

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. Daresbourg, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 221.
- [4] C. P. Horwitz, D. F. Shriner, *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 Röhren 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,  $\text{Pt}$ ,  $a = 16.910(3)$ ,  $b = 13.171(3)$ ,  $c = 12.125(3)$  Å,  $\alpha = 104.80(2)$ ,  $\beta = 97.45(2)$ ,  $\gamma = 108.95(2)$ °,  $V = 2401.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des SIR-Pakets gelöst (G. Cascarano, 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 SHEXL-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 ( $\text{C}-\text{H} = 1.08$  Å,  $U = 0.16$  Å<sup>2</sup>). Nur Co wurde anisotrop verfeinert,  $R = 0.059$ ;  $R_{\text{w}} = (\Sigma w(F_{\text{o}} - |F_{\text{c}}|)^2 / \Sigma w|F_{\text{o}}|^2)^{1/2} = 0.064$  ( $1/w = \sigma^2(F_{\text{o}}) + 0.0039 F_{\text{o}}^2$ ) für 2837 unabhängige Reflexe ( $I \geq 3 \sigma(I)$ ); Philips-PW1100-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator.
- [10] 5: monokline Kristalle,  $P2_1/n$ ,  $a = 22.699(3)$ ,  $b = 13.340(3)$ ,  $c = 9.050(3)$  Å,  $\beta = 98.79(2)$ °,  $V = 2708.2$  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  $I \geq 3 \sigma(I)$ ;  $R = 0.048$ ;  $R_{\text{w}} = (\Sigma w(F_{\text{o}} - |F_{\text{c}}|)^2 / \Sigma w|F_{\text{o}}|^2)^{1/2} = 0.051$  ( $1/w = \sigma^2(F_{\text{o}}) + 0.0003 F_{\text{o}}^2$ ). 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 verminderter 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.

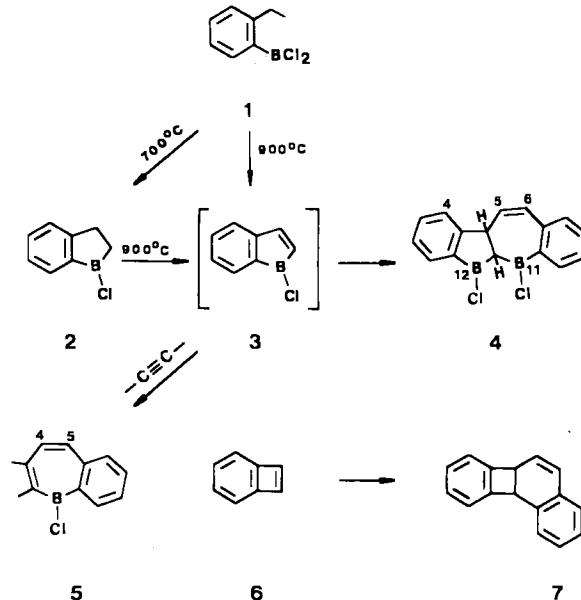
## Erste Synthese eines Benzoborols\*\*

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 elektro-nisch<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 benzoanellierte Boracycloalkene bereits erfolgreich verwendet worden ist<sup>[5]</sup>,

haben wir versucht, einen ersten Zugang zu Benzoborolen durch Pyrolyse von Boraindananen 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-boraindanan 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-

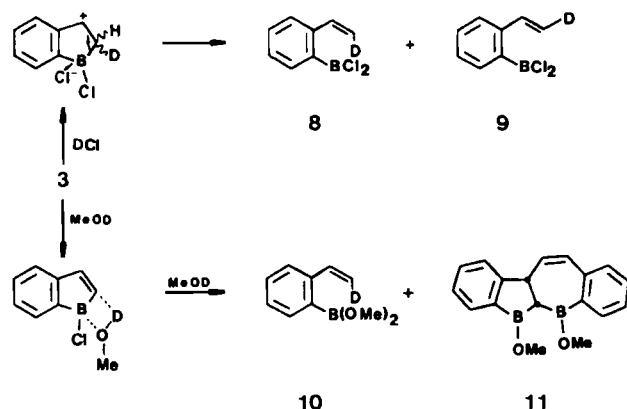
[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Kaufmann, Dipl.-Chem. W. Schacht  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] 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 10π-aromatischen 1-Benzoborepinen; 3-Benzoborepene sind bekannt<sup>[11]</sup>.

Die Umsetzung mit elektrophilen Reagenzien wie  $\text{DCl}$  führte unter ausschließlicher  $\text{B}-\text{C}_{\text{vinyl}}$ -Bindungsspaltung zu einem 1:1-Gemisch der Z- und E-[2-(β-deuteriovinyl)phenyl]borane 8 bzw. 9. Ihre Bildung lässt sich durch primäre Addition von  $\text{D}^+$  an die 2,3-Doppelbindung von 2 erklären, gefolgt von einer Addition des Chlorid-Ions an das Boratom und Öffnung der  $\text{B}-\text{C}2$ -Bindung.



