

miert werden. Nach jeder Steigerung des Oberflächendrucks wurde dem System Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben. Gewöhnlich wurden Schritte von  $2 \text{ mN m}^{-1}$  gewählt. Die Subphase war Wasser (Millipore, Q-Qualität) mit einem Widerstand von mehr als  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . Die Eintauchgeschwindigkeit wurde auf  $0.5 \text{ cm min}^{-1}$  eingestellt. Die Filme wurden für die Messungen des linearen Dichroismus im Infraroten auf optisch poliertes Calciumfluorid (nötigenfalls mit drei Schichten Behensäure beschichtet) oder Zinkselenid sowie auf optisch poliertes Glas (nötigenfalls mit Dichlordimethylsilan vorbehandelt) für Röntgen-Kleinwinkelstreuexperimente transferiert.

IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-750-Nicolet-Spektrometer aufgenommen. Die Messung des linearen Dichroismus im Infraroten wurde durchgeführt, um das gewöhnliche dichroitische Verhältnis  $[R = A(i = 60^\circ)/A(i = 0^\circ)]$  mit  $A(i) = \text{Absorptionskoeffizient}$ ,  $i = \text{Winkel zwischen der Ebene des LB-Films und dem elektrischen Vektor des IR-Lichts}$  zu berechnen. Das Verhältnis  $R$  hängt mit dem Grad der Anisotropie außerhalb der Trägerebene zusammen und ermöglicht die Berechnung des Winkels  $\phi$  zwischen der Senkrechten auf den Träger und dem Dipolmoment einer speziellen Schwingung [21] mit einer Präzision von wenigen Grad. Röntgenbeugungsexperimente ( $\theta$ - $2\theta$ -Scans) wurden mit einem INEL-Kurvendetektor durchgeführt, der zur Reflexzuordnung an einen IBM-Computer angeschlossen war [22]. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-5) zwischen 2 und 300 K bestimmt. Dafür wurden ca. 300 Schichten auf einer diamagnetischen Mylar-Schicht ( $0.075 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ ) aufgebracht. In zwei aufeinanderfolgenden Experimenten wurden unter denselben experimentellen Bedingungen (angelegtes Magnetfeld 1 T) nur der Träger und danach der Träger mit dem LB-Film gemessen. Die Differenz liefert die intrinsische magnetische Suszeptibilität des LB-Films. Der experimentelle Fehler der berechneten Suszeptibilität der Multischicht konnte auf ca. 5% oberhalb 10 K, ca. 15% bei 100 K und über 30% bei 300 K geschätzt werden.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9720]

**Stichworte:** Dünne Filme · Composite · Magnetische Eigenschaften · Monoschichten · Polyoxometallate

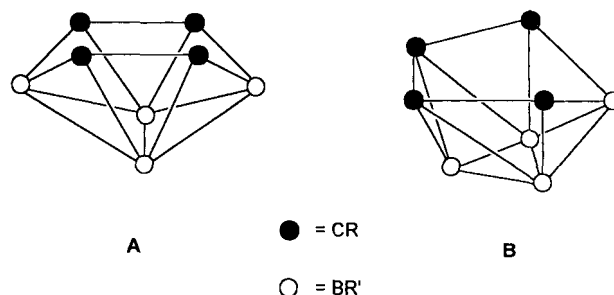
- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Heidelberg, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34; c) *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] C. J. Gómez-García, L. Ouahab, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Delhaës, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 223.
- [3] C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaës, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4139.
- [4] J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1460.
- [5] E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 255.
- [6] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, 84, 3941.
- [7] G. Bidan, E. M. Geniès, M. J. Lapkowski, *Electron. Chem.* **1988**, 251, 297.
- [8] G. Bidan, E. M. Geniès, M. J. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 533.
- [9] M. Hasik, A. Pron, J. B. Raynor, W. Luzny, *New J. Chem.* **1995**, 19, 1155.
- [10] M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 407.
- [11] G. Bidan, E. M. Geniès, M. Lapkowski, *Synth. Met.* **1989**, 31, 327.
- [12] M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 411.
- [13] B. Fabre, G. Bidan, M. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1509.
- [14] Z. Kozarac, R. C. Ahuja, D. Möbius, *Langmuir* **1995**, 11, 568.
- [15] M. Clemente-León, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaës, *Langmuir* **1997**, im Druck.
- [16] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207.
- [17] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, 1986.
- [18] V. C. Simmons, Dissertation, Boston University (USA), 1963.
- [19] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 3875.
- [20] A. Teze, G. Herve, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 999.
- [21] M. Vandevyver, A. Barraud, A. Ruauel-Teixier, P. Maillard, C. Gianotti, *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 571.
- [22] E. Dupart, B. Agricole, S. Ravaine, C. Mingotaud, O. Fichet, P. Delhaës, H. Ohnuki, G. Munger, R. M. Leblanc, *Thin Solid Films* **1994**, 243, 575.

## Ein neuer Weg zu Tetracarba-nido-octaboranen(8); Struktur eines 6,9-Diferra-5,7,8,10-tetracarba-nido-decaboran(10)-Derivats\*\*

Bernd Wrackmeyer,\* Hans-Jörg Schanz und Wolfgang Milius

Professor Wolfgang Beck  
zum 65. Geburtstag gewidmet

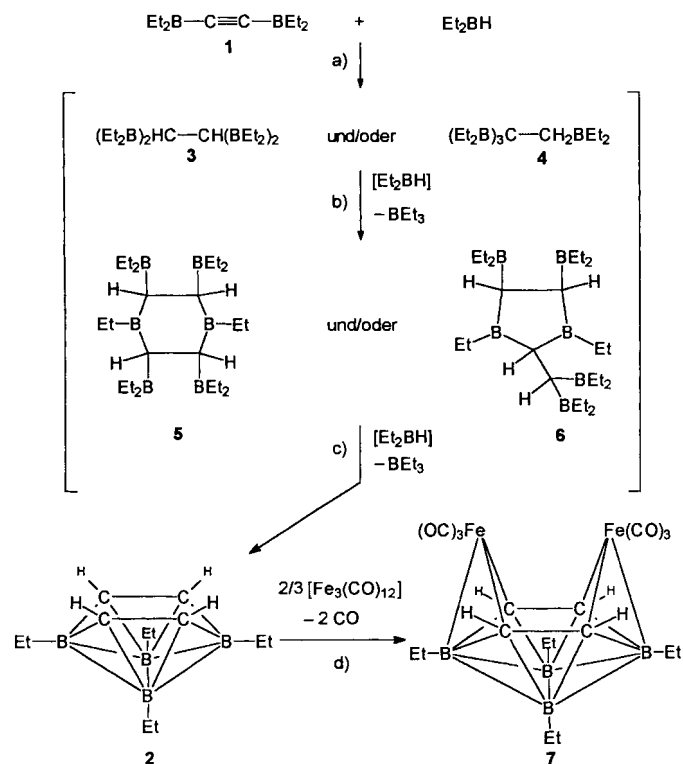
Die Grenze zwischen klassischer und nichtklassischer Bindung wird besonders deutlich bei kohlenstoffreichen Carboranen,<sup>[1]</sup> z. B. in der Reihe der Gerüste nido-C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>,<sup>[2]</sup> nido-C<sub>4</sub>B<sub>4</sub><sup>[3]</sup> und nido-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>.<sup>[4a–d]</sup> Im allgemeinen bevorzugen die Boratome eine nichtklassische Umgebung mit einer hohen Konnektivität, während die Kohlenstoffatome nach einer niedrigeren Konnektivität, idealerweise mit einer Koordinationszahl 4, streben.<sup>[4b]</sup> Für die Gerüste nido-C<sub>4</sub>B<sub>2</sub> und nido-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub> sind Beispiele für Valenzisomere sowohl mit klassischen<sup>[2k–m, 4d–f]</sup> als auch mit nichtklassischen Strukturen<sup>[2a–k, 4a–d]</sup> bekannt. Versuchen zur Darstellung von Tetracarba-nido-octaboran(8)-Derivaten war nur mäßiger Erfolg beschieden, sowohl im Hinblick auf eine bequeme, einfache Synthese als auch auf gesicherte Molekülstrukturen.<sup>[3]</sup> Bis jetzt wurde nur über peralkylierte oder C-alkylierte Verbindungen dieses Typs berichtet.<sup>[3]</sup> Jedoch deutet alles auf eine Wahl zwischen den beiden nichtklassischen Strukturen A und B hin, wobei A mit der hexagonal offenen Fläche energetisch bevorzugt scheint.<sup>[1b]</sup>



Kürzlich haben wir gezeigt, daß die Hydroborierung von 1-Alkynylsilanen<sup>[5]</sup> oder -boranen<sup>[6, 7]</sup> unter kontrollierten Bedingungen zu neuen Carboranen führt. Hier berichten wir, daß bei der Reaktion von Bis(diethylboryl)ethin **1** mit „Diethylboran“<sup>[8]</sup> in Diethylboran als Lösungsmittel („Hydridbad“) das B-Tetraethyl-tetracarba-nido-octaboran(8) **2** als farblose Flüssigkeit erhalten wird, welche durch fraktionierte Destillation gereinigt werden kann. Wie in Schema 1, Schritt a gezeigt, führt die Hydroborierung von **1** zu 1,1,2,2-Tetrakis(diethylboryl)-ethan **3** und/oder zum 1,1,1,2-Isomer **4**, die unter Et<sub>2</sub>BH-katalysierter BET<sub>3</sub>-Abspaltung zu fünf- oder sechsgliedrigen Ringen wie **5** oder **6** kondensieren können (Schema 1, Schritt b). Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)ethin mit Et<sub>2</sub>BH im Überschuß führt zu analogen Ringsystemen mit Me<sub>3</sub>Si- anstelle von Et<sub>2</sub>B-Gruppen.<sup>[9]</sup> Bei geeigneter Konfiguration können nun die Zwischenstufen **5** und/oder **6** wiederum BET<sub>3</sub> abspalten (Schema 1, Schritt c), wobei polycyclische Verbindungen gebildet werden,

[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. H.-J. Schanz, Dr. W. Milius  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. + 921/552157

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1.

welche entweder eine klassische Struktur oder die nicht-klassische Struktur eines *nido*-Clusters, wie für **2** gezeigt wird, haben können.

Die Struktur von **2** folgt aus dem vollständigen Satz der  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (siehe *Experimentelles*). Berechnete (für die Stammverbindung<sup>[10]</sup>) und experimentelle  $\delta^{11}\text{B}$  ( $-14.4/0.4$  bzw.  $-15.1/-4.6$ ) und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ( $133.5/120.8$ ) stimmen unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Substitutionsmusters gut überein. Die unterschiedlichen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale unterstützen eine starre Struktur. Die Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten [ $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 166 \text{ Hz}$ ] des  $^1\text{H}(\text{CH})$ -NMR-Signals in Dubletts [ $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.6 \text{ Hz}$ ] belegt die Existenz zweier getrennter  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Einheiten. Diese Aufspaltung ändert sich im Temperaturintervall  $25-70^\circ\text{C}$  nicht, was die Annahme einer starren Struktur für **2** bekräftigt.

Unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Struktur für **2** erscheinen Reaktionen zur Erweiterung des Clusters **2** mit geeigneten Metallkomplexfragmenten vielversprechend. Dazu wurde **2** mit  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  als Quelle für  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente, die isolobal zu  $\text{BH}$ -Gruppen sind, umgesetzt. Wie in Schema 1, Schritt d gezeigt, nimmt **2** zwei  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente unter Bildung des Komplexes **7** auf. Die für **7** vorgeschlagene Struktur in Lösung wird durch alle spektroskopischen Daten (siehe *Experimentelles*) gestützt; zudem wurde seine Struktur im Kristall (Abb. 1) durch Röntgenbeugung bestimmt.<sup>[11]</sup> Die Atome  $\text{Fe}(6)$ ,  $\text{C}(5)$ ,  $\text{B}(1)$ ,  $\text{B}(3)$ ,  $\text{C}(7)$  und  $\text{Fe}(9)$ ,  $\text{C}(10)$ ,  $\text{B}(1)$ ,  $\text{B}(3)$ ,  $\text{C}(8)$  bilden zwei Flächen (durchschnittliche Abweichung  $< 4 \text{ pm}$ ), welche von  $\text{B}(2)$  bzw.  $\text{B}(4)$  überkappt werden. Wegen des relativ großen Abstandes der beiden Eisenatome [ $d_{\text{Fe}(6)-\text{Fe}(9)} = 268.5(1) \text{ pm}$ ] können starke bindende  $\text{Fe}-\text{Fe}$ -Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Deswegen hat der Cluster **7** eine hexagonale, offene Fläche, die von zwei Eisen- und vier Kohlenstoffatomen besetzt wird. Die  $\text{C}-\text{C}$ -Bindungslängen betragen  $148.2(4) \text{ pm}$ . Die  $\text{C}-\text{C}$ -Bindungslängen anderer Ferracarborane liegen in einem weiten Bereich von  $136.7$  bis  $158.0 \text{ pm}$ .<sup>[12]</sup> Alle anderen

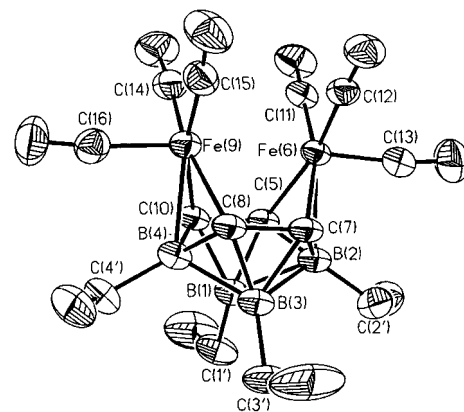
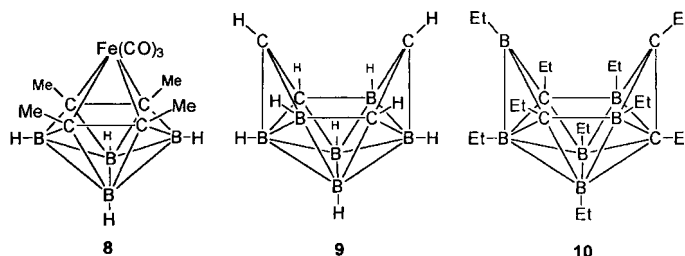


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (Wasserstoffatome wurden zur Vereinfachung weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Fe}(6)-\text{Fe}(9)$  268.5(1),  $\text{B}(2)-\text{Fe}(6)$  216.8(3),  $\text{Fe}(6)-\text{C}(5)$  209.1(3),  $\text{Fe}(6)-\text{C}(7)$  208.4(2),  $\text{B}(1)-\text{B}(2)$  184.3(6),  $\text{B}(1)-\text{B}(3)$  174.2(5),  $\text{B}(2)-\text{B}(3)$  184.6(4),  $\text{B}(1)-\text{C}(5)$  170.0(4),  $\text{B}(1)-\text{C}(10)$  169.6(3),  $\text{B}(2)-\text{C}(5)$  164.2(5),  $\text{B}(2)-\text{C}(7)$  165.3(4),  $\text{C}(5)-\text{C}(10)$  148.3(4),  $\text{C}(7)-\text{C}(8)$  148.2(4),  $\text{B}(1)-\text{C}(1')$  157.6(5),  $\text{B}(2)-\text{C}(2')$  158.9(4),  $\text{Fe}(6)-\text{C}(11)$  179.5(3),  $\text{C}(11)-\text{O}(1)$  113.6(3);  $\text{C}(5)-\text{B}(1)-\text{C}(10)$  51.8(1),  $\text{B}(1)-\text{C}(5)-\text{Fe}(6)$  124.2(2),  $\text{C}(5)-\text{Fe}(6)-\text{C}(7)$  79.5(1),  $\text{C}(11)-\text{Fe}(6)-\text{C}(12)$  96.4(1),  $\text{C}(11)-\text{Fe}(6)-\text{C}(13)$  90.3(1),  $\text{C}(12)-\text{Fe}(6)-\text{C}(13)$  90.4(2).

Bindungslängen sind im üblichen Bereich. Die  $\text{CO}$ -Liganden sind nahezu senkrecht zueinander angeordnet, wie aufgrund der Isolobalbeziehung zwischen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  und  $\text{BH}$  zu erwarten.

Die Molekülstruktur von **7** leitet sich ab von der von Decaboran(14), *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , durch Austausch der Boratome in den Positionen 5, 7, 8 und 10 zusammen mit den vier verbrückenden Wasserstoffatomen gegen vier  $\text{CH}$ -Gruppen und der zwei Boratome in den Positionen 6 und 9 gegen zwei  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente. Dies scheint die stabilste Struktur zu sein, da **7** auch mit **2** im Überschuss gebildet wird. Weder durch Erhitzen einer Toluollösung von **7** für 2 h auf  $110^\circ\text{C}$  noch durch UV-Bestrahlung (2 h/Quecksilberhochdrucklampe TQ 718 (450 W)) wird eine merkliche Zersetzung oder Umlagerung des Polyedergerüsts erreicht. Einige Metallaborane wurden beschrieben, deren Strukturen sich direkt vom *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  durch isolobale Substitution einer der vier geometrisch festgelegten Typen von  $\text{BH}$ -Gruppen ableiten.<sup>[13]</sup> Die Struktur eines Komplexes **8** als Zwischenstufe, der lediglich eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe aufweist, wurde vorgeschlagen,<sup>[3b]</sup> erscheint jedoch unter Berücksichtigung der jetzt vorliegenden Ergebnisse eher unwahrscheinlich. Die Struktur **9** ist die günstigste für Tetracarba-*nido*-decaboran(14), **4c**



*nido*- $\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_{10}$ , welches sich von **7** durch Austausch der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente gegen  $\text{BH}$  ableitet. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Molekülstruktur des peralkylierten Tetracarba-*nido*-decaborans(10) **10** insofern,<sup>[4b]</sup> daß sich in der offenen Fläche lediglich drei der vier Kohlenstoffatome befinden. Jedoch ist die Struktur von **10** fluktuierend,<sup>[4b]</sup> möglicherweise eine Folge dieser besonderen Anordnung der Kohlenstoffatome.

Der Zugang zu **2** als ein hinreichend stabiles, aber immer noch reaktives Carboran öffnet die Tür zu interessanten Folgereaktionen. Die einfache Synthese von **7** zeigt, daß **2** ein attraktives Reagens zur Darstellung vieler neuer Heteroborane mit zehn Gerüstatomen ist. Dabei ist die räumliche Nähe der beiden Metallzentren nur einer von zahlreichen bemerkenswerten Aspekten.

### Experimentelles

**1** [14, 15]: Bis(tributylstannyl)ethin (30.32 g/50.0 mmol) wurde zu 10.44 g (100.0 mmol) Diethylborchlorid bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ohne Lösungsmittel über einen Zeitraum von 30 min gegeben. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch weitere 60 min gerührt, und anschließend wurde Verbindung **1** (5.22 g/Reinheit  $> 80\%$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR)) bei  $10^{-3}$  Torr in eine Kühlfalle ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) kondensiert.  $^1\text{H}$ -NMR (250.1 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 8 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (q, 12 H,  $\text{CH}_2$ );  $^{11}\text{B}$  NMR (80.3 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 72.2$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz;  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 136.2$  (breit, B–C $\equiv$ ), 20.2 (breit,  $\text{CH}_2$ ), 9.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**2**: Eine Lösung von 3.57 g (21.7 mmol) **1** in 5.0 mL „ $\text{Et}_2\text{BH}^+$ “ (5.1 mmol Hydrid) wurde für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit Ethen gesättigt und weitere 2 h gerührt, um alle B–H- in B–Et-Bindungen zu überführen. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand bei reduziertem Druck destilliert. Danach wurde eine  $\text{NaBEt}_3\text{H}$ -Lösung in Hexan (6.022 M/0.50 mL/3.0 mmol) zum Destillat [0.97 g/ $> 50\%$  **2** ( $^{11}\text{B}$ -NMR)] gegeben. Nach 10 min wurden wiederum alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert; das Filtrat wurde erneut destilliert (Sdp.  $79-82^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  Torr). Es wurden 0.41 g (1.93 mmol/17.8%) der Verbindung **2** (Reinheit  $> 95\%$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR)) erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (250.1 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.14$  (s, 4 H, CH), 0.96 (q, 4 H), 0.48 (q, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.67 (t), 1.19 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (80.3 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.6$  (2 B),  $-4.5$  (2 B);  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 120.8$  [breit,  $h_{1/2} = 110$  Hz ( $25^{\circ}\text{C}$ ), CH], 6.4 (breit), 5.0 (breit,  $\text{CH}_2$ ), 12.8, 10.3 ( $\text{CH}_3$ ). EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) 212 (100) [ $M^+$ ], 197 (10) [ $M - \text{Me}$ ] $^+$ , 183 (25) [ $M - \text{Et}$ ] $^+$ , 155 (15) [ $M - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_5$ ] $^+$ .

**7**: Zu einer Lösung von 0.131 g (0.62 mmol) der Verbindung **2** wurden 0.205 g (0.41 mmol)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  gegeben und die Reaktionslösung wurde 1 h lang zum Rückfluß erhitzt; dabei wechselte die Farbe von grün nach dunkelrot. Danach wurden 3 mL Acetonitril zugegeben und die Lösung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Verbindung **7** (dunkelrote Kristalle, Schmp.  $> 160^{\circ}\text{C}$  (Zers.)) kristallisierte in beinahe quantitativer Ausbeute. IR ( $\text{CCl}_4$ -Lösung):  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2064 (s), 2019 (vs), 1999 (vs), 1983 (w), 1968 (m).  $^1\text{H}$ -NMR (250.1 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.98$  (s, 4 H, CH), 0.82 (m, 20 H,  $\text{BEt}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (80.3 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -25.4$  [B(1,4)], 5.6 [B(2,3)];  $^{13}\text{C}$  NMR (62.9 MHz,  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 212.4$  (4 CO), 205.1 (2 CO), 37.1 [breit,  $h_{1/2} = 26$  Hz ( $25^{\circ}\text{C}$ ), CH], 7.4 (breit), 1.0 (breit,  $\text{CH}_2$ ), 9.9, 9.7 ( $\text{CH}_3$ ). EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) 492 (5) [ $M^+$ ], 464 (20) [ $M - \text{CO}$ ] $^+$ , 436 (15) [ $M - 2\text{CO}$ ] $^+$ , 408 (35) [ $M - 3\text{CO}$ ] $^+$ , 380 (40) [ $M - 4\text{CO}$ ] $^+$ , 352 (90) [ $M - 5\text{CO}$ ] $^+$ , 324 (70) [ $M - 6\text{CO}$ ] $^+$ , 268 (100) [ $M - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 3\text{CO}$ ] $^+$ , 212 (100) [ $M - \text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ] $^+$ , 183 (60) [ $M - \text{Fe}_2(\text{CO})_6 - \text{Et}$ ] $^+$ .

Eingegangen am 6. Dezember 1996 [Z 9804]

**Stichworte:** Bor • Carborane • Eisen

- [1] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London 1970; b) R. E. Williams, in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, 1991, Kap. 2.  
[2] a) T. P. Onak, G. T. F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 5226; b) V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 862–865; c) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* 1966, 24, 2675–2680; d) P. Binger, *Angew. Chem.* 1968, 80, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 286; e) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 1977, 132, 213–221; f) H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 1979, 112, 2884–2893; g) R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* 1985, 4, 885–892; h) B. Wrackmeyer, G. Kehr, *J. Organomet. Chem.* 1995, 501, 87–93; i) B. Wrackmeyer, A. Glöckle, *Z. Naturforsch. B* 1996, 51, 859–864; j) M. Herberich, U. Berthold, W. Milius, A. Glöckle, B. Wrackmeyer, *Chem. Commun.* 1996, 1219–1220; k) B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* 1991, 10, 1497–1506; l) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* 1973, 6, 118–123; m) G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* 1978, 161, C36–C40.  
[3] a) T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8355–8356; b) T. P. Fehlner, *ibid.* 1980, 102, 3424–3430; c) W. Siebert, M. E. M. El-Essawi, *Chem. Ber.* 1979, 112, 1480–1481; d) M. G. L. Mirabelli, L. G. Sneddon, *Organometallics* 1986, 5, 1510–1511.  
[4] a) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 1984, 96, 520–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 512; b) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Bläser, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2715–2724; c) B. Stübr, T. Jelinek, E. Drdakova, S. Hermanek, J. Plešek, *Polyhedron* 1988, 7, 1106–1107; d) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 1985, 97, 317–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 326; e) M. P.

- Brown, A. K. Holliday, G. Way, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 148–151; f) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Matschei, *Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1339–1356.  
[5] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2294–2296.  
[6] R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1691–1692.  
[7] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, W. Milius, *Angew. Chem.* 1997, 109, 98–99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 75–77.  
[8] Die Formel „ $\text{Et}_2\text{BH}^+$ “ wird zur Vereinfachung verwendet: Tetraethylboran(6) wird für gewöhnlich als Gemisch mit Triethylboran und geringer Mengen anderer Ethyldiborane(6) erhalten und eingesetzt: R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1961, 644, 1–22.  
[9] R. Köster, G. Seidel, F. Lutz, C. Krüger, G. Kehr, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 1994, 127, 813–820.  
[10] M. Hofmann, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[11] Kristallstrukturanalyse von **7** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ ,  $M = 491.3$ ;  $F(000) = 504$ ; Kristallform und -farbe: rotes Prisma ( $0.35 \times 0.20 \times 0.17 \text{ mm}^3$ ); triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 8.476(2)$ ,  $b = 9.445(2)$ ,  $c = 15.180(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90.84(2)$ ,  $\beta = 98.33(2)$ ,  $\gamma = 114.58(2)^{\circ}$ ;  $V = 1089.7(4) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\mu = 1.362 \text{ mm}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.497 \text{ Mg m}^{-3}$ ; die Daten wurden gesammelt mit einem Siemens-P4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ ; Graphitmonochromator;  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ;  $2.0 < 2\theta < 55^{\circ}$ );  $T = 296 \text{ K}$ . 6642 Reflexe, 4977 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0136$ ), 4150 beobachtete Reflexe [ $F > 2.0\sigma(F)$ ]; Lorentz- und Polarisations-Korrekturen; Absorptionskorrektur (empirisch durch  $\Psi$ -Scans), die min./max. Transmissionsfaktoren sind 0.6614/0.8026; Strukturlösung mit direkten Methoden mit anschließender Fourier-Synthese unter Benutzung des SHELXTL-Plus-Programms und Verfeinerung gegen  $F$  (Nicht-Wasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffpositionen wurden berechnet und verfeinert unter Benutzung des „riding model“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren). Die Verfeinerung (Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate) für 272 Parameter konvergierte bei  $R/wR = 0.0388/0.0268$ . Die max./min. Restelektronendichte betrug  $0.44/-0.38 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100279“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).  
[12] a) A. Zalkin, D. H. Tempelton, T. E. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3988–3990; b) R. P. Micciche, J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Organometallics* 1984, 3, 1396–1402; c) H. A. Boyter, Jr., R. G. Swisher, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3810–3819.  
[13] N. N. Greenwood in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, 1991, Kap. 6.  
[14] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* 1977, 110, 1086–1094.  
[15] H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1593–1595.

## Templatgesteuerte Ringschlußmetathesen: Synthese und Polymerisation ungesättigter Kronenether\*\*

Michael J. Marsella, Heather D. Maynard und Robert H. Grubbs\*

Die Cyclisierung von Dienen durch Ringschlußmetathese (RCM, engl. ring-closing metathesis) gehört mittlerweile zu den etablierten Ringschlußverfahren.<sup>[1]</sup> Die Anwendungsbreite dieser Reaktion konnte kürzlich durch die Entwicklung des Katalysators **1** (Cy = Cyclohexyl), der eine ganze Reihe funktioneller Gruppen toleriert, deutlich erweitert werden.<sup>[2]</sup> Wie andere Ringschlußreaktionen wird auch die RCM zu mittelgroßen Rin-

[\*] Prof. Dr. R. H. Grubbs, Dr. M. J. Marsella, H. D. Maynard Arnold and Mabel Beckmann Laboratories of Chemical Synthesis Division of Chemistry and Chemical Engineering California Institute of Technology Pasadena, CA 91125 (USA) Telefax: Int. + 818/564-9297 E-mail: rhg@cco.caltech.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH) gefördert. MJM dankt den NIH für ein Postdoktorandenstipendium.