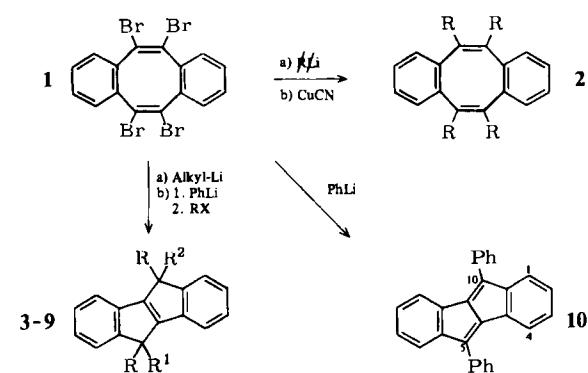


no[2,1-*a*]inden **10**, das mit einem auf unabhängigem Weg synthetisierten Vergleichspräparat^[6] identisch ist [$F_p = 247-248^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.84$ (td, 2 H), 6.90 (td, 2 H), 7.03 (dm, 2 H), 7.24 (dm, 2 H), 7.45 (tt, 2 H), 7.52 (tm, 4 H), 7.67 (dm, 4 H)]. Versetzt man die Phenyllithium-Reaktionsmischungen, die, wie die anderen auch, dunkel sind, bei tiefen Temperaturen mit ethanolischem Chlorwasserstoff, Iodmethan oder Iodbenzol, so entstehen die Abkömmlinge **7-9** von 5,10-Dihydroindeno[2,1-*a*]inden.



	R	R ¹	R ²	Fp [°C]
3	Me	Me	Me	214
4	nBu	nBu	nBu	154
5	tBu	tBu	H	145
6	tBu	H	H	165
7	Ph	H	H	286
8	Ph	Me	Me	276
9	Ph	Ph	Ph	351

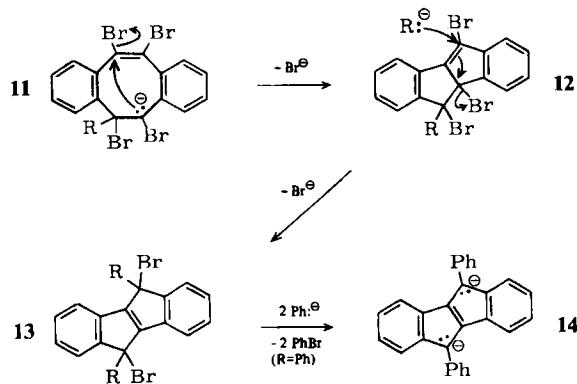
Die Strukturen von **3** bis **9** wurden durch Analysen und insbesondere $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, deren charakteristische Signale in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, bestätigt.

Tabelle 1. Ausgewählte $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **3-9** (CDCl_3 , rel. TMS, δ -Werte) [a].

Position	3	4	5	6	7	8 [b]	9
5, 10	44.9	54.0	68.6/ 55.1	56.3	49.9	52.4/ 52.3	61.8
4a, 9a	137.9	140.7	143.2/141.7	142.8	138.2	142.4/142.3	141.4
4b, 9b	{ 155.5	155.3	159.0/154.6/	155.4	152.5	159.2/157.0/	155.9
5a, 10a	{ 158.9	155.9	154.2/151.4	150.9	151.2	156.8	154.0

[a] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ -Werte): **3**: 1.53 (s, 12 H), 7.22 (td, 2 H), 7.29 (td, 2 H), 7.40 (d, 2 H), 7.42 (d, 2 H); **4**: 0.65 (t, 12 H), 0.71-1.3 (m, 16 H), 2.00 (t, 8 H), 7.1-7.4 (m, 8 H); **5**: 1.03, 1.08 (je s, zusammen 18 H), 1.28 (s, 9 H), 3.59 (s, 1 H), 7.00-7.90 (m, 8 H); **6**: 1.18 (s, 18 H), 3.46 (s, 2 H), 7.06 (td, 2 H), 7.22 (td, 2 H), 7.42 (d, 2 H), 7.48 (d, 2 H); **7**: 4.97 (s, 2 H), 7.05-7.20 (m, 6 H), 7.20-7.35 (m, 12 H); **8** [b]: 1.94, 1.99 (je s, zusammen 6 H), 7.0-7.5 (m, 18 H). [b] Bei 240°C schmelzendes *cis-trans*-Gemisch.

