

Aufbaumethode für Ketone aus Phosphor-Yliden und Olefinen über „gemischte“ Diorganoborinate

Von Hans Jürgen Bestmann* und Thomas Röder
Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Wir berichteten kürzlich, daß sich die aus Phosphor-Yliden 1 und dem Boran-Tetrahydrofuran-Addukt 2 erhältli-

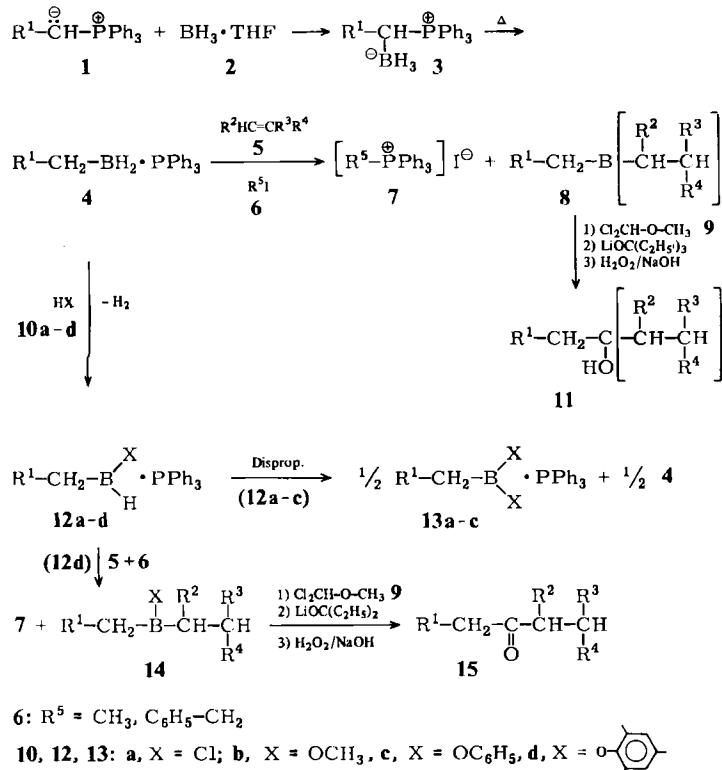


Tabelle 1. Ketone 15 aus 3 durch thermische Umlagerung und sukzessive Umsetzungen mit 10d, 6 und 5 zu 14 und anschließende DCME-Reaktion [2].

15	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Kp [°C/Torr] [a]	Ausb. [%] [b]
a	n-C ₅ H ₁₁	H	H	n-C ₅ H ₁₁	90/0.4	41
b	n-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	85/0.4	43
c	C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H		85/0.1	40
d	CH ₃	H	H	HC(CH ₃)-C ₂ H ₅	84/35	36 [c]
e	CH ₃	H	H	n-C ₅ H ₁₁	83/17	40 [d]
f [e]	CH ₃	H	H	n-C ₉ H ₁₀	102/0.6	45

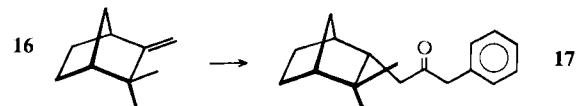
[a] Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation. [b] Ausbeuten bezogen auf 3, nicht optimiert. [c] Reinigung durch präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie(MPLC)-Chromatographie an Silicagel (Merck, Loba Größte B), Elution mit n-Hexan/Aceton 6:1. [d] Wie [c], aber Elution mit n-Hexan/Essigester 88:12. [e] Arbeitsvorschrift für 3-Tetradecanon 15f: 20 mmol 3, R¹=CH₃, werden in 50 mL Chlorbenzol 30 min auf 131°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und durch 50 mL THF ersetzt. Man tropft bei RT eine Lösung von 22 mmol 10d, 20 mmol 1-Decen und 20 mmol Methyljodid in 10 mL THF rasch zu. Nach 48 h Röhren bei RT und Abfiltrieren vom Salz 7 wird das Filtrat mit DCME umgesetzt und oxidiert [2]. Die organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit, in wenig Pentan aufgenommen und zur Entfernung von 10d mehrmals mit 3 N NaOH extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert (analog bei 15a-c, 17). Bei den niedrig siedenden Ketonen 15d, e wird der Rückstand durch präparative MPLC und Kugelrohrdestillation aufgearbeitet.

chen Phosphonioborate 3 thermisch in die Monoalkylboran-Triphenylphosphan-Addukte 4 umlagern^[1]. Umsetzung von 4 mit Olefinen 5 in Gegenwart von Methyl- oder Benzyljodid 6 ergibt neben den Phosphoniumsalzen 7 „gemischte“ Trialkylborane 8, aus denen nach der DCME-(Dichlormethyl-methylether-)Methode^[2] tertiäre Alkohole 11 erhalten werden.

