

topologischen Ladungsstabilisierung läßt sich als Regel formulieren: *Besonders stabile Strukturen entstehen, wenn im homoatomaren, isoelektronischen Referenzgerüst Positionen größter Ladungsdichte durch elektronektivere Heteroatome ersetzt werden.* Gemäß dieser Regel sollte die Struktur von PS_3As_3 bei Kenntnis der Ladungsdichten in P_7^{3-} (Schema 1) und der Elektronegativitäten von S, P und As^[6] genau so sein, wie sie vorgeschlagen wurde^[1]. Die Regel der topologischen Ladungsstabilisierung ermöglichte es, die richtige Reihenfolge relativer Stabilitäten für eine große Zahl planarer, zweidimensional konjugierter Moleküle vorauszusagen^[4]. PS_3As_3 ist eines von vielen Beispielen, die die Gültigkeit dieser Regel auch für dreidimensionale Strukturen demonstrieren^[7,8].

Obwohl Ladungsdichten aus EH-Rechnungen generell als zu groß angesehen werden, sollte doch ihre Reihenfolge – und nur die benötigt man für die Anwendung unserer Regel – richtig wiedergegeben werden. Die Ladungsdichten in P_7^{3-} wurden unter Verwendung von 3d-AOs im Basissatz errechnet. Ohne d-AOs, aber mit einem EH-Ladungs-Iterationsprogramm wird qualitativ das gleiche Ergebnis erhalten: die Brücken tragen die größte Ladungsdichte, dann folgen die apicale und schließlich die basalen Positionen. Wichtig ist, daß unsere Regel als Referenzgerüst ein homoatomares System voraussetzt, das isoelektronisch und isostrukturell mit dem interessierenden heteroatomaren System ist. Die Ladungsverteilungen in einem heteroatomaren Gerüst kann sich durchaus von der im homoatomaren Referenzsystem unterscheiden. Beispielsweise ist, so berichten Paddock et al.^[9], in P_4S_3 das apicale P-Atom etwas positiver als die basalen P-Atome, also genau umgekehrt wie bei P_7^{3-} ; danach sollte als stabilstes Produkt der Atomaustauschreaktion nach Gleichung (a) AsS_3P_3 sein, in dem das As-Atom die apicale Position einnimmt. Bestimmend für die – wahrscheinlich größte – Korrektur der Störung 1. Ordnung der Energie des heteroatomaren Analogons ist aber die Ladungsverteilung im nicht-gestörten, homoatomaren System^[7]. Unser Konzept verlangt keine Annahmen über den Mechanismus des P-As-Austauschs im System $\text{P}_4\text{S}_3/\text{As}_4\text{S}_3$ [Gl. (a)].

Eingegangen am 30. Januar,
ergänzt am 7. Mai 1984 [Z 696]

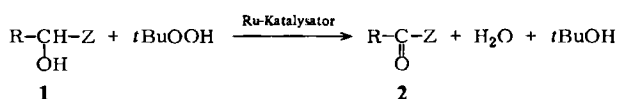
- [1] R. Blachnik, U. Wickel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 317; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 405.
- [2] O. Hassel, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.* 1 (1947) 149; P. A. Akisin, N. G. Rambidi, Ju. S. Ezov, *Zh. Neorg. Khim.* 5 (1960) 747.
- [3] J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1800.
- [4] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979.
- [5] H. G. von Schnering, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 481 (1981) 33.
- [6] Elektronegativitäten aus L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960, S. 90.
- [7] B. M. Gimarc, P. J. Joseph, unveröffentlicht.
- [8] P. J. Joseph, B. M. Gimarc, unveröffentlicht.
- [9] J. D. Head, K. A. R. Mitchell, L. Noodlemen, N. L. Paddock, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 669.

