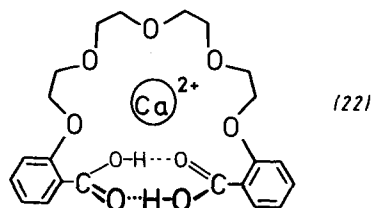


Mit den erstmals synthetisierten unsymmetrischen offenkettigen Liganden (20) und (21) werden gleichfalls kristalline Alkalimetallion-Komplexe erhalten (Tabelle 2)^[6].



Die Dicarbonsäure (11) unterscheidet sich durch mehrere Eigenschaften von den Neutralliganden: Trotz der vergleichsweise hohen Acidität ($pK_1 \approx 3.8$, $pK_2 \approx 4.75$; zum Vergleich Benzoesäure: $pK = 4.4$; 2-Methoxybenzoesäure: $pK = 4.1$) werden die Carboxylprotonen in den kristallinen KSCN- und $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplexen (Tabelle 2) auch nach IR-spektroskopischen Befunden nicht abgespalten, was wir mit einer anziehenden intramolekularen Endgruppenwechselwirkung der Art (22) deuten. In dieser Hinsicht ist (11) ein Modell für biotische nichtcyclische, carboxylische Ionophore^[8]. Im Unterschied zu (11) komplexiert der Diester (10) zwar $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, jedoch nicht KSCN und RbI.

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 689]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62107-72-6 / (1), KSCN-Komplex: 62126-43-6 /
(1), RbI-Komplex: 62126-44-7 / (2): 62107-73-7 /
(2), KSCN-Komplex: 62126-40-3 / (2), RbI-Komplex: 62126-41-4 /
(4): 62107-74-8 / (4), KSCN-Komplex: 62126-38-9 / (5): 62107-75-9 /
(6): 62107-76-0 / (6), KSCN-Komplex: 62126-36-7 / (7): 62107-77-1 /
(7), KSCN-Komplex: 62126-34-5 / (8): 62107-78-2 /
(8), KSCN-Komplex: 62126-32-3 / (9): 62107-79-3 / (10): 62107-80-6 /
(10), $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex: 62126-63-0 / (11): 62107-81-7 /
(11), KSCN-Komplex: 62154-32-9 /
(11), $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex: 62154-34-1 / (12): 62107-82-8 /
(13): 20768-77-8 / (14): 62107-83-9 / (14), KSCN-Komplex: 62154-22-7 /
(14), RbI-Komplex: 62126-61-8 / (15): 622-87-7 / (17): 62107-84-0 /
(18): 62107-85-1 / (19): 62107-86-2 / (20): 62107-87-3 /
(20), KSCN-Komplex: 62126-60-7 / (21): 62107-88-4 /
(21), NaSCN-Komplex: 62154-24-9 / KSCN: 333-20-0 / RbI: 1190-29-6 /
NaSCN: 540-72-7.

- [1] Ligandstruktur und Komplexierung, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. E. Weber, U. Heimann und W. Raßhofer für einzelne experimentelle Beiträge. – 11. Mitteilung: W. Raßhofer, F. Vögtle, Justus Liebig's Ann. Chem. 1977, im Druck.
[2] E. Weber, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1975, 2415.
[3] W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in B. Püllman: Proceedings of the 9. Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry. D. Reidel, Dordrecht 1977.
[4] a) B. Tümmeler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), im Druck; b) Übersicht: B. C. Pressmann, Annu. Rev. Biochem. 45, 501 (1976); c) M. Güggi, M. Oehme, E. Pretsch, W. Simon, Helv. Chim. Acta 59, 2417 (1976); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.
[5] Wir danken Dozent Dr. W. Saenger, Max-Planck-Institut Göttingen, für diese Untersuchungen und für die Mitteilung der Ergebnisse.
[6] Eine Röntgenstrukturanalyse ist im Gange [5].

[7] $\lg K_S$ beträgt für den 1:1 (1:2)-Natriumkomplex mit (3) $3.22 (2.49) \pm 0.01$, für den Kaliumkomplex $3.51 (2.14) \pm 0.02$. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexierung (Dekomplexierung) werden Werte der Größenordnung $10^9 (10^4)$ gemessen.
[8] Zur Sonderstellung der carboxylhaltigen Ionophore vgl. [4b].

