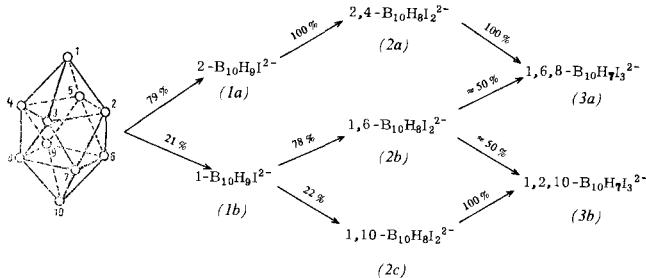


Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen [cm^{-1}] der isomeren Iodohydroborate.

2-[$(\text{CH}_3)_4\text{N}$] 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-[$(\text{CH}_3)_4\text{N}$] ₂ B ₁₀ H ₉ I	(1b) 2485 st, 1100 s, 1010 m, 870 s, 840 m, 810 m, 735 m
2,4-[$(\text{CH}_3)_4\text{N}$] 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-[$(\text{CH}_3)_4\text{N}$] 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-[$(\text{CH}_3)_4\text{N}$] 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-[$(\text{CH}_3)_4\text{N}$] 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 Reaktionssketten 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 B₁₀H₁₀²⁻ erfolgt nahezu statistisch, 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:

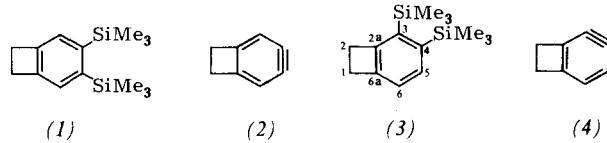
(1a): 62228-02-8 / (1b): 61491-42-7 / (2a): 62228-04-0 / (2b): 62228-07-3 / (2c): 62228-06-2 / (3a): 62228-05-1 / (3b): 62228-03-9.

- [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. Hertel, W. H. Knoth, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 86, 5434 (1964).

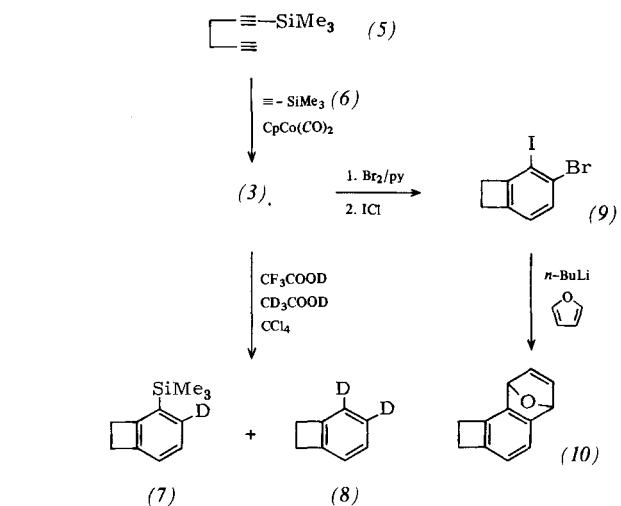
3,4-Bis(trimethylsilyl)benzocyclobuten – Synthese durch Cocyclotrimerisierung von Acetylenen und Umwandlung in 1,2-Dihydrocyclobuta[c]benz-in^[**]

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-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, 1 H), 3.11 (d, J = 8 Hz, 1 H), 6.87 (m, 4 H), 9.67 (s, 18 H); 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 4ständige

[*] R. L. Hillard III, Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)
and 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).

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe in (3) 500mal schneller hydrolysiert wird als die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe an C-3. Ursache dafür dürfte das Zusammenspiel sterischer und elektronischer Einflüsse des *ortho*-ständigen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Substituenten (ca. 40fache Beschleunigung^[1]) mit der vom viergliedrigen Ring erzeugten Spannung (ca. 10fache Verlangsamung an C-3^[6]) sein.

