

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  **3** über eine durch Basen beschleunigte Disproportionierungsreaktion als Quelle für stark polarisierende  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen fungieren kann, wenn nur geringe Basenmengen eingesetzt werden.

Eingegangen am 2. Februar 1987 [Z 2081]

- [1] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **8** (1970) 1.  
 [2] G. Fachinetti, F. Del Cima, G. Sbrana, T. Funaioli, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C 23.  
 [3] M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 221.  
 [4] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* **23** (1984) 219, zit. Lit.  
 [5] M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 365.  
 [6] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 89.  
 [7] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, *J. Organomet. Chem.* **301** (1986) 91.  
 [8] 1.5 mL py (18.6 mmol) in 100 mL *n*-Hexan werden unter Rühren zu einer Lösung von **3** (6.6 g, 19.3 mmol) in 500 mL *n*-Hexan getropft. Parallel zur Gasentwicklung fällt **4** als karminroter, feinkristalliner Feststoff aus. Nach der Zugabe wird der Feststoff abgetrennt und mit 25 mL *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 4.25 g (60%).  
 [9] **4**: trikline Kristalle,  $P\bar{1}$ ,  $a = 16.910(3)$ ,  $b = 13.171(3)$ ,  $c = 12.125(3)$  Å,  $\alpha = 104.80(2)$ ,  $\beta = 97.45(2)$ ,  $\gamma = 108.95(2)^\circ$ ,  $V = 2401.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des SIR-Pakets gelöst (G. Casciarano, C. Giacovazzo, M. C. Burla, A. Nunzi, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, D. Viterbo, IX. Eur. Crystallographic Meeting, Turin 1985, Abstracts 1-046), und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem SHELX-76-Programm verfeinert. Um die Parameter zu limitieren, wurden die Pyridinringe als perfekte Sechsecke mit einer Kantenlänge von 1.395 Å festgesetzt und als feste Gruppen verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet ( $\text{C-H} = 1.08$  Å,  $U = 0.16$  Å<sup>2</sup>). Nur Co wurde anisotrop verfeinert,  $R = 0.059$ ;  $R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0.064$  ( $1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0039 F_o^2$ ) für 2837 unabhängige Reflexe ( $I \geq 3\sigma(I)$ ); Philips-PW1100-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator.  
 [10] **5**: monokline Kristalle,  $P2_1/n$ ,  $a = 22.699(3)$ ,  $b = 13.340(3)$ ,  $c = 9.050(3)$  Å,  $\beta = 98.79(2)^\circ$ ,  $V = 2708.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde wie unter [9] beschrieben gelöst und verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop verfeinert ( $U = 0.15$  Å<sup>2</sup>). Co-, O- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert; 2172 unabhängige Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ ;  $R = 0.048$ ;  $R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0.051$  ( $1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2$ ). - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52384, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [11] Zu 3.8 g (11.1 mmol) **3** in 100 mL Toluol/*n*-Hexan werden 1.85 mL (22.9 mmol) py gegeben. Die Lösung wird unter vermindertem Druck 4 h gerührt. **5** wird als smaragdgrüner, feinkristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.1 g (87%).  
 [12] T. G. Richmond, Q. Shi, W. C. Trogler, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 76.

