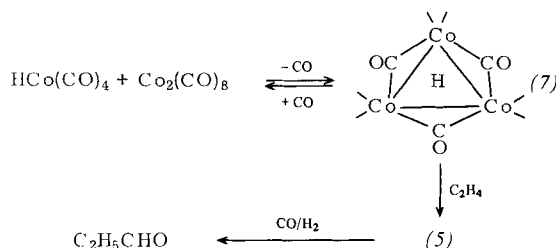


wicklung – mit Ethylen zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ (5); mit terminalen Alkinen und Alkenen setzt sich (7) ebenfalls zu Alkylidin-Komplexen um^[10]. (7) kann auch aus $\text{HCo}(\text{CO})_4/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Lösungen erhalten werden^[5]. Diese Befunde machen den in Schema 2 formulierten mehrstufigen Mechanismus für die Hydroformylierung von Alkenen plausibel.



Schema 2. Möglicher Mechanismus der Hydroformylierung von Ethylen (Oxo-Synthese).

Die Reaktion des Pentylidin-Clusters (6)^[12] mit Synthesegas ergibt neben 5% *n*-Pentan 76% sauerstoffhaltige C_6 -Produkte, wobei das Verhältnis normal : verzweigt 3.4 beträgt; ein ähnlicher Wert wurde auch bei der Hydroformylierung von 1-Penten mit Carbonylcobalt-Verbindungen gefunden^[11].

Diese Ergebnisse lassen mehrere Deutungen zu: 1) Alkene und die entsprechenden Alkylidin-Komplexe ergeben unter den Bedingungen der Oxo-Synthese die gleiche reaktive Zwischenstufe. 2) Die Hydroformylierung von Alkylidin-Komplexen verläuft über Alkene. 3) Alkylidin-Komplexe treten als Intermediate bei der Oxo-Synthese auf. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine der Hypothesen zu verifizieren.

Experimentelles

Alle Versuche wurden bei hohen Temperaturen und Drücken in einem 50 mL-Stahlautoklaven durchgeführt, der mit einem Druckventil zur Entnahme flüssiger Proben versehen war; er wurde mit 15 mL einer Lösung von 3 mmol des Alkylidin-Komplexes und 1.5 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in *p*-Xylol (bei (6) in Toluol) gefüllt, und Synthesegas wurde aufgepreßt. Das Verschwinden der Alkylidin-Komplexe wurde dünnschichtchromatographisch (Silicagel, *n*-Hexan) verfolgt. Die Carbonylverbindungen wurden IR-spektroskopisch, die organischen Substanzen massenspektroskopisch (GC-MS-Kopplung) identifiziert. Die Ausbeuten der organischen Verbindungen wurden durch GC-Vergleich mit Standardlösungen bestimmt. (2)–(4) wurden wie in [7] beschrieben hergestellt und gereinigt. (6) wurde gleichfalls nach Vorschrift^[12] synthetisiert; zur Reinigung wurde es chromatographiert (Silicagel/*n*-Hexan) und sublimiert.

Umsetzungen von (2)–(4) und (6) mit Synthesegas:

(2): Vollständiger Umsatz nach 15 h bei 120°C und ca. 115 bar Synthesegas. Eine nach 4 h entnommene Probe enthält – neben geringen Anteilen $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHO}$, CH_3OH und CH_3OCH_3 (10:1:1). Nach vollständigem Umsatz ist das Produktgemisch wie folgt zusammengesetzt: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (60% Ausbeute), CH_3OCH_3 (6) und $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$ (10). Die Produkte müssen sofort nach Beendigung der Reaktion analysiert werden, da die Konzentration der Alkohole bei Luftzutritt schnell abnimmt. Ob möglicherweise auch geringe Anteile CH_4 entstehen, wurde nicht geprüft.

(3): Vollständiger Umsatz nach 45 min bei 100°C und ca. 95 bar Synthesegas. Als Endprodukt wird quantitativ CH_3CHO gebildet.

(4): Bedingungen wie bei (3). Nach den Massenspektren sind nicht mehr als 30% undeuterierte Aldehyde entstanden; CH_3CDO hat sich nicht gebildet.

(6): Vollständiger Umsatz nach 15 h bei 120°C und ca. 120 bar Synthesegas. Eine nach 3 h entnommene Probe enthält 1-Hexanal und 2-Methylpentanal (3.4:1). Nach vollständigem Umsatz ist das Produktgemisch wie folgt zusammengesetzt: 1-Hexanol (58% Ausbeute), 2-Methylpentanol (17), *n*-Pentan (5), 1-Hexanal (1) und 2-Methylpentanal (Spur).