α -Ketoester und α -Ketonitrile durch Ruthenium-katalysierte Dehydrierung von α -Hydroxyestern und Cyanhydrinen mit *tert*-Butylhydroperoxid

Von Masato Tanaka*, Toshi-aki Kobayashi und Toshiyasu Sakakura



Derivate von α -Ketocarbonsäuren sind in der organischen Synthese vielfältig verwendbar. Früher beschrieben

wir die Cyanierung von Säurechloriden, die Cyanocarbonylierung von Iodiden und die zweifache Carbonylierung von Halogeniden in Gegenwart sekundärer Amine^[1-4]. Wir fanden nun, daß α -Hydroxyester und -nitrile mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart katalytischer Mengen von Rutheniumverbindungen unter sehr milden Bedingungen glatt dehydriert werden können (Tabelle 1).



a: R = Ph, Z = CO₂Et; b: R = 2-Furyl, Z = CO₂Et;

c: R = (E)-PhCH=CH, Z = CO₂Et; d: R = CH₃, Z = CO₂CH₃;

1e: ; 2e: ; f: R = Ph, Z = CN;

g: R = 2-Thienyl, Z = CN; h: R = (E)-PhCH=CH, Z = CN

Tabelle 1. Dehydrierung von α -Hydroxyestern und Cyanhydrinen mit „Ruthenium“-*tert*-Butylhydroperoxid-Systemen [a].

Versuch	1/2	Katalysator	T [°C]	t [min]	Ausb. [b] [%]
1	a	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	22	60	97.5 (82.2)
2	a	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [c]	22	60	74.2
3	a	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	22	60	71.0
4	a	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$	22	60	54.1
5	a	$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2 \cdot \text{DMSO}$	22	60	75.9
6 [d]	a	RuCl_3	22	60	87.5
7 [d, e]	a	RuCl_3	22	42	88.3
8 [d]	a	RuBr_3	22	12	85.0
9	a	5% Ru/C	22	60	69.9
10	a	5% Ru/C [f]	22	60	61.1
11 [d, e]	a	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	22	66	78.0
12 [d]	b	RuCl_3	22	30	(58.0)
13 [d]	c	RuCl_3	22	60	(64.9)
14	d	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	50	60	61.9
15	e	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	50	90	40.0
16	f	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	22	60	81.7
17 [d, e]	f	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	22	60	92.7 (77.0)
18 [d, e]	f	RuBr_3	22	100	75.6
19	g	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	22	60	84.0
20	h	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	60	300	(51.0)

[a] Zu 5 mmol Edukt und 0.05 mmol Rutheniumverbindung in 5 mL Benzol wurden unter N₂ 10 mmol *tert*-Butylhydroperoxid (70proz. wäßrige Lösung) innerhalb von 10 min bei 22 °C getropft; anschließend wurde 12–300 min gerührt. [b] Gaschromatographisch bestimmt (Ausbeute nach Isolierung in Klammern). [c] 0.005 mmol Katalysator. [d] In Aceton. [e] Luft-Atmosphäre. [f] Der aus Versuch 9 zurückgewonnene Katalysator wurde wiederverwendet.

Wie die Reaktionen von Mandelsäureethylester 1a zeigen (Versuch 1–10), läßt sich die Dehydrierung, die nicht unter Inertgas durchgeführt werden muß, durch eine Vielzahl von Ru⁰-, Ru^{II}- und Ru^{III}-Verbindungen katalysieren. Der Ru/C-Katalysator (Versuch 9) wies in einem zweiten Versuch (Nr. 10) fast die gleiche katalytische Aktivität auf wie im ersten.

Die neue Dehydrierungsmethode funktioniert bei aromatischen, heteroaromatischen und olefinischen Verbindungen; Nebenprodukte treten nicht auf. Bemerkenswert ist, daß die Doppelbindung von 1c und 1h nicht epoxidiert wird (Versuch 13 und 20), da allylische Alkohole durch Sharpless-Oxidation leicht epoxidiert werden^[5]. Wenig reaktive aliphatische α -Hydroxyester wie 1d und 1e konnten ebenfalls dehydriert werden; α -Hydroxyvaleronitril ergab jedoch nur Buttersäure. Das neue Verfahren ermöglicht eine einfache Synthese von α -Ketocarbonsäure-Derivaten aus leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien.

Eingegangen am 19. März 1984 [Z 761]

[*] Dr. M. Tanaka, Dr. T. Kobayashi, T. Sakakura
National Chemical Laboratory for Industry
Yatabe, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

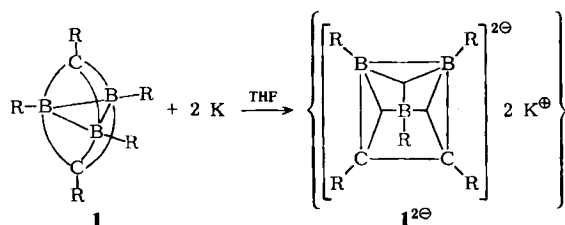
- [1] M. Tanaka, M. Koyanagi, *Synthesis* 1981, 973.
 [2] M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2959.
 [3] M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 637.
 [4] T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) C 64.
 [5] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta* 12 (1979) 63.

Das erste C_4B_6 -Carbaboran**

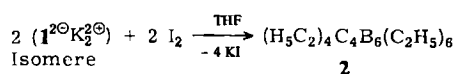
Von Roland Köster*, Günter Seidel und
 Bernd Wrackmeyer

Bei der Umsetzung von Diethylboran Et_2BH mit Acetylen fanden wir vor zwanzig Jahren einen Syntheseweg für das erste peralkylierte C_2B_3 -Carbaboran^[1] mit trigonal-pyramidalem Gerüst. Aus Pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran(5) **1**^[2a,b] konnten wir jetzt auf einem ebenfalls zunächst nicht beabsichtigten Weg das perethylierte Carbaboran **2** mit bisher unbekanntem C_4B_6 -Gerüst herstellen.

Läßt man auf **1** bei Raumtemperatur Kalium in Tetrahydrofuran (THF) einwirken, so bildet sich langsam eine tiefdunkelbraune Lösung; beim Erwärmen reagiert das Metall nicht rascher. Wenn ≥ 0.5 mol Kalium pro mol **1** aufgenommen sind, tauchen im ^{11}B -NMR-Spektrum der schwach paramagnetischen Lösung (ESR-Signale) zwei hochfeldverschobene ^{11}B -NMR-Signale ($\delta \approx -14$, -37 ; Intensitätsverhältnis 2:1) auf. Die Intensität des ^{11}B -NMR-Signals von **1** ($\delta = +13.5$ ^[2c]) geht nach Reaktion von ≥ 1 mol Kalium pro mol **1** auf ca. 50% zurück. Wir vermuten, daß sich entsprechend Schema 1 das Pentaethyl-*nido*-dicarbapentaborat(2-) **1**²⁻ bildet.



R = C₂H₅



Schema 1.

Reduziertes **1** reagiert in THF mit Iod unter rascher Aufhellung und quantitativer Abscheidung von Kaliumiodid. Aus der gelblichen Flüssigkeit erhält man neben zurückgewonnenem **1** (30–40%) das farblose, kristalline **2**^[3] (Rohausbeute > 60%; isoliert: $\leq 25\%$)^[4].

Beim Vergleich der Massenspektren^[5] von **1** und **2** fällt auf, daß im Spektrum von **2** die Peaks der Bruchstücke $M^+ - 15$ und $M^+ - 29$ praktisch völlig fehlen; dominierend sind Peaks im Bereich des Molekülions. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **2** besteht bei ca. 20°C aus vier Signalen^[3]. ^{13}C -NMR-spektroskopisch lassen sich in [D₈]Toluol

drei Sorten von Gerüst-C-Atomen ($\delta = +37.4$, $+29.2$, -6.3) im Verhältnis 1:2:1 beobachten^[3,6].

Gegen Sauerstoff und Iod ist **2** bei Raumtemperatur stabil. Von Kalium wird es in THF unter Bildung einer schwach gelben Lösung angegriffen. Wie **1**^[7] reagiert auch **2** mit wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid ab 75°C. In siedendem Toluol setzt 1 mol **2** mehr als 16 mol Trimethylamin aus dem *N*-Oxid frei. **2** löst sich sehr leicht in aliphatischen und aromatischen sowie zahlreichen weiteren Solventien (z. B. CHCl₃). Aus Diethylether oder siedendem Ethanol kann **2** umkristallisiert werden. **2** wandelt sich im festen Zustand beim Erwärmen von $-50^\circ C$ auf $> 300^\circ C$ bei $-21.5^\circ C$ und $-1.4^\circ C$ jeweils endotherm und reversibel um (DSC-Messungen^[8]); bisher konnten wegen dieser Modifikationswechsel oder Valenzisomerisierungen noch keine geeigneten Präparate zur Bestimmung von Kristall- und Molekülstruktur erhalten werden.

