

tetraedrisch von vier  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Einheiten umgebenes Bi-Atom auf. Die Bi-Co-Bindungen sind extrem lang, sie reichen von 2.876 bis 2.939 Å (Mittelwert 2.906 Å). Zum Vergleich seien die mittleren Bi-Co-Bindungslängen in  $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}]$  und  $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_9]$  angegeben: 2.766<sup>[2]</sup> bzw. 2.613 Å<sup>[7]</sup>. Die Co-Bi-Co-Winkel liegen im Bereich von 108.31 bis 110.73° (Mittelwert 109.47°).

Das Merkmal, das  $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Bi}(\text{CO})_4]_4$  1 von anderen offenen, tetraedrischen  $[\text{EML}_4]^\circ$ -Komplexen wie  $[\text{ECO}_4(\text{CO})_{16}]^\circ$  ( $\text{E} = \text{In}, \text{Ti}$ )<sup>[4]</sup>,  $[\text{ECO}_4(\text{CO})_{16}]$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[5]</sup> oder  $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{BiFe}_4(\text{CO})_{16}]^{[6]}$  unterscheidet, ist die Elektronenbilanz. Das Bi-Atom ist ein Zehnelektronenzentrum und hat damit zwei Elektronen mehr als zur Erfüllung der Edelgasregel nötig sind. In  $[\text{CpMoFe}(\text{CO})_5\{\text{Te}_2\text{Br}\}]$  und  $[\text{CpMoFe}(\text{CO})_5\{\text{Te}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\}]^{[17]}$  wurde eine ähnliche „Hypervalenz“ beobachtet. Die beiden zusätzlichen Elektronen, die allem Anschein nach keine stereochemische Aktivität aufweisen, sind ungepaart, so daß 1 paramagnetisch ist ( $\mu_{\text{eff}} = 3.40 \mu_B$  bei Raumtemperatur)<sup>[18]</sup>. Damit können die extrem langen Bi-Co-Bindungen wohl der hohen Elektronendichte im Metallgerüst zugeschrieben werden.

#### Arbeitsvorschrift

1: In Stickstoffatmosphäre wurden unter Röhren 0.059 g (0.17 mmol)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und 0.066 g (0.35 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  gemischt. Mit einer Spritze wurden 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben, und die Lösung wurde etwa 1 h gerührt. Anschließend wurde sie auf 0.250 g (0.346 mmol) festes  $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}]$  filtriert und die so entstandene Lösung etwa 1 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Festes 1 wurde mit 86% Ausbeute (0.324 g, 0.299 mmol) isoliert. Es entsteht bei dieser Reaktion sehr rein, wenn das Molverhältnis der Reaktanten [Gl. (a)] möglichst genau eingehalten wird. Geringe Abweichungen im Reaktantenverhältnis führen zur Bildung kleiner Anteile neutraler Nebenprodukte, die ohne Schwierigkeiten durch Waschen des Festkörpers mit Toluol entfernt werden können.

Eingegangen am 21. September,  
ergänzte Fassung am 30. November 1987 [Z 2436]

#### CAS-Registry-Nummern:

1: 112839-88-0 /  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ : 10210-68-1 /  $\text{Cp}_2\text{Co}$ : 1277-43-6 /  $[\text{BiCo}_3(\text{CO})_{12}]$ : 43164-49-4.

[1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56; b) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 175; c) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, H. Lang, L. Zsolnai, *ibid.* 282 (1985) 331; d) H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* 304 (1986) 137; e) G. Schmid, *Angew. Chem.* 90 (1978) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 392; f) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, R. Boese, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 179; g) P. Gusteb, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1746; h) T. Jaeger, S. Aime, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 5 (1986) 245; i) R. D. Adams, J. E. Babbin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2807; j) R. D. Adams, J. E. Babbin, *ibid.* 25 (1986) 3418; k) T. D. Weatherill, T. B. Rauchfuss, R. A. Scott, *ibid.* 25 (1986) 1466; l) D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *ibid.* 22 (1983) 1854; m) C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 209; n) L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046; o) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 3 (1984) 1417; p) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.

[2] G. Etzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574.

[3] a) J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 458; b) *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 159.

[4] W. R. Robinson, D. P. Schussler, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) C5.

[5] G. Schmid, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 477.

[6] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 99.

[7] K. H. Whitmire, J. S. Leigh, M. Gross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 926.