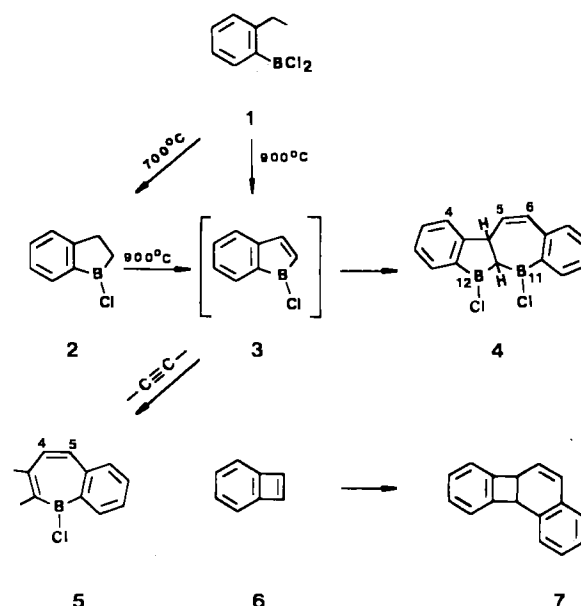
## Erste Synthese eines Benzoborols\*\*

Von Wolfgang Schacht und Dieter Kaufmann\*

Seit der Berechnung der Geometrien und Resonanzenergien von Borakleinringssystemen durch P. von R. Schleyer et al.<sup>[1]</sup> hat sich dieses Gebiet auch experimentell als fruchtbar erwiesen. Antiaromatische Borole sind bisher jedoch nur als hochsubstituierte, sterisch<sup>[2]</sup> oder elektronisch<sup>[3]</sup> stabilisierte Derivate bekannt geworden. Das mit dem Benzoborol **3** verwandte Benzocyclobutadien **6**<sup>[4]</sup> konnte nur bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Da die Blitzvakuumpyrolyse zur Erzeugung benzoanellierter Boracycloalkene bereits erfolgreich verwendet worden ist<sup>[5]</sup>,

haben wir versucht, einen ersten Zugang zu Benzoborolen durch Pyrolyse von Boraindanen zu eröffnen. Der zu erwartenden sehr hohen Reaktivität nur auf einer Seite substituierter Borol-Derivate sollte durch Matrix-Isolation nach der Pyrolyse Rechnung getragen werden.

Das 1-Chlor-1-boraindan **2**<sup>[6]</sup> ließ sich mit guter Ausbeute (81%) durch Blitzvakuumpyrolyse von Dichlor(2-ethylphenyl)boran **1** bei 700°C/10<sup>-3</sup> Torr ohne Bildung von Nebenprodukten gewinnen<sup>[7]</sup>. Bei einer Pyrolysetemperatur von 900°C trat Dehydrierung ein. Das auf 77 K gekühlte Pyrolysat war intensiv gelb. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwand die Farbe weitgehend. Aus dem Pyrolysat konnten mit einer Ausbeute von 56% farblose Kristalle eines Dimers von **3** gewonnen werden, bei dem es sich nach den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR- sowie massenspektroskopischen Daten um *cis*-11,12-Dichlor-4b,11,11a,12-tetrahydro-11,12-diboradibenzo[*a,f*]azulen **4** handelt.



Die ausschließliche Bildung des Dimers **4** ist auch im Hinblick auf Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten des Benzoborols **3** und des verwandten Benzocyclobutadiens **6** interessant. Denn **6** kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen, zu zwei unterschiedlichen Arten von Dimeren reagieren, dem [2+2]-Cycloaddukt Dibenzotricyclooctadien<sup>[8]</sup> und dem Produkt einer formalen Einschubreaktion, dem Dibenzobicyclo[4.2.0]octatrien **7**<sup>[9]</sup>. **7** entspricht strukturell dem Benzoborol-Dimer **4**, dessen Bildung sich über eine regiospezifische *syn*-Vinylborierung einer Borol-Doppelbindung mit der B-C<sub>Vinyl</sub>-Bindung eines zweiten Moleküls **3** beim Aufwärmen der Matrix erklären läßt.

Die gelbe Farbe des gekühlten Pyrolysats von **2** war ein zusätzliches Indiz für die primäre Bildung von **3**, denn auch die Kristalle von *B*-Chlordibenzoborol sind gelb<sup>[3a]</sup>. Ein <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Nachweis des Monomers gelang nicht einmal bei -90°C. **3** ist offenbar so reaktiv, daß es schon bei dieser Temperatur vollständig zu **4** dimerisiert.

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) erlaubt die Charakterisierung reaktiver Moleküle im Hochvakuum. Bei der pyrolytischen Dehydrierung (925°C) des Boraindans **2** im Photoelektronenspektrometer (He(I)) wurde eine neue Absorptionsbande bei niedriger Ionisationsenergie (8.53 eV) registriert, die der  $\pi$ -Ionisation eines Benzo-

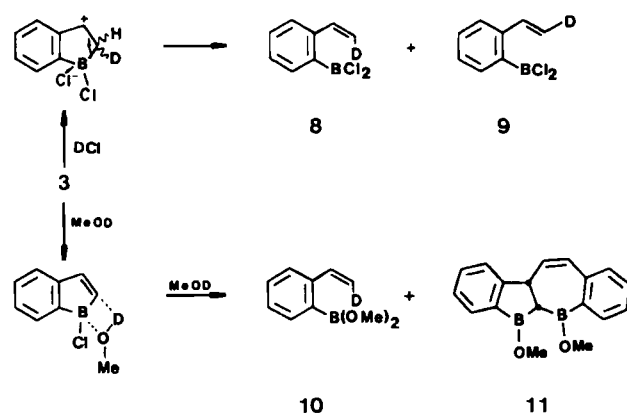
[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Kaufmann, Dipl.-Chem. W. Schacht  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

borols zugeordnet werden kann<sup>[10]</sup>. Eine Totalzuordnung aller Banden war bisher nicht möglich, da der Umsatz selbst bei dieser Temperatur zu gering war, um alle Banden von 2 und 3 zu separieren.