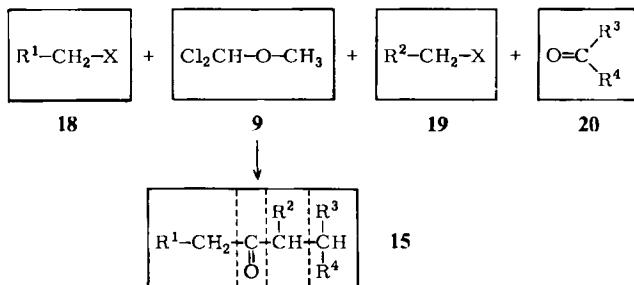
Wir setzten nun 4 mit X-H-aciden Verbindungen 10a-d um; auch bei längerer Reaktionszeit wurde nur ein mol H₂ pro mol 4 entwickelt. Die entstehenden Monoalkylborinat-Triphenylphosphan-Addukte 12 sollten mit 5 und 6 das Salz 7 und die Dialkylborinate 14 bilden und sich anschließend nach der DCME-Methode in die unsymmetrischen Ketone 15 umwandeln lassen^[2,3].

Wir fanden, daß 12a-c besonders bei längeren Reaktionszeiten erheblich zu 13a-c und 4 disproportioniert^[4]. Durch Umsetzung mit 5 und 6 und anschließende DCME-Reaktion erhielten wir ein Gemisch aus Keton 15 und tertiärem Alkohol 11. Versetzt man jedoch das Addukt 4 in Tetrahydrofuran mit einer Lösung des sperrigen 2,4,6-Trimethylphenols 10d, eines Olefins 5 sowie von Methyl- oder Benzyljodid 6, so wird die Disproportionierung von 12 weitestgehend unterdrückt. Das Borinat 12d reagiert mit 6 und 5 sofort zu 14. Diese Hydroborierung verläuft für R²=H regioselektiv an der terminalen Position. Die Umwandlung von 14 in die Ketone 15 gelingt mit 9 ohne Schwierigkeiten (Tabelle 1)^[5].

Aus Camphen 16 erhielten wir ausgehend von Benzyliden-triphenylphosphan 1, R¹=C₆H₅, über die Zwischenstufen 3 bis 14 das Keton 17, das nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten zu 80% aus der endo- und zu 20% aus der exo-Form besteht, d.h. die Hydroborierung verläuft weitgehend stereoselektiv (Ausbeute 44%, Kp=105°C/0.05 Torr).



Da man Ylide aus Alkyhalogeniden (oder Tosylaten) herstellt und die Olefine durch Wittig-Reaktion aus Carbonylverbindungen zugänglich sind, läßt sich die Aufbaumethode für Ketone auf zwei Alkyhalogenide 18 und 19, eine Carbonylverbindung 20 und DCME 9 als Grundbausteine zurückführen.



Diese Methode, die sich auch für Monoalkylborane eignet, die durch Hydroborierung nicht zugänglich sind (z.B.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, T. Röder

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

CH_3BH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{BH}_2$ ^[1], kann zugleich als „reduktive Acylierung“ von Olefinen aufgefaßt werden.

Eingegangen am 24. Mai,
ergänzt am 28. Juli 1983 [Z 394]

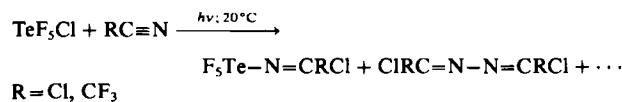
- [1] H. J. Bestmann, K. Süß, T. Röder, *Angew. Chem. 93* (1981) 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 1038.
- [2] B. A. Carlson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 6876; H. C. Brown, B. A. Carlson, *J. Org. Chem. 38* (1973) 2422.
- [3] Vgl. dazu S. U. Kulkarni, H. D. Lee, H. C. Brown, *J. Org. Chem. 45* (1980) 4542; G. Zweifel, N. R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc. 102* (1980) 5919.
- [4] Eine analoge Disproportionierung wurde für Chlor(thehexyl)boran beschrieben: H. C. Brown, J. A. Sikorski, S. U. Kulkarni, H. D. Lee, *J. Org. Chem. 45* (1980) 4540.
- [5] 15d (6-Methyl-3-octanon), 15e (3-Decanon) und 15f (3-Tetradecanon) gehören zu den Alarmpheromonen, die von Ameisen bei Störungen im Nestbereich freigesetzt werden. So konnten 15d bei sieben von zehn untersuchten Myrmica-Arten, 15e bei deren Untergattung Mamica und 15f bei einer Lasius-Art als Komponenten im Alarmpheromon-Komplex nachgewiesen werden: E. Priesner, *Fortschr. Zool. 22* (1973) 49.