[8] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 13.

[9] K. H. Whitmire, K. S. Raghubeer, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. F. See, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2778.

[10] K. H. Whitmire, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1056.

[11] G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 707.

[12] IR von 1 (Kristalle in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst):  $\bar{\nu}(\text{CO}) = 2066 (\text{m}), 2028 (\text{vs}), 1969 (\text{s}), 1890 (\text{w}, \text{stammt von } [\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus \text{ cm}^{-1})$ . Läßt man die Bande, die auf  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  zurückzuführen ist (wahrscheinlich stellt sich in Lösung

ein Gleichgewicht gemäß (a) ein), unberücksichtigt, ist das Muster der IR-Signale mit der Annahme lokaler  $C_{3v}$ -Symmetrie an Co in Einklang und ähnelt dem anderer Verbindungen vom Typ  $[\text{XCo}(\text{CO})_4]$  wie etwa  $[\text{HC}\text{o}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{MeCo}(\text{CO})_4]$ <sup>[19]</sup>. Löslichkeit von 1: unlöslich in Hexan, Toluol; etwas löslich in Diethylether; löslich in Dichlormethan, Methanol, Aceton, Acetonitril, Tetrahydrofuran. – Korrekte Bi<sub>2</sub>Co-Analyse.

- [13] Kristalldaten: triklin;  $P\bar{1}$ ;  $a = 11.300(6)$ ,  $b = 11.320(6)$ ,  $c = 16.077(6)$  Å;  $\alpha = 106.16(4)$ ,  $\beta = 95.08(4)$ ,  $\gamma = 117.58(4)$ °;  $V = 1693(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ; Rigaku-AFC5S-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung; Meßtemperatur 23°C; 5293 Reflexe mit  $I > 3.00 \sigma(I)$ ; 436 Parameter;  $R = 0.046$ ;  $R_w = 0.054$ ; GOF: 1.30; gelöst und Verfeinert durch Kombination von SHFLX-86 und dem TEXSAN-Programmpaket zur Strukturlösung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52815, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Wir danken Professor George M. Sheldrick, Göttingen, und Dr. Nigel Walker, BASF AG, Ludwigshafen, für ihre hilfreichen Anregungen bei der Strukturlösung.
- [15] E. Frasson, G. Bombieri, C. Panattoni, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) A68.
- [16] P. E. Riley, R. E. Davis, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 209.
- [17] L. E. Bogan, Jr., T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3720.
- [18] D. W. Lee, Houston, sei für seine Hilfe bei der Messung des magnetischen Moments von 1 gedankt.
- [19] G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* 1 (1967) 81.

#### Synthese von 2,3,4-Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,5-diphenyl-1-phospho-2,3,4-tricobalta-closo-pentaboran(5); Übertragung einer Phenylgruppe von Phosphor auf Bor\*\*

Von Jiang Feilong, Thomas P. Fehlner\* und Arnold L. Rheingold\*

Es sind nur wenige metallreiche Metallaborane ( $M/B > 1$ , direkte Metall-Bor-Wechselwirkung) bekannt<sup>[1]</sup>. Wir haben bereits gezeigt, daß die Reaktion von  $[\text{CpCoLL}]$  mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  eine Quelle für metallreiche Cobaltaborane ist<sup>[2]</sup>; bei kleinen  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}/[\text{CpCoLL}]$ -Verhältnissen und mit  $L = L' = \text{PPh}_3$  werden  $\text{PPh}_x$ -Fragmente ( $x = 1, 2$ ) in die Cluster eingebaut<sup>[3]</sup>. Wir fanden nun, daß bei dieser Reaktion Benzol entsteht, und zwar vermutlich durch Umsetzung der Phenylgruppen mit Hydriden<sup>[4, 5]</sup>. Im folgenden berichten wir über die Bildung des metallreichen Phosphacobaltaborans 1. Die Phenylgruppe seines BPh-Fragments stammt ebenfalls von einem  $\text{PPh}_3$ -Liganden des Edukts  $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$ . Phenylgruppen von  $\text{PPh}_3$  können also nicht nur als Benzol eliminiert werden, sondern auch von Phosphor- zu Boratomen wandern<sup>[6]</sup>. Dieses Verhalten ist ein weiterer Beweis für den „metallischen“ Charakter des Bors in Clusterverbindungen<sup>[7]</sup>.

