

- [150] F. Weygand, D. Hoffmann, E. Wünsch, *Z. Naturforsch. B21* (1966) 426.
- [151] Übersicht: H. Mayer, O. Isler in D. B. McCormick, L. D. Wright: *Methods in Enzymology, Vol. 18, Part C*, Academic Press, New York 1971.
- [152] K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C4.
- [153] K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1278.
- [154] T. E. Knauer, Ch. Siegfried, A. K. Willingham, J. T. Matschiner, *J. Nutr.* 105 (1975) 1519.
- [155] K. H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1351.
- [156] P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier, H. Salomon, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 520.
- [157] K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* 95 (1983) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 732; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1045.
- [158] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5850.
- [159] Neuere Übersichten: a) H. S. El Khadem: *Anthracycline Antibiotics*, Academic Press, New York 1982; b) F. Arcamone: *Doxorubicin Anticancer Antibiotics*, Academic Press, New York 1981.
- [160] W. D. Wulff, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 434.
- [161] K. H. Dötz, M. Popall, noch unveröffentlicht.
- [162] A. S. Kende, Y. G. Tsay, J. E. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1967.
- [163] K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [164] U. Schubert, P. Friedrich, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 175.
- [165] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 3 (1964) 170.
- [166] Übersichten: a) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; b) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 449; c) T. J. Katz, *ibid.* 16 (1977) 283; d) K. Weiss in [7a], S. 237.
- [167] J. L. Herrisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141 (1970) 161.
- [168] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4251.
- [169] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7808.
- [170] T. J. Katz, W. H. Hersh, *Tetrahedron Lett.* 1977, 585.
- [171] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4247.
- [172] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4515.
- [173] R. R. Schrock, *Science* 219 (1983) 13.
- [174] P. Cossee, *J. Catal.* 3 (1964) 80.
- [175] J. Boor, Jr.: *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York 1979.
- [176] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 604.
- [177] H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2331.
- [178] H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4942.
- [179] T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 422.
- [180] R. Dietz, K. H. Dötz, D. Neugebauer, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 59.
- [181] Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2981.

## ZUSCHRIFTEN

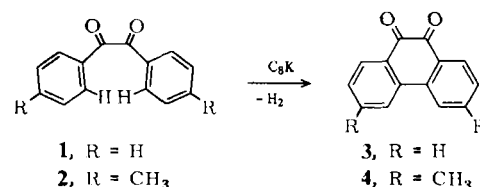
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### Phenanthrenchinon aus Benzil: Eine neuartige Synthese mit Kalium-Graphit-Intercalationsverbindungen

Von Dov Tamarkin, Daphna Benny und  
Mordecai Rabinovitz\*

Die Kalium-Graphit-Intercalationsverbindung  $C_8K$  reagiert aufgrund ihrer hochgeordneten Struktur anders als freies dispergiertes Kalium<sup>[1]</sup>. Kürzlich fanden wir, daß  $C_8K$  1,2-Dibromide stereospezifisch debromiert und Ketone reduktiv in hohen Ausbeuten zu Pinacolen kuppelt. Die spezifische Reaktivität des Reagens erklären wir mit einem „layer-edge-Mechanismus“<sup>[2]</sup>: Ketonmoleküle assoziieren mit Kaliumatomen am Rand einer Graphitschicht, wobei Radikalanionen entstehen; unter CC-Verknüpfung bilden sich schließlich die Pinacole<sup>[2b]</sup>. Wir berichten hier über eine neuartige Reaktion zwischen  $\alpha$ -Diketonen und

$C_8K$ , die Umwandlung von Benzil 1 und *p,p'*-Dimethylbenzil 2 in Phenanthrenchinon 3 bzw. 3,6-Dimethylphenanthrenchinon 4.



Diese intramolekulare CC-Verknüpfung verläuft in Tetrahydrofuran (THF) mit guter Ausbeute (70–72%) und ergibt Produkte hoher Reinheit<sup>[3]</sup>; mit dispergiertem Kalium werden lediglich Spuren der Chinone erhalten. Die gleichen Reaktionen ergeben in Benzol oder Cyclohexan Ausbeuten von nur 35% bzw. 32%<sup>[5]</sup>.

Diese CC-Verknüpfung eröffnet einen neuen Syntheseweg für Phenanthrenchinon und seine Derivate; die notwendigen substituierten Benzil-Derivate sind leicht aus den entsprechenden Benzaldehyden herzustellen.

$H_2$  entsteht während der Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit. Dies deutet an, daß der Prozeß oberflächenkontrolliert verläuft, d. h., die Geschwindigkeit ist abhängig von der Zahl der an der Oberfläche exponierten Kaliumatome. Dies ist in Einklang mit dem Mechanismus der bimolekularen Reduktion von Ketonen mit  $C_8K$ <sup>[2b]</sup>.