Isolierung isomerer Iodohydroborate des Typs $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{I}_n]^{2-}$

Von Klaus-Georg Bührens und Wilhelm Preetz^[*]

Für die kürzlich von uns durch Hochspannungselektrophorese isolierten Halogenohydroborat-Ionen $\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{X}_n^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 1-10$)^[1] ist eine mit steigenden Werten von n (bis 5) stark zunehmende Anzahl geometrischer Isomere denkbar^[2]. Die Frage ist, ob sich bei der elektrophilen Substitution alle Isomere in den Mengenverhältnissen der statistischen Erwartung oder aber bestimmte davon bevorzugt bilden, wie nach LCAO/MO-Rechnungen erwartet wird^[3].

Die elektrophoretische Trennung ergibt bei längerer Dauer (3 h) im Falle der niederen Iodohydroborate aufgespaltene Zonen (Abb. 1a). In geringerem Maße beobachtet man auch bei den bromierten Spezies Nebenzonen, die jedoch nicht isolierbar sind. Bei den chlorierten Spezies fehlen die Aufspaltungen völlig.

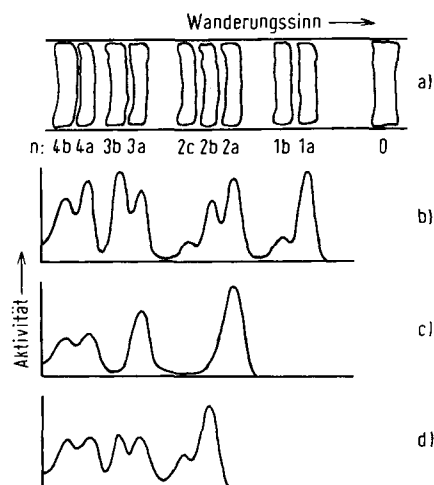


Abb. 1. a) Pherogramm, b) Aktivitätsverteilungskurve der mit ^{131}I markierten Verbindungen $\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{I}_n^{2-}$ ($n = 1-4$); c) Folgeprodukte von 2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}_2^{2-}$ (1b) mit $^{131}\text{I}_2$; d) Folgeprodukte von 1- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}_2^{2-}$ (1a) mit $^{131}\text{I}_2$.

Die Analyse der aus den getrennten Unterzonen isolierten Substanzen zeigt, daß es sich um isomere Iodohydroborate handelt. Das Reaktionsschema für die Bildung der elektrophoretisch nachgewiesenen Spezies konnte aufgeklärt werden, die isolierten Verbindungen mit ihren charakteristischen IR-Frequenzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

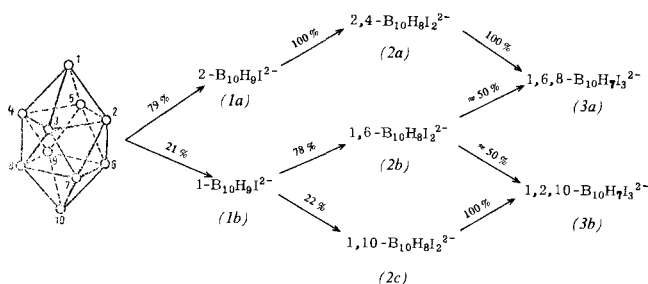
Die Isomerentrennung gelingt aufgrund der unterschiedlichen Molekülgestalt, da die Ionenbeweglichkeit von der Ionenform abhängt^[4]. Kugelförmige Ionen haben einen geringeren Reibungswiderstand, wandern also im elektrischen Feld schneller als gleich schwere stabförmige Teilchen. In (1b) ist die Molekülachse im Vergleich zu $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ um ca. 20% verlängert. (1a) ist dagegen kompakter und wandert deshalb etwas schneller. Die Zuordnung ist gesichert, weil dieses Isomerenpaar auf einem unabhängigen Weg zugänglich ist^[5]. Mit

[*] Prof. Dr. W. Preetz, Dr. K.-G. Bührens
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen [cm^{-1}] der isomeren Iodohydroborate.