#### $[\text{Cp}_2\text{CoPBPh}_2] \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ 1

Die neue Verbindung 1 wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. 1 enthält drei miteinander verbundene, in einem gleichseitigen Dreieck angeordnete Co-Atome mit je einem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden. Die  $\text{Co}_3$ -Fläche wird auf einer Seite von einem  $\mu_3\text{-PPh}_3$ -, auf der anderen von einem  $\mu_3\text{-BPh}_3$ -Fragment überdeckt. Die Bindungslängen innerhalb des Clusters liegen im typischen

[\*] Prof. T. P. Fehlner, J. Feilong  
Department of Chemistry, University of Notre Dame  
Notre Dame, IN 46556 (USA)  
Dr. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 8498251) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert.

Bereich für Cluster. Der mittlere Co-B-Abstand in **1** ist jedoch nur um etwa 0.05 Å kürzer als der mittlere Co-P-Abstand, obwohl sich die Kovalenzradien von B und P um

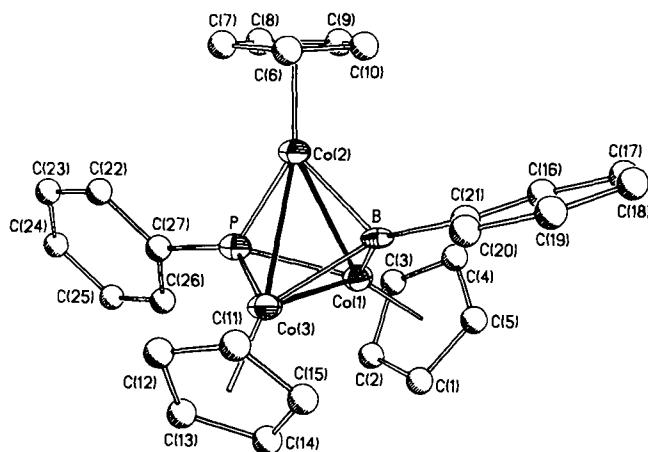
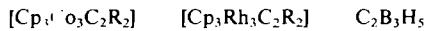


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Benzolmolekül und Wasserstoffatome sind weggelassen worden. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Co1-Co2 2.553(1), Co1-Co3 2.473(2), Co2-Co3 2.561(1), P-Co1 2.089(8), P-Co2 2.082(2), P-Co3 2.100(2), B-Co1 2.065(8), B-Co2 2.018(8), B-Co3 2.031(9); Co1-Co2-Co3 57.81(7), Co2-Co3-Co1 60.87(7), Co3-Co1-Co2 61.21(8).

0.24 Å unterscheiden. Die drei Co-Atome, das P- und das B-Atom bilden einen trigonal-bipyramidalen Cluster; er ist isoelektronisch mit dem Cluster in **2**<sup>[9]</sup>, analog zu dem Cluster in **3**<sup>[10]</sup> und isolobal mit dem *closo*-Carbaboran **4**<sup>[11]</sup>.



**2**

**3**



Ein Vergleich der Cobaltverbindungen **1** und **2** zeigt eine Abhängigkeit der Strukturparameter vom Hauptgruppenelement. Der mittlere Co-Co-Abstand in **1** ist um 0.15 Å länger als der entsprechende Abstand in **2**, R = SiMe<sub>3</sub>; der Unterschied zwischen dem Co-B-Abstand in **1** und dem Co-C-Abstand in **2** ist größer als erwartet (0.13 Å). Daher legen diese Strukturunterschiede – auch wenn die Verbindungen nach den „Elektronenabzählregeln“<sup>[12]</sup> übereinstimmen – deutliche Unterschiede in den Bindungsverhältnissen nahe, die vielleicht damit zusammenhängen, daß **1** verglichen mit **2** polar ist (d. h. BR, CR und PR fungieren im Cluster als 2-, 3- bzw. 4-Elektronendonorien).

Die NMR-Spektren von **1** in Lösung sind mit der Struktur des Feststoffs konsistent<sup>[13]</sup>. Wenngleich die Fähigkeit von Hauptgruppenelementen, Übergangsmetall-Dreiecke zu überdachen, im allgemeinen wohlbekannt ist, gibt es doch erst zwei gut charakterisierte Beispiele, in denen Bor-

als „Dachatom“ fungiert, ohne daß eine B-H-M-Wechselwirkung auftritt<sup>[14]</sup>. Besonders erwähnt sei die Tieffeldverschiebung des  $\mu_3$ -Boratoms im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum. Extreme Tieffeldverschiebungen scheinen für BR-Fragmente charakteristisch zu sein, die direkt (keine B-H-M-Brücken) an drei oder mehr Übergangsmetallatome gebunden sind.

