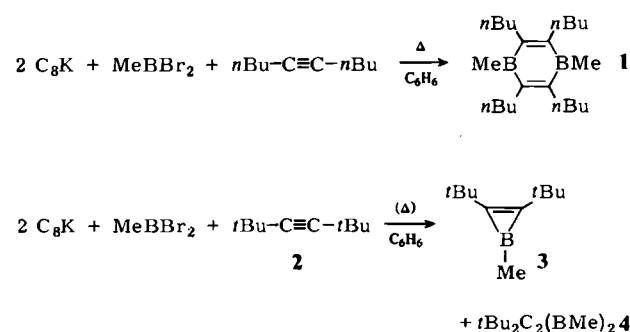


## Synthese von Borirenen und Diboretenen – eine neue Klasse 2π-aromatischer Verbindungen

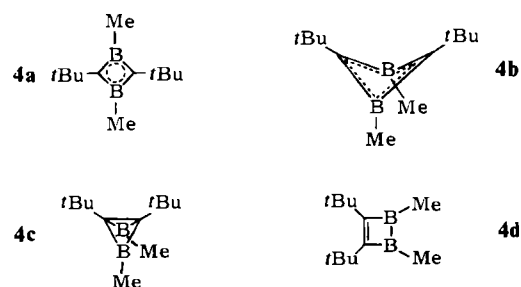
Von Sies M. van der Kerk\*, Peter H. M. Budzelaar, Anca van der Kerk-van Hoof, Gerrit J. M. van der Kerk und Paul von Ragué Schleyer

Obwohl Borirene nach theoretischen Überlegungen<sup>[1]</sup> aromatisch stabilisiert sein sollten, waren Versuche zu ihrer Synthese bisher wenig erfolgreich. Bei der Reaktion von Di-*n*-alkylacetylenen mit dem Methylborandiyl-erzeugenden System  $2C_8K/MeBBr_2$ <sup>[2,3]</sup> 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  $C_8K$ ,  $MeBBr_2$  und 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin (Di-*tert*-butylacetylen) **2**<sup>[4]</sup> 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<sup>[5a]</sup> den intakten Ring enthalten.



Bei beiden Reaktionen, besonders aber bei Raumtemperatur, war außerdem  $tBu_2C_2(BMe)_2$  **4**<sup>[5b]</sup> 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<sup>[5c]</sup> 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**<sup>[5b]</sup> tritt ein zusätzliches Fragment mit halber Molekülmasse auf (rel. Int. 34%), bei dem es sich nach unserer Ansicht um  $[tBuCBMe]^+$  handelt, das durch Spaltung von **4a** oder **4b** entsteht. **4d** sollte nicht unter CC-, sondern vorzugsweise unter BC-Spaltung zu  $[tBu_2C_2]^+$  und/oder  $[Me_2B_2]^+$  (oder  $[MeB]^+$ ) 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<sup>[1]</sup>. Außerdem ist vorausgesagt worden<sup>[1]</sup>, 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<sup>[1]</sup>.

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 ( $[M-CH_3]^+$ , 63), 107 ( $[M-C_4H_9]^+$ , 100), 93 ( $[149-C_4H_9]^+$ , 22), 77 ( $[93-CH_3]^+$ , 7), 65 ( $[107-C_3H_7]^+$ , 75), 51 ( $[93-C_3H_7]^+$ , 17), 41 ( $[(CH_3)_2B]^+$ , 52 (Ringfragment)); b) Hauptfragmentierungsweg von **4**:  $m/z$  190 ( $M^+$ , 4%), 175 ( $[M-CH_3]^+$ , 77), 148 ( $[M-C_3H_7]^+$ , 11), 133 ( $[M-C_4H_9]^+$  und/oder  $[148-CH_3]^+$ , 84), 119 ( $[175-C_4H_9]^+$ , 39), 117 ( $[133-CH_3]^+$ , 47), 105 ( $[133-C_3H_7]^+$ , 13), 91 ( $[117-BCH_3]^+$ , 23), 77 ( $[119-C_3H_7]^+$ , 12), 65 ( $[91-C_2H_5]^+$ , 51), 41 ( $[(CH_3)_2B]^+$ , 100); 95 (siehe Text, 34%); c)  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ , TMS int.):  $tBu$ :  $\delta = 1.30$  (**2**), 1.31 (**3**), 1.28 (**4**);  $MeB$ :  $\delta = 0.97$  br. (**3** und **4**);  $^{13}C$ -NMR ( $[D_8]Toluol$ , TMS, RT und  $-60^\circ C$ , breitbandentkoppelt):  $CH_3$ :  $\delta = 32.5$  (**3**), 30.9 (**4**);  $CMe_2$ :  $\delta = 34.1$  und 35.0 (**3** und **4**);  $BCH_3$ :  $\delta = 16.3$  br. (**3** und **4**), nur bei  $-60^\circ C$  beobachtet). Bei  $-60^\circ C$  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  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern in wäßriger Lösung ergibt gewöhnlich Hydrodime-re, d. h. Adipinsäure-Derivate, als Hauptprodukte<sup>[1c,2]</sup>. 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<sup>[4]</sup>), während sich in Methanol 75% 3,4-Diphenyladipat **3a**<sup>[3]</sup> 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)