2-[(CH ₃) ₄ N] ₂ B ₁₀ H ₉ I	(1a)	2510 st, 2480 sst, 2475 Sch, 1070 ss, 1005 s, 815 m, 785 m, 770 m, 720 m
1-[(CH ₃) ₄ N] ₂ B ₁₀ H ₉ I	(1b)	2485 st, 1100 s, 1010 m, 870 s, 840 m, 810 m, 735 m
2,4-[(CH ₃) ₄ N] ₂ B ₁₀ H ₈ I ₂	(2a)	2510 Sch, 2495 st, 1100 st, 1070 m, 1005 s, 830 s, 780 st, 760 Sch
1,6-[(CH ₃) ₄ N] ₂ B ₁₀ H ₈ I ₂	(2b)	2510 Sch, 2490 st, 2470 Sch, 1120 Sch, 1100 st, 1020 s, 1000 s, 875 m, 790 st, 770 Sch, 720 m
1,6,8-[(CH ₃) ₄ N] ₂ B ₁₀ H ₇ I ₃	(3a)	2510 Sch, 2495 st, 1170 s, 1100 st, 870 s, 785 st, 770 st
1,2,10-[(CH ₃) ₄ N] ₂ B ₁₀ H ₇ I ₃	(3b)	2545 Sch, 2530 st, 1130 m, br, 1120 Sch, 1020 Sch, 860 m, 800 m

zunehmendem Iodierungsgrad wird der Einfluß der Substituenten auf die Molekülgeometrie zwar geringer, die experimentellen Trenneffekte lassen sich aber ebenfalls aus der Ionen-gestalt erklären.



Der Reaktionsablauf für die ersten Stufen der Substitution ergibt sich aus der Untersuchung der Einzelschritte der Reaktionsketten unter Verwendung von radioaktivem Iod (Abb. 1). Da aus (1a) eine einheitliche Verbindung (2a) entsteht, deren Folgeprodukt (3a) sich auch aus (1b) über (2b) bildet, müssen sich die beiden I-Atome bei (2a) in 2,4-Position befinden. Für die beiden aus (1b) hervorgehenden Isomere (2b) und (2c) resultiert die Zuordnung aus der Molekülgestalt. Nur (2b) liefert zwei Folgeprodukte, von denen (3a) auch aus (2a) und (3b) auch aus (2c) gebildet wird. Die weitere Iodierung führt zu komplizierten Verhältnissen, denn von den insgesamt zwanzig für B₁₀H₆I₄²⁻ möglichen Isomeren lassen sich aus (3a) und (3b) sechs ableiten. Tatsächlich findet man nur zwei Zonen, die eventuell Gemische repräsentieren.

Der erste Angriff des I₂ am B₁₀H₉I₂⁻ erfolgt nahezu statisch, d.h. entsprechend dem Verhältnis von äquatorialen und axialen Positionen (4:1). Die Bildung von (1b) ist mit 21 % nur geringfügig begünstigt. Die weitere Substitution verläuft unter dem dirigierenden Einfluß der bereits gebundenen Iodatome so, daß möglichst keine Nachbarpositionen besetzt werden. Auch bei intramolekularen Umlagerungsreaktionen von B₁₀H₈[N(CH₃)₃]₂ war beobachtet worden, daß Isomere mit vicinalen Substituenten weniger stabil sind^[6].

Eingegangen am 1. März 1977 [Z 686]

CAS-Registry-Nummern:

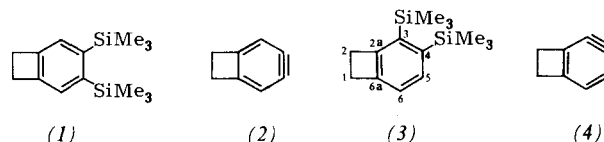
(1a): 62228-02-8 / (1b): 61491-42-7 / (2a): 62228-04-0 / (2b): 62228-07-3 / (2c): 62228-06-2 / (3a): 62228-05-1 / (3b): 62228-03-9.

