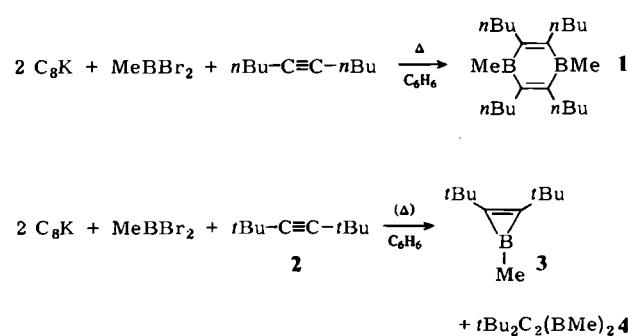


## Synthese von Borirenen und Diboreteten – eine neue Klasse $2\pi$ -aromatischer Verbindungen

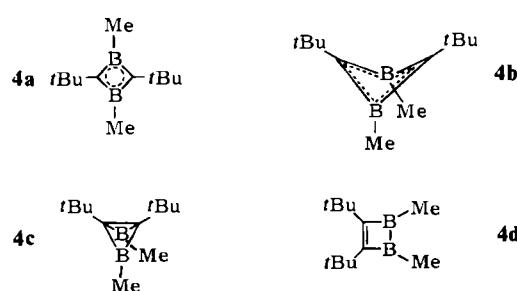
Von Sies M. van der Kerk\*, Peter H. M. Budzelaar, Anca van der Kerk-van Hoof, Gerrit J. M. van der Kerk und Paul von Ragué Schleyer

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  $2\text{C}_8\text{K}/\text{MeBBr}_2$ <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  $\text{C}_8\text{K}/\text{MeBBr}_2$  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  $t\text{Bu}_2\text{C}_2(\text{BMe})_2$  **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-Diboretetenstrukturen (**4a** und **4b**,  $D_{2h}$  bzw.  $C_{2v}$ ), eine Diborabicyclutan- (**4c**) und eine 1,2-

Diboretetenstruktur (**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  $[t\text{BuCBMe}]^+$  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-Diboretetenstruktur **4a** und/oder **4b** vor der 1,2-Diboretetenstruktur **4d** wird durch Berechnungen der möglichen Isomere von  $(\text{CH})_2(\text{BH})_2$  gestützt<sup>[1]</sup>. Außerdem ist vorausgesagt worden<sup>[1]</sup>, daß von den 1,3-Diboreteten 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  $(\text{CH})_2(\text{BH})$ , 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) C 8.
- [3] S. M. van der Kerk, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C 11.
- [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 ( $[\text{I}149 - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 22), 77 ( $[\text{I}93 - \text{CH}_4]^+$ , 7), 65 ( $[\text{I}107 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 75), 51 ( $[\text{I}93 - \text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 17), 41 ( $[(\text{CH})_2\text{B}]^+$ , 52 (Ringfragment)); b) Hauptfragmentierungsweg von **4**:  $m/z$  190 ( $M^+$ , 4%), 175 ( $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 77), 148 ( $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 11), 133 ( $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$  und/oder  $[\text{I}148 - \text{CH}_3]^+$ , 84), 119 ( $[\text{I}175 - \text{C}_4\text{H}_8]^+$ , 39), 117 ( $[\text{I}133 - \text{CH}_4]^+$ , 47), 105 ( $[\text{I}133 - \text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 13), 91 ( $[\text{I}117 - \text{BCH}_3]^+$ , 23), 77 ( $[\text{I}119 - \text{C}_3\text{H}_8]^+$ , 12), 65 ( $[\text{I}91 - \text{C}_2\text{H}_8]^+$ , 51), 41 ( $[(\text{CH})_2\text{B}]^+$ , 100); 95 (siehe Text, 34%); c)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , TMS int.):  $t\text{Bu}$ :  $\delta = 1.30$  (2), 1.31 (3), 1.28 (4);  $\text{Me}$ :  $\delta = 0.97$  br. (3 und 4);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{Toluol}$ , TMS, RT und  $-60^\circ\text{C}$ , breitbandentkoppelt):  $\text{CH}_3$ :  $\delta = 32.5$  (3), 30.9 (4);  $\text{CMe}_3$ :  $\delta = 34.1$  und 35.0 (3 und 4);  $\text{BCH}_3$ :  $\delta = 16.3$  br. (3 und 4), nur bei  $-60^\circ\text{C}$  beobachtet). Bei  $-60^\circ\text{C}$  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 Hydrodimerie, 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 Lösungsmittel-Effekt 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 bildete.

Um Aufschlüsse über den Reaktionsweg zu erhalten, wurde eine Mischung aus **1b** und **3a** (Molverhältnis 1 : 1) unter ähnlichen Bedingungen wie in Tabelle 2 angegeben elektrochemisch reduziert. Dabei entstand ausschließlich **2b** (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)