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 932]

- [1] H. N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93, 94 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 125 (1981).
- [2] D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 97 (1976).
- [3] G. L. Geoffroy, R. A. Epstein, *Inorg. Chem.* 16, 2795 (1977).
- [4] R. Bergman, L. S. Stuhl, persönliche Mitteilung an E. L. Muetterties, zitiert in E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79, 479 (1979).
- [5] G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco, M. Venturini, *Angew. Chem.* 93, 215 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 204 (1981).
- [6] a) J. W. Rathke, H. M. Feder, J. Am. Chem. Soc. 100, 3623 (1978); b) H. M. Feder, J. W. Rathke, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 333, 45 (1980).
- [7] D. Seyferth, J. E. Hallgren, P. L. K. Hung, *J. Organomet. Chem.* 50, 265 (1973).
- [8] K. Tominaga, N. Yamagami, H. Wakamatsu, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2217.
- [9] G. Fachinetti, S. Pucci, P. F. Zanazzi, U. Methong, *Angew. Chem.* 92, 657 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 619 (1979).
- [10] Beispiele sind die Reaktionen mit 3-Methyl-1-pentin bzw. Propen: G. Fachinetti, unveröffentlicht.
- [11] Neuere Übersicht zur Oxo-Synthese: P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in I. Wender, P. Pino: *Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New York 1977, S. 43; siehe auch R. C. Ryan, C. U. Pittmann, Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1986 (1977).
- [12] R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton, H. W. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6529 (1958).

Monoalkylborane aus Alkyliden(triphenyl)phosphoranen und Boran; Kombination von Ylidreaktionen und Hydroborierung^[**]

Von Hans Jürgen Bestmann, Kurt Sühs und Thomas Röder^[*]

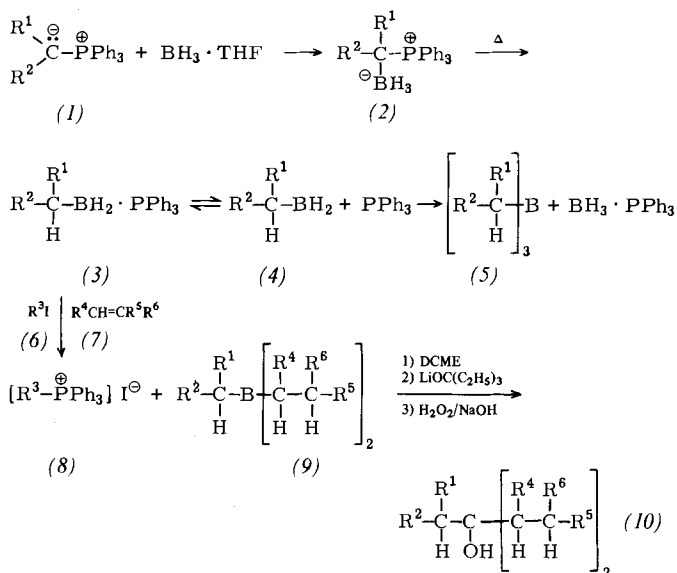
Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Alkylidentriphenylphosphorane (1) addieren BH_3 (als Addukt mit Ether, Tetrahydrofuran oder Aminen) zu den stabilen Phosphonioboraten (2)^[1]. Köster und Rickborn^[2] fanden, daß beim Erhitzen von (2a) und (2e) (Tabelle 1) in siedendem Chlorbenzol eine klare Lösung entsteht, die mit Säuren zwei mol Wasserstoff pro mol (2) entwickelt, und schlossen auf die Bildung von (3). In Einklang damit entstehen beim Erhitzen von (2) in siedendem Decalin Trialkylborane (5) und Triphenylphosphan-Boran.

Wir konnten die Umlagerung von (2) zu (3) an mehreren Beispielen bestätigen. Die Reaktion (in Chlorbenzol) wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Addukte (3), die sich kristallin oder ölig isolieren lassen, disproportionieren nicht und entwickeln bei der sauren Hydrolyse zwei mol Wasserstoff pro mol (3). Tabelle 1 zeigt die von uns durchgeführten Reaktionen.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Sühs, Dipl.-Chem. Th. Röder Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Teilweise vorgetragen auf dem Symposium Metallo-Organics in Organic Synthesis, 14.–17. Juli 1980 in Swansea. – Wir danken Prof. G. Wilke, Mülheim/Ruhr, für (Z)-1,2-Divinylcyclobutan.



