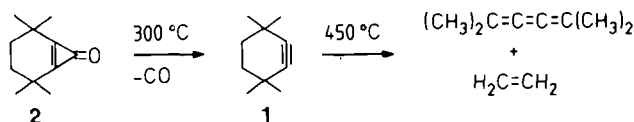


- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
- [13] NMR: ^1H (Toluol, 25°C): $\delta = 143.7$ (s, b, $J = 360$ Hz); ^1H (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 8.6$ 7.3 (m, Ph), 4.45 (s, Cp); ^{31}P (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 122.5$ (s).
- [14] J. R. 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 $[(\mu\text{-H})\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\text{HBH}]$: J. C. Vites, C. E. Housecroft, G. B. Jacobsen, T. P. Fehlner, *Organometallics* 3 (1984) 3.
- [17] Dehydrobenzol-Liganden, die aus Phenylgruppen von 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^[1]. 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_2Cl_2 5 h stabil^[2]. Wenn wir **2** in einer Argonmatrix bestrahlen ($\lambda > 208$ nm), entstand nur wenig Kohlenmonoxid^[3], d. h. **2** ist für ein Cyclopropenonderivat thermisch und photochemisch bemerkenswert beständig.



Die Thermolyse von **2**^[4] bei 600°C (10^{-6} Torr) ergab nach Abfangen in Argon bei 12 K als einzige Produkte Kohlenmonoxid, Ethylen und Tetramethylbutatrien^[5]. Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert^[6]. Das nach dem Erwärmen der Matrix isolierte Tetramethylbutatrien wurde zusätzlich durch sein ^1H -NMR-Spektrum^[7] charakterisiert. Bei 300–450°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) cm^{-1}] (siehe Abb. 1). Die beste Ausbeute an **1** erhält man bei 370°C (10^{-6} Torr) durch Abfangen in Argon bei 12 K.

Die Thermolyse (370°C) von **2** bei einem etwas höheren Druck ergibt nach dem Abfangen 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**

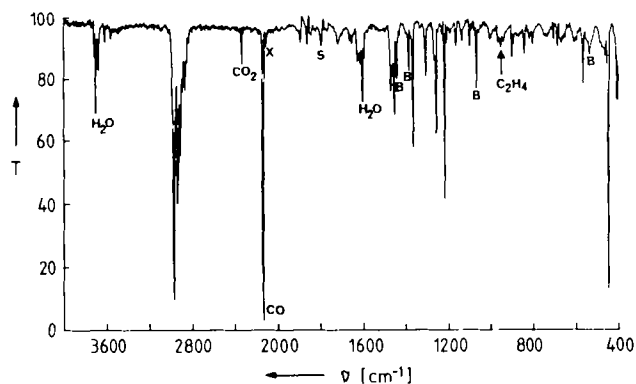


Abb. 1. IR-Spektrum von 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin **1**, das durch Pyrolyse von **2** bei 350°C erzeugt und in Argon bei 12 K abgefangen wurde. Die Banden des nicht umgesetzten Cyclopropenons **2** wurden subtrahiert. S = Edukt **2**. B = Tetramethylbutatrien (T = Transmission).

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**.

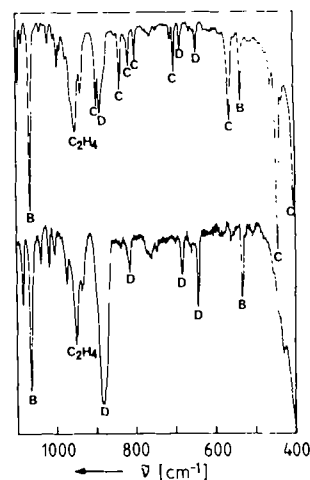
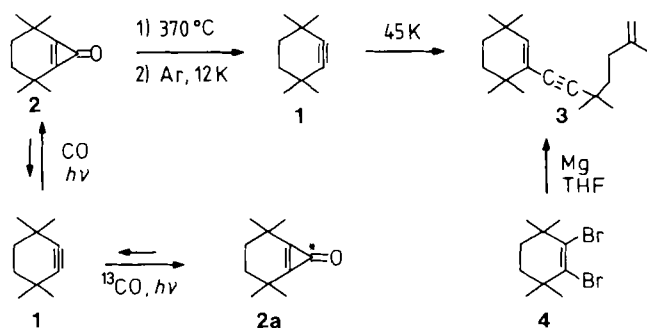


Abb. 2. Oben: IR-Spektrum von 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin **1**, erzeugt durch Pyrolyse bei 370°C und Abfangen in Argon bei 12 K. Unten: IR-Spektrum des Thermolysats bei einer Temperatur des Fensters von 45 K. B = Tetramethylbutatrien, C = **1**, D = Dimer **3**.