Eingegangen am 5. März,  
ergänzt am 23. Mai 1984 [Z 739]

[\*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, D. Tamarkin, D. Benny  
Department of Organic Chemistry, The Hebrew University  
Jerusalem 91904 (Israel)

[1] Übersicht: a) M. A. M. Boersma, *Catal. Rev. (Sci. Eng.)* 10 (1974) 243; b) A. McKillop, D. W. Young, *Synthesis* 1979, 401, 481; c) R. Setton, F. Be-guin, *Synth. Met.* 4 (1982) 299.

- [2] a) M. Rabinovitz, D. Tamarkin, *Synth. Commun.*, im Druck; b) D. Tamarkin, M. Rabinovitz, *Synth. Met.* 9 (1984) 125.  
 [3] Arbeitsvorschrift: C<sub>8</sub>K wurde aus Kalium und Graphit durch Rühren bei 200°C hergestellt. Siehe hierzu: J. M. Lallancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3058. - 3: Zu frisch hergestelltem C<sub>8</sub>K (1.2 g, 12.5 mmol) in 20 mL wasserfreiem THF werden unter Inertgas 0.525 g (2.5 mmol) Benzil **1** in 30 mL THF gegeben; nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur (H<sub>2</sub>-Entwicklung) wird die rote Reaktionsmischung vorsichtig mit Wasser versetzt, filtriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Verdampfen des Solvens werden 3.7 g (1.8 mmol) **3** (70% Ausbeute, Fp = 208°C, aus Ethanol, Lit. 208–210°C [4]) erhalten. - 4: 72% Ausbeute, Fp = 216°C, aus Methanol, Lit. 212–213°C [4].  
 [4] I. Heilbron: *Dictionary of Organic Compounds*, 5. Aufl., Chapman and Hall, London 1982, S. 2197, 4570.  
 [5] Die AlCl<sub>3</sub>-katalysierte Umwandlung von Benzil in Phenanthrenchinon ergibt geringe Ausbeuten: E. Abel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 324.

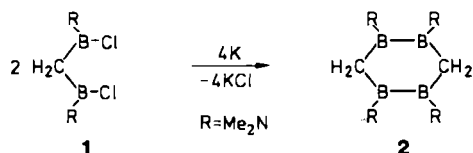
## Synthese und Struktur eines 1,2,4,5-Tetraborinans\*\*

Von Herbert Fisch, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

Frau Professor Margot Becke  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die BC-Verbindungen (RB)<sub>4</sub>(CR')<sub>2</sub>, (RB)<sub>4</sub>(CR')<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und (RB)<sub>2</sub>(CR')<sub>4</sub> mit R, R' = H, Alkyl haben wegen ihres Elektronenmangels Carbaboran-Strukturen<sup>[1]</sup>. Durch Elektrenendonator-Substituenten am Bor wird (RB)<sub>2</sub>(CR')<sub>4</sub> als 1,4-Diboracyclohexadien-Derivat stabilisiert, was erstmals bei der Fluor-Verbindung (FB)<sub>2</sub>(CR')<sub>4</sub> gelang<sup>[2]</sup>. Die Stabilitätsverhältnisse *cyclo*-Organoboran/*nido*- oder *closo*-Carbaboran sind durch PRDDO-Rechnungen an (RB)<sub>2</sub>(CR')<sub>4</sub>, (RB)<sub>3</sub>(CR')<sub>2</sub> und (RB)<sub>4</sub>(CR')<sub>2</sub> eingehend untersucht worden<sup>[3]</sup>.

Wir berichten über einen neuen, durch Dimethylamino-Gruppen stabilisierten B<sub>4</sub>C<sub>2</sub>-Ring **2**, für dessen Stammverbindung B<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub> eine *nido*-Struktur zu erwarten ist. Das wenig luftempfindliche **2** entsteht durch Enthalo-genierung



des aus Bis(dichloroboryl)methan und Me<sub>3</sub>Si–NMe<sub>2</sub> erhaltenen Bis(aminoboryl)-Derivats **1** mit Na/K-Legierung<sup>[4]</sup>. Aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Daten [δ = 0.91 (d, J = 10.3 Hz, 2 H), 1.50 (d, 2 H), 2.80 (s, 12 H), 2.83 (s, 12 H)] ist ein planarer Ring auszuschließen. Bis 105°C koaleszieren weder die CH<sub>2</sub>- noch die CH<sub>3</sub>-Signale (in [D<sub>8</sub>]Toluol), was auf eine relativ starre Konformation und eine starke (BN)-π-Bindung hindeutet. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei δ = 53.7 ist typisch für ein Diboran mit Alkyl- und Me<sub>2</sub>N-Substituenten<sup>[6]</sup>. Im Massenspektrum erscheint bei m/z 248 (M<sup>+</sup>, 100%) das für vier Boratome charakteristische Isotopenmuster. Bei m/z 124/125 (50%) wird M<sup>+</sup>/2 beobachtet. Präparative Hinweise auf 1,2-Bis(dimethylamino)diborinan, den entsprechenden Dreiring, konnten nicht gefunden werden.

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei kri-

stallographisch unabhängigen, zentrosymmetrischen Molekülen, die sich nur geringfügig unterscheiden (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. Der Ring liegt in der Sesselform vor. Der Winkel zwischen den Ebenen durch die vier Boratome und durch B1–C1–B2 beträgt ca. 50°. Die Bor- und Stickstoffatome sind planar koordiniert, wobei die Boratome etwas stärker von den zugehörigen Ebenen abweichen (bis zu 0.05 Å). Die Verdrehung zwischen den Ebenen NBBC und BNC<sub>2</sub> ist gering (2–6°) und ermöglicht eine gute π-Wechselwirkung mit einem kurzen B–N-Abstand. Die Abstände im Ring entsprechen den Werten für Einfachbindungen.

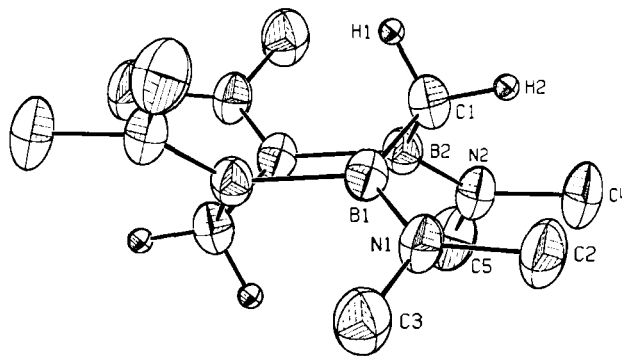


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines der beiden Moleküle von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, für Methylen-H-Atome willkürlich; Methyl-H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (gemittelte Werte für beide Moleküle, Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°): B–B 1.711, C–B 1.590, B–N 1.405, N–C 1.457; B–C–B 105.5, C–B–B 113.3, C–B–N 122.2, B–B–N 124.0, C–N–C 111.3, B–N–C 124.1 [7].

Ein Vergleich mit Hexakis(dimethylamino)cyclohexaboran<sup>[8]</sup> und 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-dithiatetaborinan<sup>[9]</sup> zeigt, daß in allen drei Verbindungen die B–B- und B–N-Abstände gleich groß sind und die Planarität der XBB–NC<sub>2</sub>-Gruppe erhalten bleibt. Während das Cyclohexaboran wie das Tetraborinan **2** in der Sesselform vorliegt, nimmt das Dithiatetaborinan eine Twist-form ein.

Eingegangen am 26. März 1984 [Z 777]

- [1] T. Onak in E. L. Muetterties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975.  
 [2] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4585.  
 [3] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.  
 [4] Arbeitsvorschrift: **2**: Zu 6.0 g (33.8 mmol) (Cl<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [**5**] in 35 mL Pentan werden 7.9 g (67.5 mmol) Me<sub>3</sub>Si–NMe<sub>2</sub> in 35 mL Pentan getropft. Nach 2.5 h Erhitzen unter Rückfluß destilliert man **1** (5.5 g, 84%) bei 25°C/0.01 Torr. Zu der aus 1.44 g (37 mmol) K und 0.1 g (4.3 mmol) Na hergestellten Legierung werden 4.0 g (20.6 mmol) **1** in 40 mL Pentan gegeben, wobei die Reaktion unter Blaufärbung eintritt. Nach 3 d Rühren bei 20°C wird filtriert. Man destilliert **2** bei 65°C/0.01 Torr und kristallisiert es aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> um (0.73 g, 29%; Fp = 144°C, Zers.).  
 [5] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2472.  
 [6] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.  
 [7] **2**, Raumgruppe P $\bar{1}$ , a = 11.386(6), b = 9.940(2), c = 7.242(3) Å, α = 96.78(3), β = 90.04(7), γ = 90.39(2)°, Z = 2; R = 0.058 für 2539 unabhängige Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung); B, C und N anisotrop, H isotrop. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50832, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [8] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* 92 (1980) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 482.  
 [9] H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* 113 (1980) 342.

\* Prof. Dr. W. Siebert, Dr. H. Pritzkow, H. Fisch  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.