Anhand von Präzedenzfällen kann ein Mechanismus für die Bildung von **1** postuliert werden. Die Trimerisierung von  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  ist bekannt<sup>[15]</sup>; in unserem System tritt  $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)]_3$  wahrscheinlich als Zwischenstufe bei der Bildung dreikerniger Cluster auf. Verlust von  $\text{PPh}_3$  (als  $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_6$  aus der  $\text{Co}_3$ -Spezies und Borierung führen zum entscheidenden Intermediat **5**<sup>[16]</sup>, das  $\text{H}_2$  eliminiert und durch Orthocycloborierung eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe **6** ergibt<sup>[17]</sup>. **6** liefert direkt das gefundene Produkt **1**. Orthocycloborierungen sind gut dokumentiert<sup>[18]</sup>. Bei der Reaktion **5** → **6** handelt es sich aber um das erste Beispiel für die vollständige Übertragung eines Phenylsubstituenten von Phosphor auf Bor. Wir haben keinen Beweis für diesen Mechanismus; wir wollen damit lediglich zeigen, daß sich ein chemisch plausibler Reaktionsweg zum ungewöhnlichen und unerwarteten Produkt **1** formulieren läßt.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.8 g (2.8 mmol)  $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)]_2$  in 20 mL Toluol wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 5.5 mL (5.5 mmol) 1 M  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  behandelt. Nach Erwärmen auf  $25^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionsmischung 24 h gerührt. Laut <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum handelt es sich beim borhaltigen Hauptprodukt (neben  $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$ ) um **1**. Nach Konzentrieren der Lösung und teilweiser Fällung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{PPh}_3$  liefert die chromatographische Aufarbeitung (Silicagel, Hexan/Toluol 1:1), aus der in 7% Ausbeute (bezogen auf  $\text{Co}$ ) braune Kristalle erhalten werden. **1** zerfällt sich in Lösung langsam, ist aber im festen Zustand ziemlich stabil. Massenspektrum:  $M^+$  568 (Molekülpunkt für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BPCo}_3$ ),  $m/z$  567 : 569 : 570 = 0.15 : 0.63 : 0.19 : 0.03 (gef.); 0.147 : 0.639 : 0.187 : 0.027 (ber.).

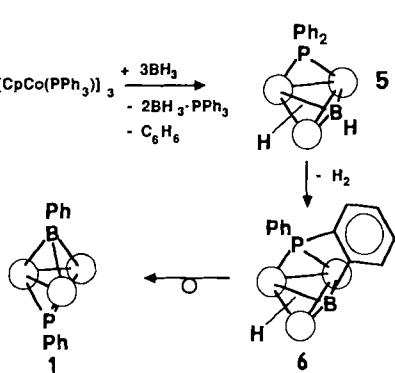
Eingegangen am 25. September 1987 [Z 2445]

#### CAS-Registry-Nummern:

**1**: 112897-50-4 / **1** · 0.5  $\text{C}_6\text{H}_6$ : 112897-51-5 /  $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)]_2$ : 32993-07-0.

- [1] N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.* 13 (1984) 353; R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 22; J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1984) 519; 34 (1986) 211; C. E. Housecroft, T. P. Fehlner, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 57; C. E. Housecroft, *Polyhedron* 6 (1987) 1935.
- [2] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1860.
- [3] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1395.
- [4] Nachweis anhand der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der weniger flüchtigen Fraktion der Reaktionsmischung.
- [5] Die Eliminierung von Phenylgruppen als Benzol bei Reaktionen substituierter Übergangsmetallcluster ist gut bekannt; vgl. R. D. Adams, I. T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 127.
- [6] Diese Übertragung könnte intra- oder intermolekular ablaufen; die intramolekulare Variante erscheint jedoch wahrscheinlicher.
- [7] R. D. Barreto, T. P. Fehlner, L.-Y. Hsu, D.-Y. Jan, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3572.
- [8] Kristalldaten für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BPCo}_3 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$  **1** (293 K):  $a = 11.166(3)$ ,  $b = 13.807(4)$ ,  $c = 17.435(7)$  Å,  $\beta = 101.69(3)^{\circ}$ ,  $V = 2632.4(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $\rho_{\text{er}} = 1.433$  g cm<sup>-3</sup>, 3420 Reflexe ( $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 44^{\circ}$ ), 3138 unabhängige Reflexe, davon 2238 beobachtet ( $F_0 = 4\sigma(F_0)$ ).  $R(F) = 0.0539$ ,  $R(wF) = 0.0652$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2768; H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, *Chem. Lett.* 1979, 1041; R. B. A. Pardy, G. W. Smith, M. E. Vickers, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 341.
- [10] A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619; A. Vazquez de Miguel, K. Isobe, P. M. Bailey, N. J. Meanwell, P. M. Maitlis, *ibid.* 1 (1982) 1604.
- [11] I. Shapiro, C. E. Good, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3837.

○ = CpCo

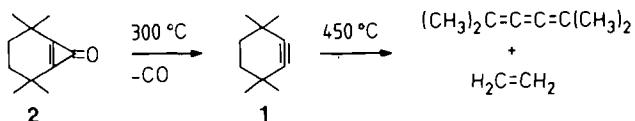


- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
  - [13] NMR:  $^{11}\text{B}$  (Toluol, 25°C):  $\delta = 143.7$  (s,  $b_1$ ,  $= 360$  Hz);  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = 8.6$ , 7.3 (m, Ph), 4.45 (s, Cp);  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta = 122.5$  (s).
  - [14] J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3255; S. G. Shore, D.-Y. Jan, L.-Y. Hsu, H.-L. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5923.
  - [15] K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 283.
  - [16] Analog zu  $[(\mu\text{-H})\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})\text{HBH}]$ : J. C. Vites, C. E. Housecroft, G. B. Jacobsen, T. P. Fehlner, *Organometallics* 3 (1984) 3.
  - [17] Dehydrobenzol-Liganden, die aus Phenylgruppen von  $\text{PPh}_3$  stammen, sind bekannt: C. W. Bradford, R. S. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 87; G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) C70.
  - [18] Die Arbeiten von Greenwood et al. enthalten mehrere Beispiele für Orthocycloborierungen in „borreichen“ Metallaboranen; siehe zum Beispiel J. Bould, J. E. Crook, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 949.

### **3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin\*\***

Von Wolfram Sander und Orville L. Chapman\*

Thermolyse und Photolyse von Cyclopropenonderivaten eröffnen attraktive Wege zu gespannten Alkinen<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben hier 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin **1**, das aus 2,2,5,5-Tetramethylbicyclo[4.1.0]hept-1(6)-en-7-on **2** dargestellt wurde. Wie *Suda* und *Masamune* zeigten, ist **2** bei 100°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 h stabil<sup>[2]</sup>. Wenn wir **2** in einer Argonmatrix bestrahlten ( $\lambda > 208$  nm), entstand nur wenig Kohlenmonoxid<sup>[3]</sup>, d. h. **2** ist für ein Cyclopropenonderivat thermisch und photochemisch bemerkenswert beständig.



Die Thermolyse von  $2^{[4]}$  bei  $600^\circ\text{C}$  ( $10^{-6}$  Torr) ergab nach Abspangen in Argon bei 12 K als einzige Produkte Kohlenmonoxid, Ethylen und Tetramethylbutatrien<sup>[5]</sup>. Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert<sup>[6]</sup>. Das nach dem Erwärmen der Matrix isolierte Tetramethylbutatrien wurde zusätzlich durch sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[7]</sup> charakterisiert. Bei  $300$ – $450^\circ\text{C}$  wurde neben Tetramethylbutatrien ein neues Produkt abgefangen, bei dem es sich um 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin **1** handelt [IR (Ar, 12 K):  $\tilde{\nu} = 2977$  (s), 2939 (m), 1470 (w), 1455 (m), 1365 (m), 1305 (w), 1256 (m), 1215 (m), 894 (w), 838 (w), 815 (w), 798 (w), 700 (w), 563 (w), 445 (s), 405 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ] (siehe Abb. 1). Die beste Ausbeute an **1** erhält man bei  $370^\circ\text{C}$  ( $10^{-6}$  Torr) durch Abspangen in Argon bei 12 K.