Ein neuer Syntheseweg zu Tellur-Stickstoff-Verbindungen**

Von Joseph S. Thrasher und Konrad Seppelt*

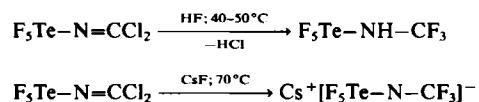
Im Gegensatz zur umfangreichen Chemie von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist über entsprechende Derivate des Tellurs wenig bekannt. Durch Substitution eines F-Atoms wurden aus TeF_6^- Verbindungen wie z. B. $\text{H}_2\text{N}-\text{TeF}_5$ erhalten^[1]. Die Variationsmöglichkeiten dieser Synthesemethode scheinen ausgeschöpft.

Wir haben jetzt gefunden, daß TeF_5Cl photolytisch an Nitrile addiert werden kann, wobei die TeF_5 -Gruppe intakt bleibt.



$\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$, Pentafluorotellur-isocyaniddichlorid, ist bei Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit (Ausbeute 32%); das Nebenprodukt (9%) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$ ^[2] entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung von $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$. Wie auch bei der Reaktion mit Trifluoracetonitril ließ sich eine Bildung von Te_2F_{10} nicht nachweisen. Hingegen wird S_2F_{10} bei analogen Reaktionen von SF_5Cl beobachtet^[3]. Statt Te_2F_{10} treten TeF_6 und TeF_4 auf.

Die Umsetzung von $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$ mit HF im Überschuß ergibt das Amin $\text{F}_5\text{Te}-\text{NH}-\text{CF}_3$ als farblose Flüssigkeit (Ausbeute 90%). Das Anion $[\text{F}_5\text{Te}-\text{N}-\text{CF}_3]^-$ kann direkt aus $\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CCl}_2$ und CsF erzeugt werden; das kristalline Caesiumsalz ist in Acetonitril löslich.

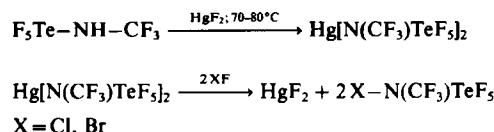


[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. J. S. Thrasher
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-1000 Berlin 33

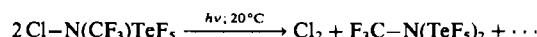
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$\text{F}_5\text{Te}-\text{N}=\text{CF}_2$ entsteht in 35% Ausbeute durch Pyrolyse des aus $\text{F}_5\text{Te}-\text{NH}-\text{CF}_3$ und JF erhältlichen Salzes. Die neue Verbindung isomerisiert nicht zu $\text{F}_4\text{Te}=\text{N}-\text{CF}_3$, die entsprechende Schwefelverbindung lagert sich hingegen um^[3]. Dieses Verhalten bestätigt die Unfähigkeit von Te^{VI}, Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 zu bilden^[4].

Über das farblose, kristalline, sublimierbare Quecksilberderivat $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)\text{TeF}_5]_2$ lassen sich tellurierte N-Halogenamine gewinnen:



Sowohl das Chlor- als auch das Bromamin sind bemerkenswert stabil. Aber UV-Licht bewirkt Zersetzung, die unter anderem zur ersten Verbindung mit zwei an dasselbe Stickstoffatom geknüpften Telluratomen führte.



Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden identifiziert. Insbesondere die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren zeigen in allen Fällen das für die TeF_5 -Gruppe typische AB₄-Muster mit ^{125}Te -Satelliten.

Die analogen Reaktionen mit SeF_5Cl ergaben keinerlei Hinweise auf $\text{F}_5\text{Se}-\text{N}$ -Verbindungen. Daher bleibt dieser Teil einer Selen-Stickstoff-Chemie weiterhin im Dunkeln.

Eingegangen am 31. Mai 1983 [Z 404]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1106-1119

- [1] K. Seppelt, *Inorg. Chem. 12* (1973) 2837; H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *ibid.*, im Druck.
- [2] J. T. Hackmann, W. P. Tromper, DOS 2037612 (1972).
- [3] C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc. 86* (1964) 357.
- [4] K. Seppelt, *Angew. Chem. 91* (1979) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 186.

Fourier-Transform-Ferninfrarot(FT-FIR)-Spektroskopie an Silberatomen und Silberclustern in Zeolith NaY**

Von Geoffrey A. Ozin*, Mark D. Baker und J. Mark Parnis

In Zeolith-Käfigen stabilisierte Metallcluster interessieren als Heterogenkatalysatoren^[1]. Nach kristallographischen Befunden werden Silberatome sowie Silbercluster in Zeolithen unter regelmäßiger Anordnung eingelagert – ähnlich wie ligandenfreie Metallcluster in Edelgasmatrizen – was zu detaillierten spektroskopischen Vergleichen herausfordert, um die Einflüsse von Träger, Metallaggregationsgrad und Clusterstruktur auf katalytische Reaktionen besser verstehen zu lernen^[18-20].

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. M. D. Baker, J. M. Parnis
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada's Operating, Major Equipment and Strategic Energy Programmes sowie vom Connaught Fund der University of Toronto unterstützt. J. M. P. dankt für ein NSERC-Stipendium. K. Molnar und T. Higson danken wir für ihre Hilfe bei der Konstruktion der FIR-Messzelle.