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^[8].

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^[9]. 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.

der Seite von **2** läge, ließe sich das Mißlingen der Photodecarbonylierung von **2** einfach erklären. Bei der Bestrahlung von matrixisoliertem **2** in Argon, das mit ^{13}C -Kohlenmonoxid (99 Atom-% ^{13}C ; 1.5% CO in Ar) dotiert war, entstand ^{13}C -markiertes **2a**. Ein ähnliches Experiment, bei dem thermisch erzeugtes **1** in einer mit ^{13}C -Kohlenmonoxid dotierten Matrix verwendet wurde (99 Atom-% ^{13}C ; 1.5% CO in Ar), führte bei Bestrahlung ebenfalls zu **2a**. Die Verschiebungen der IR-Banden von **2a** im Vergleich zu denen von **2** (Tabelle 1) stimmen ausgezeichnet mit den entsprechenden Verschiebungen in den Spektren von markiertem und unmarkiertem Diphenylcyclopropenon überein^[10].

Tabelle 1. IR-Banden von **2** und **2a** in Argonmatrix bei 12 K.

2	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	2a	$\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
1890 s		1856 s	34
1858 vs		1825 vs	33
1789 s		1775 s	14
1629 s		1619 s	10

Die einzige Enttäuschung im IR-Spektrum von **1** (Abb. 1) ist das Fehlen einer identifizierbaren $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande. Wahrscheinlich liegt sie unter einer der Kohlenmonoxidbanden ($2139, 2149 \text{ cm}^{-1}$), oder sie ist im Vergleich zu anderen Banden sehr schwach und wird deshalb nicht beobachtet^[11]. Die anderen IR-Banden von **1** werden von Schwingungen hervorgerufen, die denen des Kohlenwasserstoffgerüsts von **2** sehr ähnlich sind. Am auffälligsten sind die Verschiebungen der Banden bei 684 und 643 cm^{-1} in **2** nach 445 und 405 cm^{-1} in **1**.

Eingegangen am 22. September 1987 [Z 2437]

CAS-Registry-Nummern:

1: 37494-11-4 / **2**: 54283-14-6 / **2a**: 112897-94-6 / **3**: 59129-90-7 / **4**: 37490-74-7 / ^{13}C CO: 1641-69-6 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: 74-85-1 / $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 2431-31-4.

- [1] O. L. Chapman, J. Gano, P. R. West, M. Regitz, G. Maas, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7033.
- [2] M. Suda, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 504.
- [3] Die Photodecarbonylierung von **2** in Argon bei 15 K wurde von Krebs et al. beschrieben. Unsere Ergebnisse zeigen eindeutig, daß das Spektrum, das diese Autoren 1 zugeschrieben hatten, einem unbekannten Photoprodukt zugeordnet werden muß. A. Krebs, W. Cholcha, M. Müller, T. Eicher, H. Pielartzik, H. Schnöckel, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5027.
- [4] **2**: IR (Ar, 12 K): $\tilde{\nu}=2976$ (s), 2941 (m), 2879 (w), 1890 (s), 1858 (vs), 1842 (m), 1789 (s), 1629 (s), 1463 (w), 1456 (w), 1367 (m), 1205 (m), 1159 (m), 758 (w), 684 (m), 643 (w) cm^{-1} .
- [5] Die thermische Zersetzung von Cyclohexin unter Bildung von Ethylen und Butatrien wurde kürzlich beobachtet: a) J. Tseng, M. I. McKee, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5474; b) A. Runge, W. Sander, unveröffentlicht.
- [6] Tetramethylbutatrien: IR (Ar, 12 K): $\tilde{\nu}=2998$ (s), 2936 (s), 2914 (vs), 2894 (m), 2873 (m), 2857 (m), 2714 (w), 1664 (w), 1452 (s), 1375 (m), 1365 (s), 1205 (w), 1064 (s), 815 (w), 534 (m), 433 (m) cm^{-1} . Das IR-Spektrum (Gasphase) wird diskutiert in: A. Rogstad, *Spectrochim. Acta A* **36** (1980) 131.
- [7] J. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2175.
- [8] a) D. E. Applequist, P. A. Gebauer, D. E. Gwynn, K. H. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4272; b) C. N. Bush, D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1076.
- [9] Die photochemische Addition von Kohlenmonoxid an 1,2-Dehydronaphthalin wurde beobachtet: F. Diederich, O. L. Chapman, unveröffentlicht.
- [10] Y. Takehira, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2441.
- [11] Neueste Berechnungen ergaben für die Streckschwingung von unsubstituiertem Cyclohexin eine Frequenz von 2003 cm^{-1} : S. Olivella, M. A. Pericás, A. Riera, A. Solé, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4160. Die Intensitäten der Banden wurden nicht berechnet, was einen Vergleich mit experimentellen Werten erschwert. Das IR-Spektrum von **1** zeigt keine IR-Bande im Bereich von 1900 bis 2100 cm^{-1} .

Orientierte Domänen und verzwilligte Bereiche im „tetragonalen“ Supraleiter $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$

Von M. Hervieu*, B. Domengès, J. Provost, F. Deslandes, B. Raveau, B. Chevalier und J. Etourneau

Eine Untersuchung des Systems La-Ba-Cu-O ermöglichte kürzlich die Isolierung des oxidischen Supraleiters $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ mit einer kritischen Temperatur nahe $70 \text{ K}^{[1]}$. Eine vorläufige Röntgenbeugungsanalyse^[2] zeigte, daß sich die Struktur dieses Oxids von der des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7^{[3-9]}$ unterscheidet, ihr aber sehr ähnlich ist. Wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kann auch $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ als Perowskit mit Sauerstoffunterschub beschrieben werden. Seine Struktur unterscheidet sich von der von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Abb. 1) durch

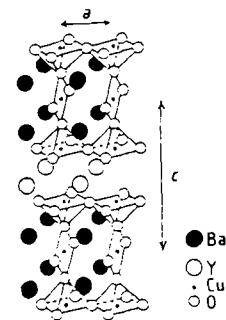


Abb. 1. Idealisierte Darstellung der Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

die tetragonale Symmetrie und eine unterschiedliche Anordnung der Sauerstoffeinstellen. Durch hochauflösende Elektronenmikroskopie fanden wir^[10-13], daß der orthorhombische Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zahlreiche verzwilligte Bereiche und Domänen aufweist, die mit der orthorhombischen Symmetrie und dem Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal zusammenhängen. Wir vermuteten, daß derartige Bereiche mit den supraleitenden Eigenschaften dieser Oxide in Zusammenhang stehen könnten. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ sollte sich aufgrund seiner tetragonalen Struktur anders verhalten. Wir berichten hier über erste Ergebnisse einer Elektronenbeugungsuntersuchung dieses Oxids.

$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ wurde wie beschrieben aus BaCuO_3 , La_2O_3 und CuO hergestellt^[1,2] ($T_c = 70 \text{ K}$). Laut Röntgenstrukturuntersuchung ist die Elementarzelle tetragonal mit $a = 3.895 \text{ Å}$ und $c = 11.727 \text{ Å}$. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Mikrothermogravimetrie (Gerät: Setaram TAG24) bestimmt. Die Elektronenbeugungsuntersuchung wurde mit einem Jeol-Elektronenmikroskop 120 CX mit seitlichem Goniometer ($\pm 60^\circ$) durchgeführt.

Die meisten Kristalle zeigen eine oder mehrere Grenzen, die den Kristall in sehr große Domänen unterteilen (Abb. 2a). Diese sind meistens groß genug, um durch Ausschnitts-Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie mittlerer Auflösung charakterisiert werden zu können. Die Stapelrichtung der Schichten (c) konnte so ermittelt werden. Anhand der Elektronenbeugungsbilder kann sehr oft die Existenz zweier Domänen mit senkrecht aufeinander stehenden c -Achsen beobachtet werden (Abb. 2b). Die

* Prof. M. Hervieu, Dr. B. Domengès, Dr. J. Provost, Dr. F. Deslandes, Prof. B. Raveau
Laboratoire de Cristallographie et Sciences
des Matériaux, ISMRA, Université de Caen, Campus 2
boulevard du Maréchal Juin, F-14032 Caen Cedex (Frankreich)
Dr. B. Chevalier, Dr. J. Etourneau
Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,
Université de Bordeaux I
351 cours de la Libération, F-33400 Talence (Frankreich)