Der große Reaktivitätsunterschied läßt sich synthetisch nutzen: Bromierung von (3) mit Brom/Pyridin (Molverhältnis 2:1) führt quantitativ zum 4-Brom-3-(trimethylsilyl)benzocyclobuten^[5], dessen Umsetzung mit Iod-monochlorid die Verbindung (9) ergibt. Mit *n*-Butyllithium erzeugt man daraus 1,2-Dihydrocyclobuta[*c*]benz-in (4), das mit Furan abgefangen werden kann. Das farblose Addukt (10)^[5] ($\text{Fp}=80$ bis 81°C) entsteht so mit 59 % Ausbeute. Dimere von (4) haben wir bisher nicht gefunden.

Eingegangen am 1. Februar 1977 [Z 690]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 62107-89-5 / (4): 62107-90-8 / (5): 1578-34-3 / (6): 1066-54-2 /
(9): 62107-91-9 / (10): 62107-92-0 / Furan: 110-00-9.

- [1] W. G. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 5600 (1975); R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, im Druck.
- [2] R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 98, 3579 (1976); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 88, 63 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 53 (1976).
- [3] Mit 29 % Ausbeute dargestellt aus 1,5-Hexadiinylmagnesium-bromid und Trimethylsilyl-chlorid; $K_p=38$ bis 42°C/0.5 Torr.
- [4] L. Brandsma: Preparative Acetylene Chemistry. Elsevier, New York 1971.
- [5] Die Strukturen aller neuen Verbindungen entsprechen ihren analytischen und/oder spektroskopischen Daten.
- [6] A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. B 1969, 12; C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, ibid. B 1969, 15.

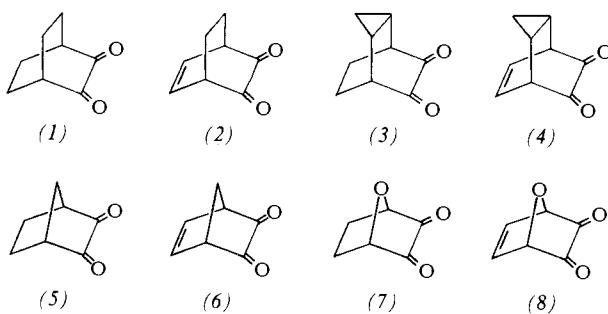
Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen von α -Dicarbonylsystemen und π - oder Walsh-Orbitalen^[**]

Von Rolf Gleiter, Richard Bartetzko, Peter Hofmann und Hans-Dieter Scharf^[*]

Die Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Orbitalen n_1 und n_2 in 1,2-Dicarbonylsystemen wird durch den „Through-bond“-Mechanismus erklärt^[1]. Anhand der Photoelektronen(PE)-Spektren von Glyoxal, Biacetyl und Campherchinon konnte gezeigt werden^[2], daß der Energieunterschied $\Delta(n)=|\epsilon(n_+)-\epsilon(n_-)|$ zwischen den Linearkombinationen $n_+=(n_1+n_2)/\sqrt{2}$ und $n_-=(n_1-n_2)/\sqrt{2}$ nahezu unabhängig ist von Alkylsubstituenten sowie vom Diederwinkel zwischen den Carbonylgruppen; man findet für $\Delta(n)$ Werte zwischen 1.6 und 2.0 eV.

Überraschend ist nun, daß sich die Energiedifferenz $\Delta(n)$ sehr stark durch Doppelbindungen oder Dreiringe beeinflussen läßt, die durch zwei σ -Bindungen vom C_2O_2 -Teil getrennt sind. Anhand der PE-Spektren der bicyclischen α -Diketone (1)–(8)^[3] soll dies gezeigt werden.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Ing. R. Bartetzko
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt
Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Prof. Dr. H.-D. Scharf
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



In Tabelle 1 sind die gemessenen ersten PE-Banden der Verbindungen (1)–(8) angegeben. Gemeinsam ist ein nahezu

Tabelle 1. Vergleich der gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale ($I_{\text{V},\text{J}}$) und der Orbitalenergien (ϵ_i) von (1)–(8); alle Werte in eV.