(6a), (8a): R³ = CH₃; (6b), (8b): R³ = C₆H₅CH₂
 DCME = Cl₂HCOCH₃

Tabelle 2. Tertiäre Alkohole (10) durch Reaktion der Addukte (3) mit Methylid (6a) in Gegenwart eines Olefins (7) bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran und anschließende Umwandlung des entstandenen Borans (9) nach der DCME-Methode. (Mit Benzylid (6b) anstelle von (6a) lassen sich die Reaktionszeiten *t* verkürzen.)

R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	<i>t</i> [h]	K _p [°C/Torr] [8]	Ausb. [%] [7]
H	H	—(CH ₂) ₄ —	H	H	70	79–82/0.15	30
CH ₃	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	88	85–88/0.12	41
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	60	128–131/0.05	40
C ₆ H ₅	H	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	87	128–132/0.05	52
CH ₃	CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	41	114–117/0.15	50

Das Addukt (3c) reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien in Gegenwart von (6b) zum Boracyclopentan-Derivat (13). Durch DCME-Reaktion und anschließende Oxidation bildet (13) ein 55:43:2-Gemisch von drei Alkoholen (K_p = 69–73 °C/0.02 Torr, Ausbeute 43%^[7]), bei denen es sich nach GC/MS-Analyse und NMR-Spektren um die isomeren Cyclopentane (14) handelt. Dem in geringster Ausbeute entstandenen Produkt ordnen wir die all-*cis*-Form (14c) zu.

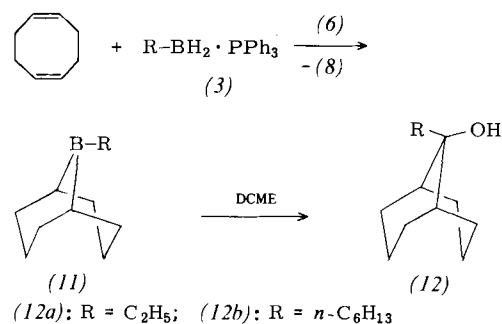
Tabelle 1. Phosphonioborate (2) aus Phosphor-Yliden (1) und Boran sowie Triphenylphosphan-Monoalkylborane (3) durch Umlagerung von (2).

	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	³¹ P-NMR [3]	IR (B—H) [cm ⁻¹]	Umlagerungs- zeit/-temp. (2)→(3)	Ausb. [%]	³¹ P-NMR [3]	IR (B—H) [cm ⁻¹]
a	H	H	94	190	+31.81	2250	7 h/131 °C	95	+17.37	2330
b	CH ₃	H	93	171	+34.15	2240	30 min/131 °C	93	+15.64	2310
c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	89	138	+33.28	2240	25 min/131 °C	94	+17.53	2310
d	<i>n</i> -C ₆ H ₁₉	H	57	109	+33.40	2260	25 min/131 °C	88	+17.34	2350
e	C ₆ H ₅	H	92	141	+27.78	2270	20 min/100 °C	93	+16.20	2310
f	CH ₃	CH ₃	97	112	+38.82	2240	12 min/100 °C	94	+15.00	2130

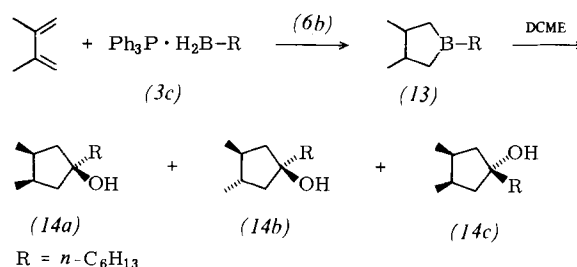
In Lösung existiert ein Gleichgewicht zwischen den Addukten (3) einerseits und den Monoalkylboranen (4) und Triphenylphosphan andererseits, das bei Raumtemperatur weitgehend auf der Seite von (3) liegt. Setzt man einer Lösung von (3) in Tetrahydrofuran Methylid (6a) oder besser Benzylid (6b) zu, so wird Triphenylphosphan als schwerlösliches Phosphoniumsalz (8) entfernt, und die freien Monoalkylborane (4) bleiben zurück. Damit eröffnet sich ein sehr einfacher Zugang^[4] zu den präparativ vielseitig nutzbaren^[5] Verbindungen (4); es lassen sich auch Monoalkylborane (4b–d) mit unverzweigter Kette sowie Monomethyl- (4a), Monobenzyl- (4e) und das Monoisopropylboran (4f) ohne Schwierigkeit herstellen.

