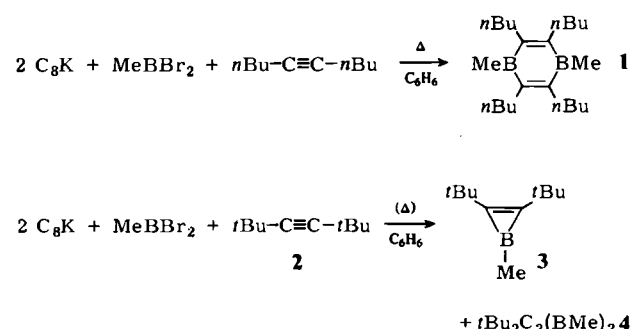


Synthese von Borirenen und Diboretenen – eine neue Klasse 2π-aromatischer Verbindungen

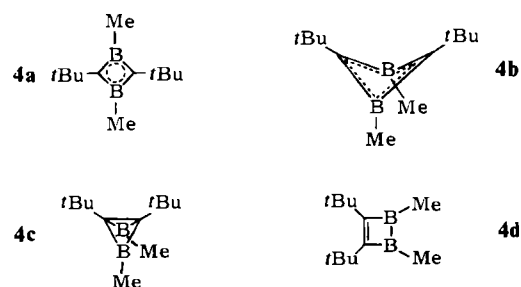
Von Sies M. van der Kerk*, Peter H. M. Budzelaar, Anca van der Kerk-van Hoof, Gerrit J. M. van der Kerk und Paul von Ragué Schleyer

Obwohl Borirene nach theoretischen Überlegungen^[1] aromatisch stabilisiert sein sollten, waren Versuche zu ihrer Synthese bisher wenig erfolgreich. Bei der Reaktion von Di-*n*-alkylacetylenen mit dem Methylborandiyl-erzeugenden System 2 C₈K/MeBBr₂^[2,3] ließen sich keine Borirene isolieren, sondern 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Derivate **1**, formal deren Dimere. Um die vermutete tatsächliche Dimerisierung der Borirene zu erschweren, gingen wir nun von Acetylenen mit sperrigen Substituenten aus. Wir setzten die Graphit-Einlagerungsverbindung C₈K, MeBBr₂ und 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin (Di-*tert*-butylacetylen) **2**^[4] in Benzol sowohl unter Rückfluß als auch bei Raumtemperatur um. Die durch Destillation gewonnenen Fraktionen enthielten keine zu **1** analoge Verbindung (GC/MS), sondern 2,3-Di-*tert*-butyl-1-methylboriren **3**. Es ist bezeichnend für die Stabilität dieses Borirens, daß viele Fragmente im Massenspektrum^[5a] den intakten Ring enthalten.



Bei beiden Reaktionen, besonders aber bei Raumtemperatur, war außerdem $t\text{Bu}_2\text{C}_2(\text{BMe})_2$ **4**^[5b] entstanden, das Produkt der Reaktion von Methylborandiyl mit **2** im Molverhältnis 2 : 1.

3 und **4** sind farblose, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten mit ähnlichem Siedepunkt wie **2**, die durch Destillation nicht getrennt werden konnten. Die NMR-Daten^[5c] wurden an Gemischen ermittelt und sind vorläufig.



Für **4** sind zwei 1,3-Diboretenstrukturen (**4a** und **4b**, D_{2h} bzw. C_{2v}), eine Diborabicyclobutan- (**4c**) und eine 1,2-

Diboretenstruktur (**4d**) möglich. Im Massenspektrum von **4**^[5b] tritt ein zusätzliches Fragment mit halber Molekülmasse auf (rel. Int. 34%), bei dem es sich nach unserer Ansicht um $[t\text{BuCBMe}]^+$ handelt, das durch Spaltung von **4a** oder **4b** entsteht. **4d** sollte nicht unter CC-, sondern vorzugsweise unter BC-Spaltung zu $[t\text{Bu}_2\text{C}_2]^+$ und/oder $[\text{Me}_2\text{B}_2]^+$ (oder $[\text{MeB}]^+$) zerfallen. Diese Fragmente wurden nicht gefunden.