Cokondensation mit dem bedeutend schwächeren aciden  $[\text{D}_3]\text{Methanol}$  bei 77 K führte dagegen nach Aufwärmen der Matrix zu einem Gemisch aus dem Z-[2-(β-Deuteriovinyl)phenyl]boran 10 (73%) und dem doppelt methoxylierten Dimer 11 (27%). Die stereospezifische Bildung von 10 lässt sich nur durch Spaltung der  $\text{B}-\text{C}2$ -Bindung von 2 er-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 4, 5, 8–10 und 11. NMR-Spektren:  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz,  $^1\text{H-NMR}$  bei 270 MHz.

4: Ausb. 56%, farblose Kristalle,  $\text{Fp}$  (zugeschmolzenes Röhrchen) = 78°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3.60 (d,  $^3J_{4a,1a} = 5.6$ , 1 H, 11a-H), 3.66 (dd,  $^3J_{4b,5} = 8.4$ , 1 H, 4b-H), 6.03 (dd,  $^3J_{4,6} = 11.6$ , 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). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 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. –  $^{11}\text{B-NMR}$  (Toluol): 67.4. – MS (70 eV):  $m/z$  (%): 296 ( $M^+$ , 100), 187 (47), 156 (35), 142 (75), 141 (61), 115 (33).

5: Ausb. 10%, farblose Flüssigkeit, umkondensiert bei 70°C/0.005 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.95 (q,  $^5J_{10,11} = 0.7$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (q,  $^5J_{10,11} = 0.7$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.25 (d,  $^3J_{4,5} = 12.8$ , 1 H, 5-H), 6.98 (d,  $^3J_{4,5} = 12.8$ , 1 H, 4-H), 7.32 (m, 2 H), 7.40 (d, 1 H), 9.02 (d, 1 H). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 53.6. – MS (70 eV):  $m/z$  (%): 202 ( $M^+$ , 100), 187 (47), 156 (35), 142 (75), 141 (61), 115 (33).

8 und 9: Ausb. 50%, farblose, sehr empfindliche Flüssigkeit, die sich nicht destillativ reinigen lässt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5.09 ( $-\text{CH}=\text{CHD}_{\text{cis}}$ ),  $^3J_{\text{trans}} = 17.4$ , 1 H), 5.34 ( $-\text{CH}=\text{CHD}_{\text{cis}}$ ),  $^3J_{\text{cis}} = 10.9$ , 1 H) und 7.15 ( $-\text{CH}=\text{CHD}_2$ , 2 H, AB-Systeme), 6.79 (t, 2 H), 7.70 (d, 2 H), 8.02 (d, 2 H), 8.10 (t, 2 H). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 49.8.

10: Ausb. 35%, farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5.10 ( $-\text{CH}=\text{CHD}_{\text{cis}}$ ) und 6.85 ( $-\text{CH}=\text{CHD}$ , AB-System, 2 H), 7.10 (t, 1 H), 7.15 (t, 1 H), 7.28 (d, 1 H), 7.88 (d, 1 H).

11: Ausb. 15%, farblose Kristalle,  $\text{Fp}$  (zugeschmolzenes Röhrchen) = 55°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2.82 (d, 1 H, 11a-H), 3.64 und 3.73 (br. s, je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 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). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $n$ -Hexan): 49.3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%): 288 ( $M^+$ , 88), 273 (54), 245 (25), 213 (78), 144 (44), 73 (100).

klären. 11, das unabhängig durch Methanolysen von 4 bei 0°C gewonnen werden konnte, dürfte so auch in der Matrix entstanden sein, da kein E-[2-(β-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.

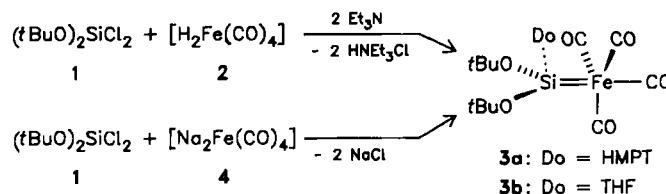
Eingegangen am 9. März,  
veränderte Fassung am 10. April 1987 [Z 2129]

- [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.* 28 (1975) 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. Eibel, 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 $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{OrBu})_2 \cdot \text{HMPT}]$ , einem donorstabilisierten Silandiy(, „Silylen“)-Komplex\*\*

Von Christian Zybill\* und Gerhard Müller

Die Existenz stabiler, monomerer Silandiy(, „Silylen“)-Komplexe galt lange Zeit als fraglich<sup>[1]</sup>. Eine Koordination freier Silandyle<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 Stannandiy(, „Stannylen“)-Komplexe realisiert worden<sup>[7]</sup>. Wir fanden nun, daß sich Silylenkomplexe durch sperrige Heteroatomsubstituenten thermodynamisch und kinetisch stabilisieren lassen.



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

[\*\*] HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid.