. Grevels, R. Schrader
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Dr. R. Goddard
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr