

nation eines lokalisierten tert.-Butyläthylen- π -MO (Energie = -9.7 eV^[10]) und des entsprechenden *cis*-Di-tert.-butyläthylen- π -MO (Energie = -8.80 eV^[11]) aufgefaßt wird. Für die Wechselwirkung $H_{\pi\pi}$ zwischen den beiden Basis-MOs gilt:

$$H_{\pi\pi} = \sqrt{\delta E(\delta E + \Delta E)}$$

wobei ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden MOs und δE die Destabilisierung des energiereicherem MO ist. Mit $\Delta E = 0.9$ eV und $\delta E = 1.97$ eV und unter Berücksichtigung, daß nur 72 %^[21] der Wechselwirkung $H_{\pi\pi}$ über die neu geknüpften Bindungen erfolgt, erhalten wir mit $0.72 H_{\pi\pi} = 2c^2 \beta_{\pi\pi}$ ($c = 0.7$, wobei c den $2p_{\pi}$ -AO-Koeffizienten im Basis-MO bezeichnet) für das Resonanzintegral $\beta_{\pi\pi}$ dieser Bindungen -1.7 eV in guter Übereinstimmung mit dem für (1) bestimmten Wert von -1.6 eV. Demnach ist Tri-tert.-butyl-cyclobutadien rechteckig und besitzt wahrscheinlich ähnliche Geometrie wie (1).

Eingegangen am 12. August 1974 [Z 136]

[1] 54. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt und wurde vorgebracht beim 2. Int. Symp. über die Chemie der nichtbenzenoiden aromatischen Verbindungen, Lindau, 23.–27. September 1974. – 53. Mitteilung: A. Schweig, Nachr. Chem. Tech. 22, 370 (1974).

[2] G. Lauer, C. Müller, K. W. Schulte, A. Schweig u. A. Krebs, Angew. Chem. 86, 597 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 544 (1974).

[3] M. Beez, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973); R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt u. G. Seybold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).

[4] A. Almenningen, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 12, 1221 (1958); A. Langseth u. B. D. Stoicheff, Can. J. Phys. 34, 350 (1956).

[5] H. Irngartinger u. H. Rodewald, Angew. Chem. 86, 783 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 740 (1974).

[6] G. Maier u. A. Alzereca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1015 (1973).

[7] K. W. Schulte u. A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974).

[8] Nach vorläufiger Abschätzung der Koopmans-Defekte für rechteckiges ($1.600 \text{ \AA}/1.344 \text{ \AA}$) und quadratisches (1.425 \AA) unsubstituiertes Cyclobutadien ist Koopmans-Theorem im ersten Fall ausreichend und im zweiten Fall weniger gut erfüllt. Als Folge davon wird sich die im Text angegebene Differenz der $D(\pi_2)$ -Ionenenergien (0.7 eV) von rechteckigem und quadratischem (2) etwas verringern.

[9] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstic, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).

[10] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972).

[11] Für *trans*-1,2-Di-tert.-butyläthylen = 8.85 eV [W. Schäfer u. A. Schweig, unveröffentlicht]. Nach P. Mascret, D. Grosjean, G. Mowier u. J. Dubois [J. Electron Spectr. 2, 225 (1973)] beträgt der Unterschied der adiabatischen Ionisierungspotentiale von *cis*- und *trans*-Di-tert.-butyläthylen 0.05 eV. Für das vertikale IP des *cis*-Isomers nehmen wir deshalb 8.80 eV an.

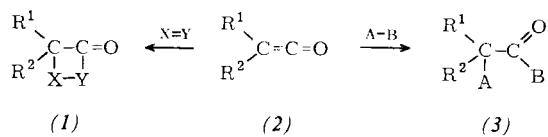
Additionen an die C=O-Gruppe von Ketenen: β -substituierte α -Trimethylsiloxy-acrylnitrile^[**]

Von Ulrich Hertenstein und Siegfried Hünig^[*]

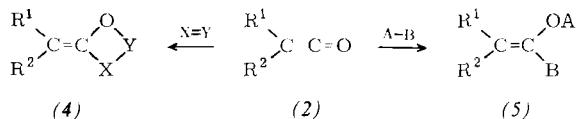
Die zahlreichen Additionen an das Doppelbindungssystem der Ketene (2) führen fast ausnahmslos zur Aufhebung der C=C-Bindung unter Bildung von Acylderivaten (3) oder von viergliedrigen (1) oder sechsgliedrigen Cycloaddukten mit einer Carbonylfunktion^[1]. Auch A—B = $R_3^1Si—NR^2R^3$ wird unter Bildung einer Si—C-Bindung an (2) addiert^[2].

[*] U. Hertenstein und Prof. Dr. S. Hünig
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.



Dagegen gibt es nur wenige Additionen an die C=O-Funktion der Ketene, bei denen diese unter Erhaltung der C=C-Bindung zu (4) oder (5) reagiert^[3]. Bekannt ist die Dimerisation der Aldoketene zu (4) (X=Y ist die CO-Funktion des Ke-



tens)^[1]. Addukte vom Typ (5) entstehen bei der thermischen Addition von Oxiranen (=A—B) zu Ketenacetalen; diese Reaktion wurde allerdings nur beim Diphenylketen getestet^[4]. Auf der Suche nach einer möglichst allgemeinen Reaktion (2) \rightarrow (5) fanden wir, daß sich Trimethylsilylcyanid^[5] (6) glatt an die C=O-Bindung von Ketenen zu β -substituierten α -Trimethylsiloxy-acrylnitrilen (7) addiert. (6) folgt also nicht dem Schema (2) \rightarrow (3) wie Trialkylsilylamine, sondern verhält sich wie bei der Addition an Aldehyde und Ketone^[6–8] sowie an einige spezielle Carbonsäurechloride^[6, 9].

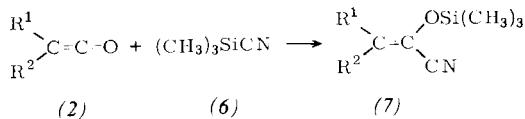


Tabelle 1. Über intermediäre Ketene dargestellte 2-Trimethylsiloxy-acrylnitrile (7).

R ¹	R ²	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
(7a)	H	96	58–59/40
(7b)	CH ₃	71	76/40
(7c)	CH ₃	85	71–73/16
(7d)	H	95	140–142/0.005
(7e)	—(CH ₂) ₅ —	82	122–125/15
(7f)	C ₆ H ₅	90	76/0.005
(7g)	OCH ₃	75	96–97/20
(7h)	H ₃ C	60	71–75/18
(7i)	Cl	60	78/20
(7j)	F ₃ C	90	62/38

Die Addukte (7) entstehen sowohl aus freien als auch aus in situ gebildeten Ketenen. Als besonders vielseitig erweist sich die intermediäre Erzeugung von Ketenen aus Carbonsäurechloriden mit tertiären Aminen in Gegenwart von (6). Die Addukte (7) entstehen offenbar sehr rasch, da viele Ketene unter diesen Bedingungen schnell dimerisieren^[1]. Selbst Dichlorketen, das in Gegenwart von Ammoniumsalzen so schnell polymerisiert, daß es nur von hochreaktiven Enen abgefangen werden kann^[10], liefert noch gute Ausbeuten. Die Bedeutung der Ketenzwischenstufe beleuchtet der Befund, daß aus Cyclopropancarbonsäurechlorid, welches mit tertiären Aminen kein Keten ergibt^[11], auch kein Addukt (7) entsteht.

Tabelle 1 läßt die Vielseitigkeit der Reaktion erkennen, die praktisch nur von der Existenz intermediärer Ketene begrenzt wird. Die farblosen Verbindungen (7) sind bis ca. 120°C unzersetzt destillierbar. Die Valenzschwingung der Nitrylgruppe erscheint weitgehend unabhängig von R¹ und R² bei 2220 bis 2210 cm⁻¹, die der C=C-Bindung bei 1645–1620 cm⁻¹.

Bei ungleicher β -Substitution treten laut NMR-Spektrum Gemische auf. (7f) ist überraschenderweise einheitlich; vermutlich steht die Phenyl- auf der Seite der Nitrilgruppe.

Wir prüfen zur Zeit, ob sich die Reaktivität der Addukte (7) stärker an die der Enolsilyläther oder an die der Acrylnitrile anlehnt. Neben den bei anderen α -substituierten Acrylnitrilen^[12] bekannten Reaktionen mit Cycloaddenden und Nucleophilen ist ein gezielter Angriff an der Trimethylsiloxygruppe und an der Nitrilgruppe von Interesse.

2-Trimethylsiloxy-acrylnitrile (7) aus Carbonsäurechloriden

In einer sorgfältig getrockneten Apparatur werden unter N_2 0.10 mol Säurechlorid in 20 ml wasserfreiem Äther bei 0°C in 1.5 h zu einer Mischung von 0.11 mol (6), 0.30 mol Triäthylamin und 60 ml Äther getropft. Danach wird 1 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 50°C gerührt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abgesaugt und gründlich mit Äther nachgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert.

2-Trimethylsiloxy-acrylnitrile (7) aus freien Ketenen

In (6) (z. B. 10–40 g) wird Hexafluordimethylketen^[13] oder pyrolytisch erzeugtes Keten bei Raumtemperatur eingeleitet, bis die IR-Bande von (6) bei 2190 cm^{-1} weitgehend verschwunden ist. Die Rohprodukte werden destillativ gereinigt.

Eingegangen am 2. Dezember 1974 [Z 145]

[1] Vgl. die vorzügliche Übersicht bei D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1968, Bd. 7/4, S. 55.

[2] V. D. Shchudryakov et al., Zh. Obshch. Khim. 37, 2141 (1967).

[3] Spezialfälle (vgl. [1]), z. B. $(F_3C)_2C=C=O+(C_2H_5)_3SiH$ oder $(C_6H_5)_2C=C=O+(C_6H_5)_2CN_2$, können außer Betracht bleiben.

[4] K. Gulbins u. K. Hamann, Chem. Ber. 94, 3287 (1961).

[5] Darstellung von $(CH_3)_2SiCN$: W. Sundermeyer, Z. Anorg. Alig. Chem. 313, 290 (1961), und dort zit. Lit.

[6] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Chem. Ber. 106, 587 (1973).

[7] H. Neef u. R. Müller, J. Prakt. Chem. 315, 367 (1973).

[8] D. A. Evans u. L. K. Truesdale, Tetrahedron Lett. 1973, 4929.

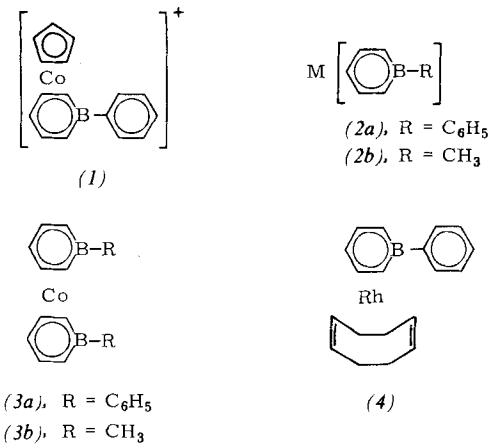
[9] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 1449.

[10] L. Ghosez, R. Montaigne u. P. Mollet, Tetrahedron Lett. 1966, 135.

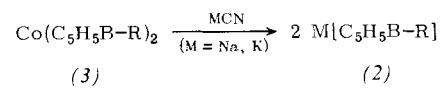
[11] H. W. Walkovsky, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4962 (1952); J. L. E. Erickson, F. E. Collins u. B. L. Owen, J. Org. Chem. 31, 480 (1966).

[12] P. S. Wharton u. B. T. Aw, J. Org. Chem. 31, 3787 (1966); E. J. Corey u. N. M. Weinsteuer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5675 (1969); A. W. Ashton, Tetrahedron 30, 559 (1974); G. Ege u. Ph. Arnold, Angew. Chem. 86, 237 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 206 (1974); A. R. Martin, J. Org. Chem. 39, 1808 (1974).

[13] Wir danken Dr. D. C. England, Du Pont de Nemours & Co., Central Research Department, für dieses Keten.



Die Bis(borinato)kobalt-Komplexe (3), die wie das Kation (1) aus $Co(C_5H_5)_2$ durch Ringerweiterung mit Organylbordihalogeniden zugänglich sind^[2b], neigen aufgrund ungewöhnlicher Elektronenkonfiguration zu Reaktionen, bei denen die destabilisierten Metall-Ligand-Bindungen gelöst werden. Daraus haben wir bisher bei Ligandenübertragungs- und Ligandenverdrängungsreaktionen Gebrauch gemacht^[4]. Viel weiterführende Synthesemöglichkeiten eröffnen sich nun durch Freisetzung von Alkalimetallborinaten aus den Komplexen (3). Die Verbindungen (3) werden beim Erhitzen mit KCN oder $NaCN$ in Acetonitril^[5] quantitativ abgebaut unter Bildung der entsprechenden Alkalimetallborinate (2), die nach Abfiltrieren der schwerlöslichen Cyanide^[6] unmittelbar in Lösung weiter umsetzbar oder durch Abziehen des Solvens als pulvriges Rohprodukte erhältlich sind.



Im Falle des Kalium(1-phenylborinats) (2a), $M = K$, bekamen wir so ohne weitere Reinigung in $[D_8]$ -THF 1H -NMR-Spektren, die mit den bekannten Daten des Lithiumsalzes^[3] praktisch übereinstimmten; Nebenprodukte waren nicht erkennbar. Damit sind Lösungen von Alkalimetallborinaten (2) jetzt in nur zwei Stufen aus $Co(C_5H_5)_2$ oder in drei Stufen aus Cyclopentadien zugänglich geworden.

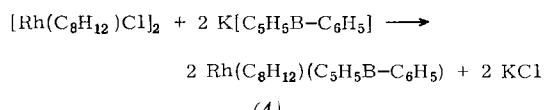


Tabelle 1. Daten von (1-Phenylborinato)-(1,5-cyclooctadien)rhodium (4).

MS (50 eV): m/e (I_{rel} [%]) 364 (100; M^+), 334 (9; $M^+ - C_2H_6 = Rh(C_6H_5)L^+$ mit $L = C_5H_5B-C_6H_5$), 284 (9; $M^+ - C_4H_6 - C_2H_2$), 256 (35; RhL^+), 254 (30; $RhL^+ - H_2$), 230 (8; $RhL^+ - C_2H_2$), 228 (11; $RhL^+ - C_2H_2 - H_2$), 182 (9; $RhC_6H_5^+$), 180 (11; $RhC_6H_5^+$), 168 (11; $RhC_5H_5^+$); $m^* = 306.5$ (364–334).

^{11}B -NMR (δ [ppm]; gemessen gegen externes $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ in $[D_8]$ -Benzol (100 MHz, Raumtemperatur)):

C_6H_5 2.3 m (2H), 2.8 m (3H)
 C_5H_5B : H^3, H^5 3.68 dd (2H)
 H^2, H^6 4.04 d (2H)
 H^4 5.02 t (1H) } $J_{23} = 9.0$ Hz
 C_8H_{12} 6.09 m (4H), 8.05 m (8H) } $J_{34} = 6.0$ Hz

[a] In $[D_8]$ -Benzol sind H^2 und H^6 mit H^3 und H^5 zufällig isochron und erscheinen als Dublett, während H^4 als Quintett beobachtet wird.

Ein neuer Weg zu Alkalimetallborinaten und zu komplexen Derivaten des Borabenzols^[1]

Von Gerhard E. Herberich und Hans Jürgen Becker^[*]

Die Geschichte der Borabenzol-Derivate beginnt mit der Entdeckung des Cyclopentadienyl(1-phenylborinato)kobalt-Kations (1)^[2] und der unabhängigen Synthese einer Lösung von Lithium(1-phenylborinat) (2a), $M = Li$, in Tetrahydrofuran^[3].

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

Dr. H. J. Becker
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21