

Tabelle 1. Katalysenmuster  $P_i$  des Katalysators  $Pd^{II}Pc$  bei Umwandlungen  $A \rightarrow F^1 \rightarrow A \rightarrow F^2$  in Abhängigkeit von der Wertigkeit  $z$  und dem pH-Wert (siehe Schema 1).

$F^1$	A	$z=2$ pH < 9 $P_1$	$z=2$ pH > 11 $P_2$	$z=1$ $P_3$	$F^2$
C=C, C=N	Alkyl, Aryl	+	+	+	CH-CH <sub>2</sub> , CH-NH
NO <sub>2</sub> , CH=O	Aryl	+	+	+	NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ( $P_3$ : CH <sub>2</sub> OH)
NO <sub>2</sub> , CH=O, Hal	Alkyl	-	-	+	NH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> OH, H
Hal	Aryl	-	+	-	H
C=O, COCl, C=N	Alkyl, Aryl	-	-	+	CHOH, CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Ph	Alkyl, Aryl	+	+	-	CO <sub>2</sub> H
X-CH <sub>2</sub> -Ph (X = O-, N-, CON-)	Alkyl, Aryl	-	-	-	$F^1$
CO <sub>2</sub> R, CONR <sub>2</sub>					

drieren; auch Benzylester lassen sich hydrogenolytisch spalten; bei pH > 11 lassen sich Hydrierungen nach  $P_2$  durchführen; es werden die gleichen Reaktionen katalysiert wie bei  $P_1$ , hinzu kommt die selektive Dehalogenierung von Arylhalogeniden. Wertigkeitsänderung nach  $z=1$  durch Zugabe von  $NaBH_4$  bewirkt die Katalyse am schwarzen  $[Pd^I Pc]^0$  nach  $P_3$ <sup>[3a]</sup>. Dabei können CC- und CN-Doppelbindungen (Olefine, Enamine und Azomethine), aliphatische und aromatische Aldehyde, Ketone, Acylchloride, Nitrile und Nitroverbindungen sowie aliphatische Halogenide mit guten Ausbeuten reduziert und  $O$ - $\beta$ -Halogenalkyl-Gruppen reaktiv fragmentiert werden. Arylhalogenide bleiben intakt und Benzylgruppen werden nicht reaktiv angegriffen. Die Veränderungen des Katalysenmusters sind reversibel: Durch oxidative Acidolyse des Hydrids und entsprechende pH-Einstellung gelangt man wieder zu  $P_1$  oder  $P_2$ .

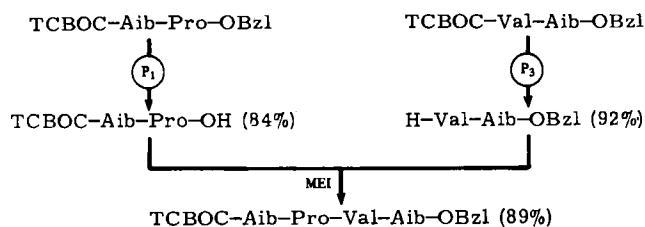
Wenn man die spezifischen Katalysenmuster  $P_i$  zur Charakterisierung der Vielfalt der Einstellmöglichkeiten der Katalysatorspezifität heranzieht, so kann man die Summe der Katalysenmuster  $P_i$  als *Wirkungsspezifität*  $S$  definieren.

$$S = \sum_{i=1}^n P_i; \quad i = 1, 2, 3 \dots n$$

Für  $Pd^{II}Pc$  ist danach  $S=3$ .

Die Katalysen am ungeladenen  $Pd^{II}Pc$  setzen ein  $\pi$ -elektronenreiches System im Substrat voraus. Dagegen katalysiert das nucleophile  $[Pd^I Pc]^0$ -Anion Reaktionen am elektrophilen Zentrum eines Substrats. Demzufolge sind auch die Katalysenmuster  $P_1$ - $P_3$  bezüglich bestimmter Reaktionen invers zueinander.

Die Möglichkeiten zur Reaktionssteuerung bei mehrstufigen Synthesen sollen an der Teilsequenz 13-16 TCBOC-Aib-Pro-Val-Aib-OBzl<sup>[7a]</sup> des Peptidantibiotikums Alamethicin<sup>[9]</sup> veranschaulicht werden (siehe Schema 2). Während nach  $P_1$  der Benzylrest unter Erhaltung des TCBOC-Restes selektiv abgespalten wird, läßt sich der TCBOC-Rest nach  $P_3$  (inverse Selektivität) entfernen; dabei bleibt der Benzylrest intakt.



Schema 2. Reaktionssteuerung durch den Katalysator  $Pd^{II}Pc$  bei der Synthese der Teilsequenz des Alamethicins [7, 9].

Bei keinem Versuch konnte eine Selbstentzündung des Systems  $Pd^{II}Pc/H_2/Solvens$  an Luft beobachtet werden. Der Katalysator  $Pd^{II}Pc$  kann quantitativ zurückgewonnen und ohne weitere Behandlung erneut verwendet werden.

Eingegangen am 23. Dezember 1982,  
ergänzt am 7. September 1983 [Z 230]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1291-1314

- [1] a) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Kontakte* 1982, 3.
- [2] a) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 11; b) L. Cervený, V. Ruzicka, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 503.
- [3] a) H. Eckert, Y. Kiesel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 473; b) H. Eckert, Y. Kiesel, *Synthesis* 1980, 947; c) R. Scheffold, E. Amble, *Angew. Chem.* 92 (1980) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 629; e) A. Fischli, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1167, zit. Lit.; m) Y. Ohgo, S. Takeuchi, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 283.
- [7] a) TCBOC = 2,2,2-Trichlor-*tert*-butoxycarbonyl [7b]; Aib = 2-Aminoisobuttersäure; Pro = Prolin; Val = Valin; Bzl = Benzyl; MEI = 2-Morpholinoethylisocyanid [7c]; b) H. Eckert, M. Listl, I. Ugi, *Angew. Chem.* 90 (1978) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 361; c) H. Aigner, G. Koch, D. Marquarding in W. Voelter, E. Wünsch, Y. Ovchinnikov: *Chem. Pept. Proteins, Proc. USSR-FRG Symp. 3<sup>rd</sup>, 1980*, de Gruyter, Berlin 1982, S. 209.
- [9] a) H. Eckert, D. Marquarding, unveröffentlicht; b) G. D. Smith, V. Z. Pletnev, W. L. Duax, T. M. Balasubramanian, H. E. Bosshard, E. W. Czerwinski, N. E. Kendrick, F. S. Mathews, G. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1493.

## Eine Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung\*\*

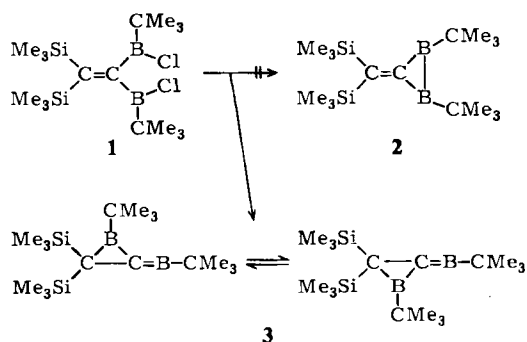
Von Hartmut Klusik und Armin Berndt\*

Mit dem 2,4-Diboramethylenecyclopropan [Boriran-2-ylidenboran (2)] 3 stellen wir die erste C=B-Bindung vor. Die Verbindung 3 entsteht bei der Reaktion von 1,1-Bis(*tert*-butylchloroboryl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethen 1<sup>[1]</sup> mit K/Na-Legierung in siedendem Pentan (Ausbeute 60%).

Die Struktur von 3 ergibt sich aus <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>[2]</sup>. Für die beiden C-Atome des C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Gerüsts erscheinen unterhalb -40°C Signale bei  $\delta = 115.2$  und 25.0 im Bereich von  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -C-Atomen; beide Signale zeigen die für an Bor gebundene C-Atome charakteristische Verbreiterung. Daher ist die Struktur eines 2,3-Di-

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Klusik  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. P. H. M. Budzelaar und Dr. S. M. van der Kerk, Utrecht, für den ersten, entscheidenden Hinweis auf die Struktur der Verbindung 3, Prof. K. Dehnicke, Marburg, und Prof. P. v. R. Schleyer, Erlangen, für Diskussionsbeiträge.



boramethylencyclopropans<sup>[3]</sup> **2** auszuschließen. Für die B-Atome erscheinen unterhalb  $-11^\circ\text{C}$  zwei Signale bei  $\delta=52$  und  $18$ , die gegenüber denen von Trialkylboranen ( $\delta^{11}\text{B}\approx 80$ ) deutlich zu hohem Feld verschoben sind. Hochfeldverschiebungen sind charakteristisch für sp-hybridisierte Boratome: für Iminoborane wurden Signale bei  $\delta=2-13$  gefunden<sup>[4]</sup>. Wir ordnen daher das Signal bei  $\delta=18$  dem B-Atom der C=B-Bindung zu; die Hochfeldverschiebung für das B-Atom im Dreiring wird vermutlich durch Konjugation mit der Doppelbindung bewirkt.