- [1] K.-G. Bührens, W. Preetz, Angew. Chem. 89, 195 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 173 (1977).
- [2] T.E. Haas, Inorg. Chem. 3, 1053 (1964); W.N. Lipscomb: Boron Hydrides. Benjamin, New York 1963.
- [3] W.N. Lipscomb, R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 37, 520 (1962).
- [4] J. T. Edward, D. Waldron-Edward, J. Chromatogr. 20, 563 (1965).
- [5] A. P. Schmitt, R. L. Middaugh, Inorg. Chem. 13, 163 (1974).
- [6] W. R. Hertler, W. H. Knoth, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 86, 5434 (1964).

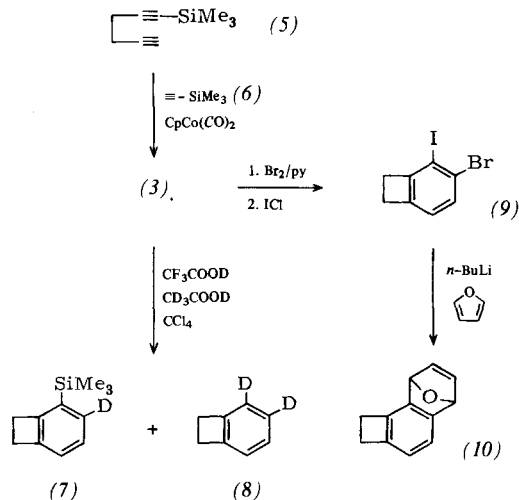
3,4-Bis(trimethylsilyl)benzocyclobuten – Synthese durch Cocyclotrimerisierung von Acetylenen und Umwandlung in 1,2-Dihydrocyclobuta[c]benz-in^[**]

Von Russell L. Hillard III und K. Peter C. Vollhardt^[*]

Wir berichteten kürzlich über die Synthese von 4,5-Bis(trimethylsilyl)benzocyclobuten (1), einem vielseitigen Zwischenprodukt auf dem Weg zu substituierten Benzocyclobutenen^[1] und zu gespannten Ringsystemen, die sich vom 1,2-Dihydrocyclobuta[d]benz-in (2) ableiten^[2]. Uns gelang jetzt die Synthese des isomeren 3,4-Bis(trimethylsilyl)benzocyclobutens (3) und seine Umwandlung in 1,2-Dihydrocyclobuta[c]benz-in (4).



Tropft man eine Lösung von 5 mmol 1-Trimethylsilyl-1,5-hexadiin (5)^[3], 15 mmol Trimethylsilylacetylen (6)^[4] und 5 mol-% Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt [CpCo(CO)₂] in 10 ml *n*-Octan im Verlauf von fünf Tagen zu 20 ml siedendem *n*-Octan unter Stickstoff und chromatographiert die Lösung anschließend mit Pentan an Kieselgel, so erhält man mit 22 % Ausbeute ausschließlich das Isomer (3) als farbloses Öl^[5] [MS: *m/e* = 248.1409 (ber. 248.1416), M⁺; ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.60 (d, J = 8 Hz, 1H), 3.11 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.87 (m, 4H), 9.67 (s, 18H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 153.5 ppm (C-2a), 146.0 (C-6a), 134.1 (C-5), 122.1 (C-6), 34.1 (C-1 oder C-2), 28.7 (C-1 oder C-2), 2.6 (Si(CH₃)₃); UV (95% Ethanol): λ_{max} = 276 (lg ε = 3.52), 285 Sch (3.46)].



Behandelt man (3) mit Trifluoressigsäure, so entsteht Benzocyclobuten^[1]. Die Deuteriodesilylierung von (3) mit CF₃COOD/CD₃COOD/CCl₄ (ca. 1:1:5 g/g) ergibt mit einer Kinetik pseudoerster Ordnung die Verbindungen (7) und (8). Die kinetischen Messungen zeigen, daß die 4stündige

[*] R. L. Hillard III, Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)
und Materials and Molecular Research Division,
Lawrence Berkeley Laboratory

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society), von der National Science Foundation, vom National Institute of Health und von der American Cancer Society (Special Grant No. 795).