Abfangreaktionen in der Matrix sichern die Bildung von 3 weiter ab. Während 3 mit Alkenen wie Z-Buten oder Cyclopentadien nicht abgefangen werden konnte (Dimerisierung ist rascher), reagiert es mit 2-Butin glatt zum 1-Chlor-2,3-dimethyl-1-benzoborepin 5. Diese Reaktion eröffnet einen ersten Zugang zu den 10 $\pi$ -aromatischen 1-Benzoborepinen; 3-Benzoborepine sind bekannt<sup>[11]</sup>.

Die Umsetzung mit elektrophilen Reagentien wie DCl führte unter ausschließlicher B-C<sub>Vinyl</sub>-Bindungsspaltung zu einem 1:1-Gemisch der Z- und E-[2-( $\beta$ -deuteriovinyl)phenyl]borane 8 bzw. 9. Ihre Bildung läßt sich durch primäre Addition von D<sup>+</sup> an die 2,3-Doppelbindung von 2 erklären, gefolgt von einer Addition des Chlorid-Ions an das Boratom und Öffnung der B-C2-Bindung.



Cokondensation mit dem bedeutend schwächer sauren [D<sub>1</sub>]Methanol bei 77 K führte dagegen nach Aufwärmen der Matrix zu einem Gemisch aus dem Z-[2-( $\beta$ -Deuteriovinyl)phenyl]boran 10 (73%) und dem doppelt methoxylierten Dimer 11 (27%). Die stereospezifische Bildung von 10 läßt sich nur durch Spaltung der B-C2-Bindung von 2 er-

klären. 11, das unabhängig durch Methanolyse von 4 bei 0°C gewonnen werden konnte, dürfte so auch in der Matrix entstanden sein, da kein E-[2-( $\beta$ -Deuteriovinyl)phenyl]dimethoxyboran nachweisbar war. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die pyrolytische Dehydrierung von 2-Chlor-2-boraindan<sup>[7]</sup> zu dem entsprechenden 2-Benzoborol gelang dagegen nicht.

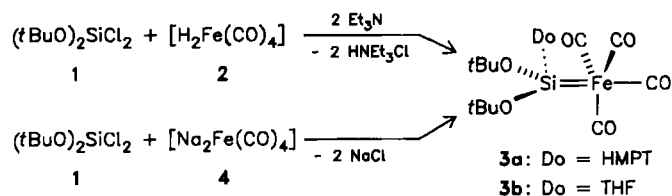
Eingegangen am 9. März,  
veränderte Fassung am 10. April 1987 [Z 2129]

- [1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [2] a) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 137; b) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *ibid.* 195 (1980) 253; c) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 379.
- [3] a) R. A. Köster, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 169; b) K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 131; c) G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4303.
- [4] O. L. Chapman, C. C. Chang, N. R. Rosenquist, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 261.
- [5] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] Die Synthese von 2 wurde erwähnt, ohne die Eigenschaften des Borans zu beschreiben: [3a].
- [7] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.
- [8] M. Avram, D. Dinu, G. Matescu, C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1789.
- [9] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1701.
- [10] Wir danken Frau Dr. S. Elbel, Universität Hamburg, für die PES-Messungen.
- [11] a) A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1263; b) G. Axelrad, D. Halpern, *J. Chem. Soc. D* 1971, 291.

## Synthese und Struktur von [(OC)<sub>4</sub>Fe=Si(OrBu)<sub>2</sub>·HMPT], einem donorstabilisierten Silandiyl(„Silylen“-Komplex\*\*

Von Christian Zybll\* und Gerhard Müller

Die Existenz stabiler, monomerer Silandiyl(„Silylen“-Komplexe galt lange Zeit als fraglich<sup>[1]</sup>. Eine Koordination freier Silandiyle<sup>[2]</sup> an Übergangsmetalle wurde bisher nur für reaktive Intermediate, etwa bei der Platin-katalysierten Si-Si-Bindungsknüpfung, angenommen<sup>[3]</sup> oder mittels Molekularstrahlexperimenten in der Gasphase<sup>[4]</sup> beobachtet. Im Gegensatz dazu ist die Chemie der noch schwereren Homologen<sup>[5]</sup> der Carbenkomplexe weiterentwickelt; insbesondere bei Sn sind sowohl donorstabilisierte<sup>[6]</sup> als auch donorfreie Stannandiyl(„Stannylen“-Komplexe realisiert worden<sup>[7]</sup>. Wir fanden nun, daß sich Silylenkomplexe durch sperrige Heteroatomsubstituenten thermodynamisch und kinetisch stabilisieren lassen.