Werden die Monoalkylborane (4) aus (3) mit (6) in Gegenwart eines Olefins (7) bei Raumtemperatur freigesetzt, so findet eine Hydroborierung zu den „gemischten“ Trialalkylboranen (9) statt, die sich nach bekannten Methoden^[6a] z. B. in die tertiären Alkohole (10) umwandeln lassen. Wir wendeten meistens die Dichlormethylmethylether-LiOC(C₂H₅)₃-H₂O₂-(DCME-)Methode^[6b] an. Tabelle 2 zeigt Beispiele.

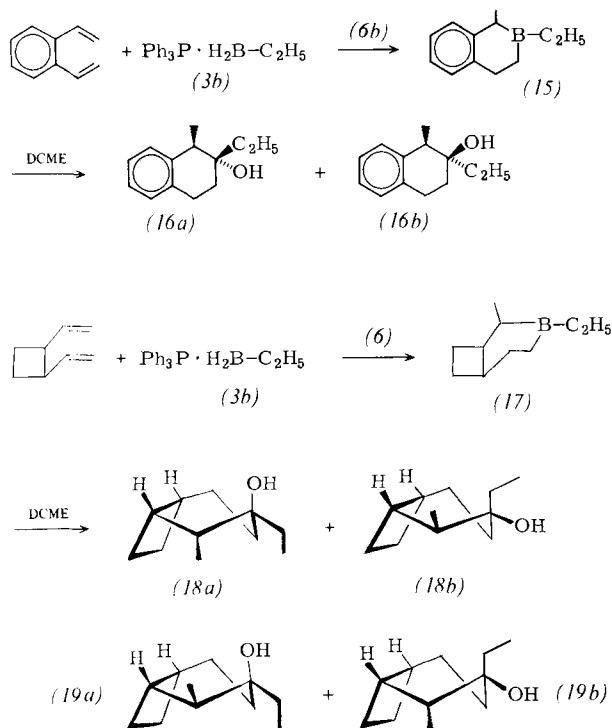
Diolefine reagieren mit Monoalkylboranen unter Ring-schluß, wie dies für Monotethylboran bereits gezeigt wurde^[6a,c]. Setzt man die Addukte (3) mit (6) in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien um, so entstehen die überbrückten Borane (11), die sich nach der DCME-Methode^[6b] in die entsprechenden tertiären Alkohole (12) umwandeln lassen [(12a) aus (3b) unter Verwendung von (6b); (12b) aus (3c) unter Verwendung von (6a); Reaktionszeit 24 h bzw. 78 h, K_p = 80–85 °C/0.01 Torr bzw. 96–100 °C/0.05 Torr^[8], Ausbeute 41% bzw. 50%^[7]].



Das aus Phthalaldehyd und Methyltriphenylphosphoran leicht zugängliche *o*-Divinylbenzol^[9] reagiert mit (3b) in Gegenwart von (6b) zu einem cyclischen Produkt, das nach der DCME-Methode drei Isomere (GC/MS) im Mengenverhältnis 52:44:4 ergibt (K_p = 79–83 °C/0.01 Torr, Ausbeute 46%^[7]). Das ¹³C-NMR-Spektrum der beiden Hauptverbindungen ist nur mit einem Gemisch der Dialkyltetrahydronaphthole (16a) und (16b) vereinbar.



(Die Konstitution des dritten Isomers konnte nicht geklärt werden.) Dies bedeutet, daß die cyclisierende Hydroborierung von *o*-Divinylbenzol mit (3b) weitgehend regiospezifisch unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes zu (15) verläuft.



Bei gleicher Regioselektivität der Umsetzung von (3b) mit (Z)-1,2-Divinylcyclobutan sollte das Borabicyclooctan-Derivat (17) und daraus nach der DCME-Methode ein Gemisch von vier Isomeren entstehen. Wir fanden vier Alkohole und eine noch unbekannte Verbindung (38:22:19:17:4). Die Alkohole (Anteil 96%, $K_p = 69-73^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausbeute 40%^[7]) ergaben bei der GC/MS-Analyse das gleiche Massenspektrum. Eine gaschromatographische Trennung der Isomere (14a) und (14b), (16a) und (16b) sowie (18a, b) und (19a, b) im präparativen Maßstab, die eine einwandfreie Zuordnung der Isomere zu den GC-Peaks ermöglichte, gelang bisher nicht.

Die Wittig-Reaktion ermöglicht die Synthese von Olefinen aus Carbonylverbindungen und Phosphor-Yliden. Die hier beschriebene allgemeine Methode zur Umwandlung von Yliden in Monoalkylborane und deren anschließende Umsetzung mit Olefinen bietet eine Kombination von Ylidreaktionen und Hydroborierung, deren Anwendungsbreite noch abzustecken bleibt.