Die Thermolyse ( $370^{\circ}\text{C}$ ) von **2** bei einem etwas höheren Druck ergibt nach dem Absfangen in Argon bei 12 K neben **1** geringe Anteile des Dimers **3**, Ethylen und Tetramethylbutatrien (Abb. 2, oben). Wird die Matrix über 40 K erwärmt, so verdampft das Argon. Durch Kondensieren der Pyrolyseprodukte bei 45 K entstehen nur das Dimer **3**

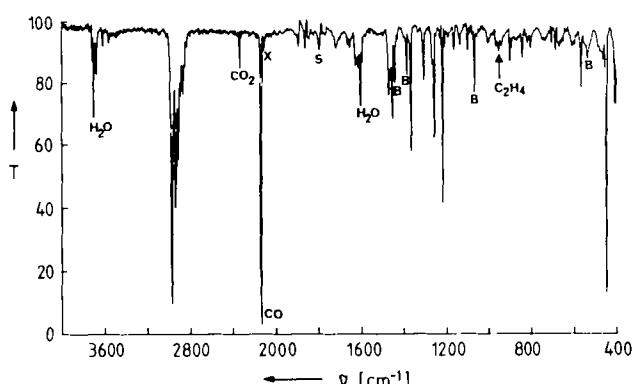


Abb. 1. IR-Spektrum von 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin 1, das durch Pyrolyse von 2 bei 350°C erzeugt und in Argon bei 12 K abgefangen wurde. Die Banden des nicht umgesetzten Cyclopropenons 2 wurden subtrahiert. S = Edukt 2; B = Tetramethylbutatrien (T = Transmission)

sowie zum geringen Teil Ethylen und Tetramethylbutatrien (Abb. 2, unten). 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin 1 dimerisiert also schon bei 45 K in Abwesenheit von Argon zu 3.

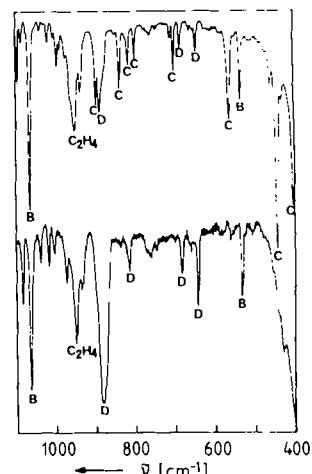
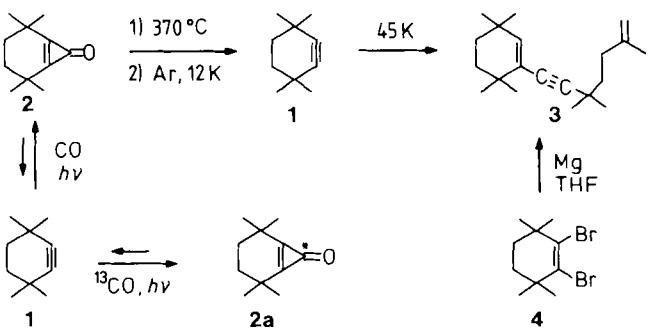


Abb. 2. Oben: IR-Spektrum von 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin I, erzeugt durch Pyrolyse bei 370°C und Abfangen in Argon bei 12 K. Unten: IR-Spektrum des Thermolyssats bei einer Temperatur des Fensters von 45 K. B = Tetramethylbutan, C = D - Dimer 3

Bei der Thermolyse von **2** bei 370°C (0.02 Torr) und Erwärmung des Produktes auf Raumtemperatur bildeten sich das Dimer **3**, Tetramethylbutatrien und in untergeordnetem Maße ein nicht identifiziertes Produkt. Eine authentische Probe des Dimers **3** wurde aus **4** hergestellt<sup>[8]</sup>.

Die Bestrahlung ( $\lambda > 208$  nm) von **1**, das durch thermische Zersetzung von **2** und Abfangen in Argon erzeugt worden war, ergab kein Tetramethylbutatrien, sondern wenig **2**. Das läßt vermuten, daß **1** photochemisch Kohlenmonoxid unter Bildung von **2** addiert<sup>[9]</sup>. Falls im photostationären Zustand dieses Systems das Gleichgewicht auf



[\*] Prof. Dr. O. L. Chapman  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024 (USA)

Dr. W. Sander  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Projekt-Nr. CHE-11196) und der Firma IBM gefördert. W. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.