Unsere Bevorzugung der 1,3-Diboretenstruktur **4a** und/oder **4b** vor der 1,2-Diboretenstruktur **4d** wird durch Berechnungen der möglichen Isomere von (CH)₂(BH)₂ gestützt^[1]. Außerdem ist vorausgesagt worden^[1], daß von den 1,3-Diboretenen das gewinkelte **4b** am stabilsten ist.

Das Boriren-Derivat **3** scheint thermisch recht stabil zu sein. So übersteht es bei einer der Synthesen 24 h Erhitzen unter Rückfluß in Benzol. Dies ist in Einklang mit der berechneten Resonanzenergie von (CH)₂(BH)₂, die 70–75% von der des analogen Carbokations beträgt^[1].

Eingegangen am 25. August, in erweiterter Fassung am 2. November 1982 [Z 140]

[1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2589.

[2] S. M. van der Kerk, A. L. M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C8.

[3] S. M. van der Kerk, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C11.

[4] Wir danken Prof. L. Brandsma für 2.

[5] a) Hauptfragmentierungsweg von **3**: m/z 164 (M^+ , 64%), 149 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 63), 107 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 100), 93 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 22), 77 ($[\text{M}-\text{CH}_2]^+$, 7), 65 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 75), 51 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 17), 41 ($[(\text{CH}_3)_2\text{B}]^+$, 52 (Ringfragment)); b) Hauptfragmentierungsweg von **4**: m/z 190 (M^+ , 4%), 175 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 77), 148 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 11), 133 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ und/oder $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 84), 119 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 39), 117 ($[\text{M}-\text{CH}_2]^+$, 47), 105 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 13), 91 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 23), 77 ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 12), 65 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 51), 41 ($[(\text{CH}_3)_2\text{B}]^+$, 100); 95 (siehe Text, 34%); c) ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): $t\text{Bu}$: $\delta = 1.30$ (**2**), 1.31 (**3**), 1.28 (**4**); MeB: $\delta = 0.97$ br. (**3** und **4**); ¹³C-NMR (D₈Toluol, TMS, RT und –60 °C, breitbandentkoppelt): CH₃: $\delta = 32.5$ (**3**), 30.9 (**4**); CMe₂: $\delta = 34.1$ und 35.0 (**3** und **4**); BCH₃: $\delta = 16.3$ br. (**3** und **4**), nur bei –60 °C beobachtet). Bei –60 °C treten breite Signale im Arenbereich auf ($\delta = 127$ –133); es war jedoch nicht möglich, die Temperatur soweit zu senken, daß die Signale scharf wurden. Wir ordnen sie den Ring-C-Atomen von **3** und **4** zu.

Neuartige einstufige Synthese von Oxocyclopentancarboxylaten durch elektrochemische Reduktion von Zimtsäureestern

Von Ikuzo Nishiguchi* und Tsuneaki Hirashima

Die elektrochemische Reduktion von α,β-ungesättigten Estern in wäßriger Lösung ergibt gewöhnlich Hydrodime-re, d. h. Adipinsäure-Derivate, als Hauptprodukte^[1c,2]. Wir fanden nun, daß Zimtsäureester 1 elektrochemisch in mäßiger bis guter Ausbeute zu Oxocyclopentancarboxylaten **2** reduziert werden können. Dabei ist ein bemerkenswerter Lösungsmittelleffekt zu beobachten: Beispielsweise erhielten wir aus **1a** in Acetonitril oder Dimethylformamid (DMF) in 74–76% Ausbeute ausschließlich **2a** (Tabelle 2^[4]), während sich in Methanol 75% 3,4-Diphenyladipat **3a**^[3] als einziges Produkt bilden.