Verb.	Banden	$I_{\text{V},\text{J}}$	Δn	Zuordnung	MINDO/3	Δn
(1)	1	9.0	1.5	$a_1(n_+)$	– 9.12 (a ₁)	1.3
	2	10.5		$b_1(n_-)$	– 10.40 (b ₁)	
	3	11.2		$a_2(\sigma)$	– 10.84 (a ₂)	
(2)	1	8.9	1.9	$a'(n_+)$	– 8.82 (a')	1.6
	2	10.5		$a'(\pi)$	– 10.12 (a')	
	3	10.8		$a''(n_-)$	– 10.48 (a'')	
	4	11.55		$a''(\sigma)$	– 11.00 (a'')	
(3)	1	8.9	2.6	$a'(n_+)$	– 8.82 (a')	2.93
	2	10.3		$a''(\text{Walsh})$	– 10.06 (a'')	
	3	10.7		$a'(\text{Walsh})$	– 10.22 (a')	
	4	11.5		$a''(n_-)$	– 11.75 (a'')	
(4)	1	8.7	3.1	$a'(n_+)$	– 8.69 (a')	3.07
	2	10.3		$a'(\pi)$	– 9.82 (a')	
	3	10.5		$a''(\text{Walsh})$	– 10.12 (a'')	
	4	10.9		$a'(\text{Walsh})$	– 10.68 (a')	
	5	11.8		$a''(n_-)$	– 11.76 (a'')	
(5)	1	9.0	1.5	$a'(n_+)$	– 8.99 (a')	1.5
	2	10.5		$a''(n_-)$	– 10.55 (a'')	
	3	11.2		$a''(\sigma)$	– 11.29 (a'')	
(6)	1	8.7	2.4	$a'(n_+)$	– 8.67 (a')	2.1
	2	10.6		$a'(\pi)$	– 10.28 (a')	
	3	11.1		$a''(n_-)$	– 10.78 (a'')	
	4	12.1		$a''(\sigma)$	– 11.52 (a'')	
(7)	1	9.2	2.3	$a'(n_+)$	– 9.57 (a')	1.1
	2	11.5		$a''(n_-)$	– 10.73 (a'')	
	3	11.7		$a'(2p)$	– 11.29 (a')	
(8)	1	8.9	2.8	$a'(n_+)$	– 8.69 (a')	2.2
	2	10.8		$a'(\pi)$	– 10.65 (a')	
	3	11.7		$a''(n_-)$	– 10.95 (a'')	
	4	12.0		$a'(2p)$	– 11.57 (a')	

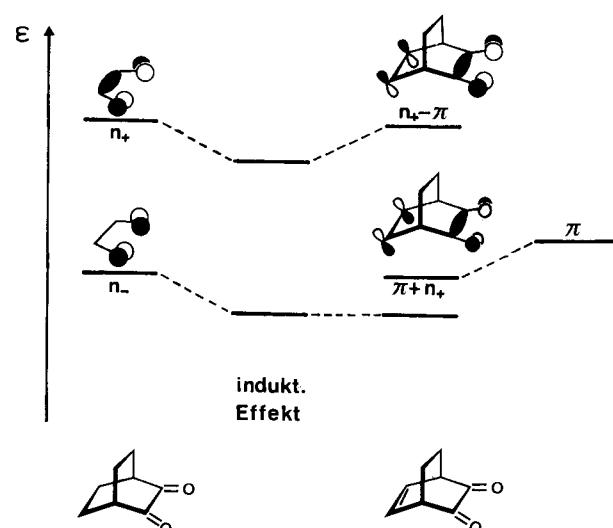


Abb. 1. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm für die Orbitale n_+ und n_- der C_2O_2 -Gruppe und für das π -Orbital in (2).