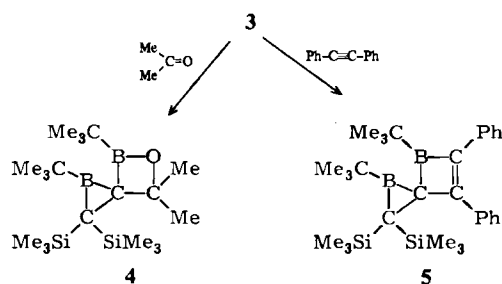


Auch für die *tert*-Butylgruppen findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterhalb  $-47^\circ\text{C}$ , im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  je zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1. Temperaturerhöhung führt bei diesen sowie bei den Signalen der Boratome über Linienverbreiterung zu Koaleszenz und Linienverschärfung. Für die beiden Trimethylsilylgruppen erscheint hingegen zwischen  $-100$  und  $+25^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nur ein scharfes Signal.

Aus den Koaleszenztemperaturen ( $-47$ ,  $-30$  bzw.  $-11^\circ\text{C}$  für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  bzw.  $^{11}\text{B}$ ) und den zugehörigen Verschiebungsdifferenzen resultiert eine Energiebarriere von  $11.4$  kcal/mol, die wir der Topomerisierung von **3** durch Dibora-methylencyclopropanumlagerung zuordnen.

**3** weist im Raman-Spektrum zwei Banden bei  $1675$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$  im Intensitätsverhältnis 4:1 auf, die wir den Valenzschwingungen  $^{11}\text{B}=\text{C}$  bzw.  $^{10}\text{B}=\text{C}$  zuordnen.

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser ist **3** monatelang haltbar, einstündiges Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  ruft keine Veränderung hervor. Die Beständigkeit der Verbindung dürfte auf sterischer Abschirmung durch die vier großen Substituenten beruhen. Schon das Derivat von **3**, in dem eine Trimethylsilylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt ist, dimerisiert. **3** reagiert mit Aceton bei  $-60^\circ\text{C}$  zum 1,2-Oxaboretan **4**, mit Tolan bei  $-30^\circ\text{C}$  zum 2-Boretan **5**.



Die Strukturen von **4** und **5** sind in Einklang mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[2]</sup>. Die räumliche Nähe einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe zu einer Methyl- bzw. Phenylgruppe in **4**

bzw. **5** äußert sich bei **4** in behinderter Rotation dieser Trimethylsilylgruppe, bei **5** in deutlicher Abschirmung ihrer Protonen ( $\delta^1\text{H}=-0.23$  gegenüber  $+0.2$  bei **4**). Bei Raumtemperatur entstehen aus **4** und **5** Produkte, deren Struktur zur Zeit untersucht wird.

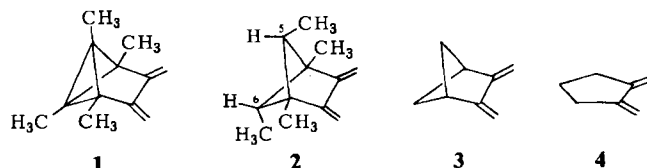
Eingegangen am 28. Februar,  
in veränderter Fassung am 22. September 1983 [Z 292]