Eingegangen am 24. Juni,
ergänzt am 3. August 1981 [Z 925]

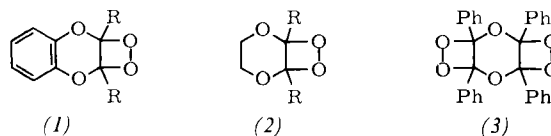
- [1] M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 80, 3480 (1958); 83, 367 (1961); D. Seyferth, Angew. Chem. 72, 36 (1960); D. Seyferth, S. D. Grim, J. Am. Chem. Soc. 83, 1613 (1961); vgl. auch H. Schmidbaur, G. Müller, G. Blaschke, Chem. Ber. 113, 1480 (1980).
[2] R. Köster, B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. 89, 2782 (1967).
[3] In Chlorbenzol, H_3PO_4 als externer Standard, δ -Werte.
[4] Weitere Methoden zur Herstellung von Monoalkylboranen (als Pyridin- oder Aminkomplex) vgl. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 81, 5836 (1959) sowie [5a, b].
[5] a) H. C. Brown, S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 4062 (1971); b) H. C. Brown, E. Negishi, J. J. Katz, ibid. 94, 5893 (1972); c) E. Negishi, H. C. Brown, Synthesis 1974, 77.

- [6] a) H. C. Brown: Organic Synthesis via Boranes, Wiley, New York 1975; b) H. C. Brown, B. A. Carlson, J. Org. Chem. 38, 2422 (1973); c) H. C. Brown, C. D. Pfaffenberger, J. Am. Chem. Soc. 89, 5475 (1967); H. C. Brown, E. Negishi, ibid. 89, 5477 (1967).
[7] Ausbeuten (nicht optimiert) bezogen auf eingesetztes (2).
[8] Bad-Temperatur bei der Kugelrohrdestillation.
[9] G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, Justus Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

Dihydro-dioxetobenzodioxine: Synthese und Chemilumineszenz^[**]

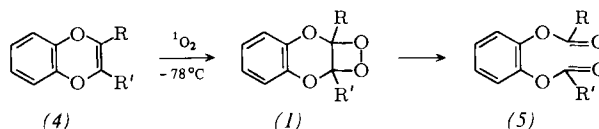
Von Waldemar Adam, Omar Cueto, Ernst Schmidt und
Kiyoshige Takayama^[*]

Bei der Suche nach neuen „energiereichen“ Molekülen zur thermischen Erzeugung elektronisch angeregter Verbindungen stellten wir die von 1,4-Benzodioxinen (4) abgeleiteten Dioxetane (1) her. In Analogie zu den Perhydrodioxetodioxinen (2) und dem Bisdioxetan (3), die sich thermisch mit hoher Ausbeute in elektronisch angeregte Ethylenglycoldiester^[1] bzw. Benzoessäureanhydrid^[2] umwandeln, sollten aus 2a,8a-Dihydro-1,2-dioxeto[3,4-a][1,4]benzodioxin (1) elektronisch angeregte Brenzcatechindiester entstehen^[3].



Wir berichten über die Herstellung, Charakterisierung und Chemilumineszenz der neuen Dioxetane (1).

Photooxygenierung einer 0.03 M CH_2Cl_2 -Lösung der 1,4-Benzodioxine (4)^[4] bei -78°C mit polymergebundener Bengalosa als Sensibilisator und einer 400 W-Natriumstraßenlampe als Lichtquelle^[5] führt – wie sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zeigt – innerhalb 2 h zum vollständigen Verbrauch der Dioxine. Im Verlauf der Reaktion verschwindet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4a) das Signal des olefinischen Protons bei $\delta = 6.41$, während gleichzeitig das des Dioxetanylprotons bei $\delta = 6.33$ erscheint; nach Erwärmen auf 90°C ist auch dies Signal verschwunden; dafür ist das eines Formylprotons – wie für (5a) zu erwarten – aufgetaucht.



(a), R = Ph, R' = H; (b), R = Ph, R' = Me; (c), R = R' = Me

Das Dioxetan (1a) wurde durch Säulenchromatographie (Florisil, CH_2Cl_2) gereinigt und spektroskopisch charakterisiert^[6]. Beim Erhitzen entsteht unter Lichtemission aus dem reinen (1a) quantitativ der Brenzcatechindiester (5a)^[7].

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. O. Cueto, Dipl.-Chem. E. Schmidt, Dr. K. Takayama
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg (Korrespondenzadresse) und
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation, den National Institutes of Health sowie vom Petroleum Research Fund unterstützt.