Um Aufschlüsse über den Reaktionsweg zu erhalten, wurde eine Mischung aus **1h** und **3a** (Molverhältnis 1 : 1) unter ähnlichen Bedingungen wie in Tabelle 2 angegeben elektrochemisch reduziert. Dabei entstand ausschließlich **2h** (74%), während **3a** sich quantitativ zurückgewinnen ließ; **2a** war nicht nachweisbar. Dieser Befund legt nahe,

[*] Dr. S. M. van der Kerk, Drs. P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, Prof. Dr. G. J. M. van der Kerk Organisch Chemisch Laboratorium, Rijksuniversiteit van Utrecht Croesestraat 79, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

Prof. Dr. P. von R. Schleyer (1982 Gastprofessor in Utrecht) Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[*] Dr. I. Nishiguchi, Dr. T. Hirashima Osaka Municipal Technical Research Institute 1-6-50, Morinomiya, Jyoto-ku, Osaka 536 (Japan)

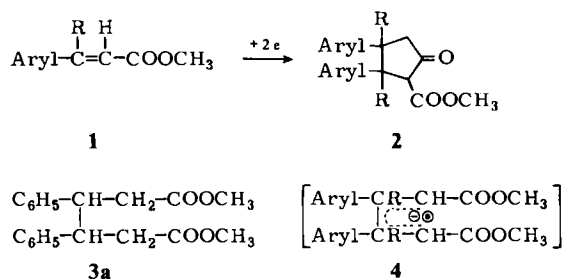


Tabelle 2. Elektrochemische Reduktion von 1a–1h zu 2a–2h [a].

	Aryl	R	Ausb. [%] [b]	Fp [°C]
a	C ₆ H ₅	H	76	126–127
b	C ₆ H ₅	CH ₃	67	83–87
c	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	63	75–80
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	78	131–133
e	C ₅ H ₄ N [c]	H	62	101–104
f	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	52	121–123
g	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	64	115–116
h	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	75	134–135

[a] Zelle mit keramischem Diaphragma und Rührvorrichtung, Cu-Kathode, Pt-Anode, DMF als Solvens, Tetraäthylammonium-*p*-toluolsulfonat als Leitelektrolyt, Kathodenpotential –1.9 bis –2.2 V vs. SCE, 10–15 °C, 4.0 F/mol. [b] Isolierte Ausbeute. [c] 2-Pyridyl.

daß die Reaktion über ein Radikalanion-Dimer wie **4**^[5] verläuft, das je nach dem, wie leicht das Solvens deprotoniert wird, das Cyclisierungsprodukt **2** oder das Hydrodimer **3** ergibt; eine Dieckmann-Kondensation von **3** zu **2** findet unter diesen Bedingungen offenbar nicht statt.

Eingegangen am 9. März 1981,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1982 [Z 406]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 70–74

- [1] c) N. L. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part II, Wiley, New York 1974, S. 87–136, zit. Lit.
[2] M. M. Baizer, J. M. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 223.
[3] a) E. L. Totton, R. C. Freeman, T. L. Yarboro, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 343; b) J. P. Petrovich, M. M. Baizer, M. R. Ort, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 749.
[4] Alle Produkte wurden isoliert und spektroskopisch und/oder elementaranalytisch identifiziert.
[5] M. M. Baizer, J. P. Petrovich, D. A. Tyssee, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 173.

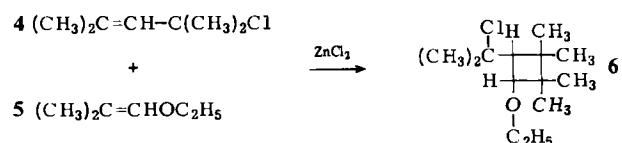
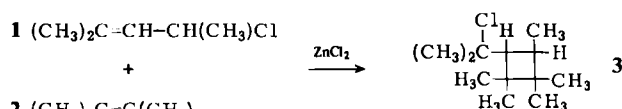
[2 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen**