- [1] H. Klusik, C. Pies, A. Berndt, unveröffentlicht.  
[2] **3**: farblose Flüssigkeit,  $K_p=65^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.23$  (s, 18 H, *t*Bu, RT),  $1.26$ ,  $1.11$  (s, je 9 H, *t*Bu,  $-55^\circ\text{C}$ ),  $0.02$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>, RT);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=115.2$  (s, 1 C, C=B;  $-90^\circ\text{C}$ ),  $32.3$  (q, 6 C, *t*Bu, RT),  $31.6$ ,  $30.7$  (q, je 3 C, *t*Bu,  $-90^\circ\text{C}$ ),  $23.2$ ,  $17.6$  (s, je 1 C, B-CMe<sub>3</sub>,  $-90^\circ\text{C}$ ),  $25.0$  (s, 1 C, BCSi,  $-90^\circ\text{C}$ ),  $-0.3$  (s, 6 C, SiMe<sub>3</sub>, RT);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=34$  (RT),  $52$ ,  $18$  (je 1 B,  $-30^\circ\text{C}$ ); MS (Intensitäten [%] im Moleküllonenbereich  $m/z$  304–309): exp.  $4.07$ ,  $44.05$ ,  $100$ ,  $25.95$ ,  $11.83$ ,  $5.59$ ; ber.  $4.66$ ,  $41.82$ ,  $100$ ,  $29.43$ ,  $9.86$ ,  $1.75$ . – **4**: weißer Feststoff, Zersetzung bei RT,  $\tau_{1/2}\approx 3$  d;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta=1.56$ ,  $1.42$  (s, je 3 H, CH<sub>3</sub>),  $1.20$ ,  $0.95$  (s, je 9 H, *t*Bu),  $0.21$ ,  $0.19$  (s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta=88.8$  (s, 1 C, CO),  $40.3$ ,  $26.0$  (s, je 1 C, BCB bzw. BCSi),  $30.4$ ,  $29.6$  (q, je 1 C, CH<sub>3</sub>),  $29.2$ ,  $28.2$  (q, je 3 C, *t*Bu),  $23.0$ ,  $22.5$  (s, je 1 C, B-CMe<sub>3</sub>),  $5.8$ ,  $5.6$ ,  $4.8$  (q, je 1 C, SiMe<sub>3</sub>),  $5.6$  (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>, RT),  $3.7$  (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta=81$  (1 B, BC<sub>3</sub>),  $57$  (1 B, BO). – **5**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta=7.6-7.2$  (m, 10 H, arom. H),  $1.19$ ,  $0.91$  (s, je 9 H, *t*Bu),  $0.14$ ,  $-0.23$  (s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta=180.1$  (br, 1 C, sp<sup>2</sup>-C),  $144.8$ ,  $137.4$ ,  $137.1$  (s, je 1 C, sp<sup>2</sup>-C),  $128.6-127.4$  (10 C, sp<sup>2</sup>-CH),  $56.2$ ,  $27.0$  (s, je 1 C, BCB bzw. BCSi),  $30.3$ ,  $28.8$  (q, je 3 C, *t*Bu),  $24.1$ ,  $22.0$  (s, je 1 C, B-CMe<sub>3</sub>),  $3.1$  (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>);  $\delta^{11}\text{B}$  wegen Linienbreite von  $2500$  Hz nicht bestimmbar.  
[3] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4843.  
[4] P. Paetzold, C. von Plötho, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819; H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C. Narula, A. Konstantinov, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1453.

### 3,4-Bismethylentricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan – Synthese und Diels-Alder-Addition an Tetracyanethylen\*\*

Von Franz Lanzendörfer und Manfred Christl\*

Die Addition von Tetracyanethylen (TCNE) an das Dien **1** läuft 30 500 000mal so schnell ab wie die von TCNE an **2**<sup>[1]</sup>. Hogeveen et al.<sup>[1]</sup> brachten diesen drastischen Unterschied mit Orbitalwechselwirkungen zwischen den gespannten  $\sigma$ -Systemen und den ungesättigten Brücken in **1** und **2** sowie in ihren TCNE-Addukten in Zusammenhang.



Eine andere Erklärung gaben kürzlich Schwager und Vogel<sup>[2]</sup>; sie vermuteten, daß die *syn*-ständigen Methylgruppen an C-5 und C-6 von **2** durch sterische Hinderung die TCNE-Addition verzögern, da der methylgruppenfreie Kohlenwasserstoff **3** mit der 850fachen Geschwindigkeit reagiert (Tabelle 1). Selbst in **3** verursacht der Cyclobutanring noch eine sterisch bedingte Reaktionsverlangsamung, da das im Zeitmittel ebene **4** bei nahezu gleicher HOMO-Energie TCNE 1400mal so schnell anlagert wie **3**<sup>[3]</sup> (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. M. Christl, F. Lanzendörfer  
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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