2 ist als Decaethyl-tetracarbadecaboran(10) ein Valenzisomer des unbekannten Decaethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantans^[9]. Vermutlich verteilen sich die 24 Valenzelektronen im C_4B_6 -Gerüst von **2** nicht wie im C_4B_6 -Adamantan auf zwölf 2e2z-Bindungen, sondern auf jeweils sechs nicht lokalisierte 2e2z- und 2e3z-Bindungen.

2, das aus zwei asymmetrisch miteinander fusionierten C_2B_3 -„Hälften“ besteht, ist das erste C_4B_6 -Carbaboran. Das Prinzip der mechanistisch im einzelnen noch zu klärenden Dimerisierung^[10,11] dürfte auch für Synthesen von weiteren Organocarbaboranen mit bekannten und neuen $C_xB_yH_{(x+y)}$ -Gerüsten und von C_xH_x -Kohlenwasserstoffen mit neuen Strukturen anwendbar sein. Die Organoreste übernehmen bei der Dimerisierung Schutzfunktionen, durch die die Cluster-Fusion ohne intermolekulare Kondensationen^[12] ermöglicht wird.

Das Gerüst des neutralen **2** gehört in die Polyeder-Reihe $C_nB_{10-n}H_{10}$ ($n=2$ bis 10) zwischen das $C_2B_8H_{10}$ -*closo*-Carbaboran und eine hypothetische $C_{10}H_{10}$ -Verbindung. In der Reihe der kohlenstoffreichen Carbaborane $C_4B_{n-4}R_n$ ^[10] ist **2** mit $n=10$ eine wichtige Ergänzung. Als Struktur bot sich für **2** das entsprechend Abbildung 1a erweiterte Archimedische Antiprisma an; wegen der $2n+4$ -Gerüstelektronen^[13] ist jedoch dieser *closo*-Typ nicht wahrscheinlich. Vielmehr ist für **2** eine *nido*-Struktur zu erwarten (Abb. 1b). Die Verteilung der Gerüstatome wurde durch homoskalar(^{11}B - ^{11}B)- und heteroskalar(^{13}C - ^{11}B)-korrelierte ^{11}B - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt. Mit einem 2D-NMR-Experiment (COSY^[14,15]) ergaben sich dabei für die skalare Kopplung $J(^{11}B$ - $^{11}B)$ meßbare Kreuzsignal-Intensitäten^[16]. Zur Auffindung der ^{13}C - ^{11}B -Nachbarschaften wurde bei der ^{13}C -NMR-Messung selektiv ^{11}B -entkoppelt^[17].

Das Ergebnis der (^{11}B - ^{11}B)- und der (^{13}C - ^{11}B)- δ -Korrelationen ist in Abbildung 2 dargestellt. Lediglich für das Boratom ⑤ kann keine zweifelsfreie Verknüpfung nachgewie-

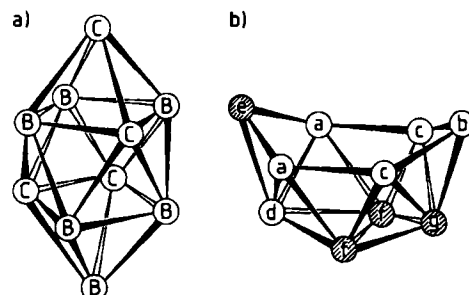


Abb. 1. a) Unwahrscheinliche Gerüststruktur von **2**; b) wahrscheinliche Gerüststruktur von **2** in Lösung.

[*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
 Dr. B. Wrackmeyer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Borverbindungen, 60. Mitteilung. – 59. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 155.