Von Herbert Klein, Gerhard Freyberger und Herbert Mayr*

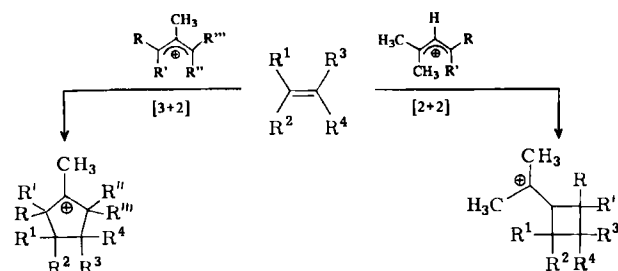
Allylkationen eignen sich als Bausteine zur Konstruktion von Carbocyclen. Hoffmann berichtete über die Herstellung sechs- und siebengliedriger Ringe durch [2 + 4]- bzw. [3 + 4]-Cycloadditionen von Allylkationen an 1,3-Diene^[1]. Wir fanden in der [3 + 2]-Cycloaddition von Allylkationen an Alkene eine einfache Cyclopenten-Synthese^[2a] und berichten nun über [2 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen, die zu Cyclobutan-Derivaten führen.

Behandelt man ein Gemisch aus 4-Chlor-2-methyl-2-penten **1** und 2,3-Dimethyl-2-buten **2** mit Zinkchlorid-Ether bei –78 °C, erhält man das Cyclobutan-Derivat **3**^[3a]

in 72% Ausbeute^[2]. Analog reagiert 4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten **4** mit 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen **5** in 80% Ausbeute zu **6**^[3b]. NMR-spektroskopisch ist in beiden Fällen nur ein Isomer zu beobachten, das aus sterischen Gründen *trans*-konfiguriert sein sollte. Lineare Zwischenstufen sind nicht nachweisbar. Die Lewis-Säure-katalysierte Umlagerung von **3** und **6** zu den thermodynamisch stabileren Cyclopentan-Derivaten, die über sekundäre Carbenium-Ionen verlaufen müßte, gelang nicht. **3** setzt sich mit Zinkchlorid-Ether bei 20 °C zu einem komplexen Produktgemisch um, in dem 2-Chlor-2,3-dimethylbutan (Addition von HCl an das durch [2 + 2]-Cycloreversion entstehende **2**) nachweisbar ist.



2-Alkyl-substituierte Allylkationen reagieren mit Alkenen in einer [3 + 2]-Cycloaddition zu tertiären Cyclopentylkationen^[2a]. Durch Umsetzung von Alkenen mit 1,1-dialkylierten, 2-unsubstituierten Allylkationen erhielten wir nun Cyclobutane. Hier sind die [2 + 2]-Cycloadditionen bevorzugt, weil sie zu tertiären Carbenium-Ionen führen, während die [3 + 2]-Cycloadditionen sekundäre Carbenium-Ionen ergäben.



1,1-Dialkylierte, 2-unsubstituierte Allylkationen ergeben jedoch nicht generell Cyclobutan-Derivate. Die Addition von 1-Chlor-3-methyl-2-buten an Isobuten, 2-Methyl-2-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten ergibt unter den gleichen Bedingungen ausschließlich lineare Addukte^[2b]. Nach Kraftfeld-Rechnungen^[4] sind die dabei entstehenden acyclischen Addukte stabiler als die isomeren Cyclobutan-Derivate. Dagegen berechnet man für **3** eine um 3.8 kcal/mol negativere Bildungswärme als für das entsprechende lineare Addukt 6-Chlor-2,4,5,5,6-pentamethyl-2-hepten^[4]. Die Gruppenhäufung in diesem System destabilisiert das lineare Isomer durch *gauche*-Wechselwirkungen stärker als das cyclische Isomer (*gem*-Dialkyl-Effekt^[5]). Da sich die sterischen Effekte im gleichen Sinn auch auf die entsprechenden Carbenium-Ionen auswirken sollten, ist das unterschiedliche Ergebnis der Additionen von **1** und 1-Chlor-3-methyl-2-buten an **2** erklärbar.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Mayr, H. Klein, G. Freyberger
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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