[\*] Dr. C. Zybll, Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriämid.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 4, 5, 8–10 und 11. NMR-Spektren:  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz, <sup>1</sup>H-NMR bei 270 MHz.

<b>4:</b> Ausb. 56%, farblose Kristalle, Fp (zugeschmolzenes Röhrchen) = 78°C. – <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 3.60 (d, <sup>3</sup> J <sub>4b,11a</sub> = 5.6, 1 H, 11a-H), 3.66 (dd, <sup>3</sup> J <sub>4b,5</sub> = 8.4, 1 H, 4b-H), 6.03 (dd, <sup>3</sup> J <sub>5,6</sub> = 11.6, 1 H, 5-H), 6.31 (d, 1 H, 6-H), 6.64 (m, 2 H), 6.78 (m, 2 H), 7.06 (t, 1 H), 7.14 (d, 1 H), 7.52 (d, 1 H), 7.61 (d, 1 H). – <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 47.6, 68.5 (br.), 124.7, 126.5, 126.7, 129.4, 131.1, 132.0, 133.6, 134.3, 134.7, 135.0, 138.4 (br.), 140.6, 140.9 (br.), 166.5. – <sup>11</sup> B-NMR (Toluol): 67.4. – MS (70 eV): $m/z$ (%): 296 (M <sup>+</sup> , 92), 260 (100), 214 (96), 148 (38), 71 (27).
<b>5:</b> Ausb. 10%, farblose Flüssigkeit, umkondensiert bei 70°C/0.005 Torr. – <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 1.95 (q, <sup>3</sup> J <sub>10,11</sub> = 0.7, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 2.36 (q, <sup>3</sup> J <sub>10,11</sub> = 0.7, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 6.25 (d, <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 12.8, 1 H, 5-H), 6.98 (d, <sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> = 12.8, 1 H, 4-H), 7.32 (m, 2 H), 7.40 (d, 1 H), 9.02 (d, 1 H). – <sup>11</sup> B-NMR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): 53.6. – MS (70 eV): $m/z$ (%): 202 (M <sup>+</sup> , 100), 187 (47), 156 (35), 142 (75), 141 (61), 115 (33).
<b>8 und 9:</b> Ausb. 50%, farblose, sehr empfindliche Flüssigkeit, die sich nicht destillativ reinigen läßt. – <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 5.09 (–CH=CHD <sub>trans</sub> ), <sup>3</sup> J <sub>trans</sub> = 17.4, 1 H), 5.34 (–CH=CHD <sub>cis</sub> ), <sup>3</sup> J <sub>cis</sub> = 10.9, 1 H) und 7.15 (–CH=CHD, 2 H, AB-Systeme), 6.79 (t, 2 H), 7.70 (d, 2 H), 8.02 (d, 2 H), 8.10 (t, 2 H). – <sup>11</sup> B-NMR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): 49.8.
<b>10:</b> Ausb. 35%, farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 5.10 (–CH=CHD <sub>cis</sub> ) und 6.85 (–CH=CHD, AB-System, 2 H), 7.10 (t, 1 H), 7.15 (t, 1 H), 7.28 (d, 1 H), 7.88 (d, 1 H).
<b>11:</b> Ausb. 15%, farblose Kristalle, Fp (zugeschmolzenes Röhrchen) = 55°C. – <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 2.82 (d, 1 H, 11a-H), 3.64 und 3.73 (br. s, je 3 H, OCH <sub>3</sub> ), 3.85 (dd, 1 H, 4b-H), 6.37 (dd, 1 H, 5-H), 6.57 (d, 1 H, 6-H), 6.75–6.95 (m, 4 H), 7.10 (t, 1 H), 7.33 (m, 2 H), 7.48 (d, 1 H). – <sup>11</sup> B-NMR (n-Hexan): 49.3. – MS (70 eV): $m/z$ (%): 288 (M <sup>+</sup> , 88), 273 (54), 245 (25), 213 (78), 144 (44), 73 (100).