Ein allen isolierten Produkten Rechnung tragendes, vorläufiges Reaktionsschema läßt sich über die einleitende Addition eines R^\ominus -Ions an **1** zu **11** formulieren, an die sich transanulare Addition-Eliminierung zu **12** anschließt^[7]. In einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion mit weiterem R^\ominus könnte daraus ein Zwischenprodukt **13** gebildet werden, das nun in unterschiedlicher Weise weiterreagiert: Mit Alkyllithium tritt erneute Substitution zu den Tetra-, Tri- und Dialkylderivaten **3-6** ein. Phenyllithium kann sowohl eliminierend an einem Bromatom unter Bildung von **10**, als auch in einem doppelten Halogen-Metall-Austausch unter Bildung des Dianions **14**^[8] angreifen, welches sich mit Elektrophilen zu **7-9** abfangen läßt.



Nur in einem Falle ist uns bisher die nucleophile Substitution an **1** unter Gerüsterhaltung gelungen: Bei der Umsetzung von **1** mit Kupfer(I)-cyanid in *N*-Methylpyrrolidon entstehen bis zu 30% 5,6,11,12-Dibenzos[*a,e*]cyclooctentetracarbonitril **2**, $\text{R} = \text{CN}$ [$F_p = 350^\circ\text{C}$, $\nu_{\text{CN}} = 2210 \text{ cm}^{-1}$], dessen symmetrisches $^1\text{H-NMR}$ -Signalmuster ($\delta_{\text{AA}'} = 7.59$, $\delta_{\text{BB}'} = 7.48$) den nichtumgelagerten Gerüsttyp belegt. Wir haben inzwischen Hinweise dafür, daß auch Reaktionen von **6** mit den weniger polaren Grignard- sowie mit Organolithium-Verbindungen in weniger polaren Solventien wie Diethylether unter Gerüsterhaltung verlaufen.

Eingegangen am 10. Mai 1984 [Z 826]

- [1] D. Hellwinkel, G. Reiff, V. Nykodym, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1013; D. Hellwinkel, G. Haas, *ibid.* 1979, 145.
- [2] M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967, S. 197.
- [3] H.-J. Hasselbach, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1979.
- [4] B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford 1974, S. 155f.
- [5] G. Reiff, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.
- [6] K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 3071.
- [7] Vgl.: A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, D. Hauger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 647.
- [8] Vergleichbare Dianionen: I. Willner, J. Y. Becker, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 395; T. Uyehara, T. Honda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1977, 1233.

Schneller Protonentransfer als Ursache für einen ungewöhnlich großen Nachbargruppeneffekt**

Von Günter Wulff*, Manfred Lauer und Helmut Böhnke

Im Zusammenhang mit Studien zur chemoselektiven Affinitätschromatographie^[1] untersuchten wir die Veresterung von Arylboronsäuren mit Diolen in organischen Lösungsmitteln. Das Ziel war, die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, um die Reaktion auch für sehr schnelle Chromatographie (HPLC) an polymergebundener Boronsäure brauchbar zu machen^[2]. Dabei fanden wir kürzlich^[3], daß die Gleichgewichtseinstellung bei *o*-(Dimethylamino-methyl)phenylboronsäuren um viele Zehnerpotenzen

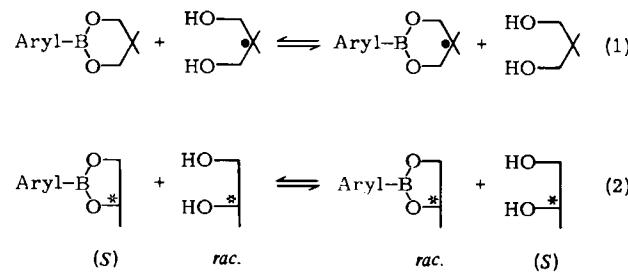
[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. M. Lauer [*], Dipl.-Chem. H. Böhnke
Institut für Organische Chemie II der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Neue Adresse: BASF AG, Ludwigshafen.

[**] Zur Chemie von Haftgruppen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau I. Kurnuth und Herrn A. Kahnert danken wir für die engagierte Mitarbeit, Herrn A. Dölle, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, für die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren. - 4. Mitteilung: [3].

schneller als bei unsubstituierter Phenylboronsäure ist. Wir haben jetzt weitere Verbindungen synthetisiert^[4], die zum Teil eine noch erheblich stärkere Beschleunigung zeigen und aus deren Struktur und Reaktivität sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Nachbargruppenbeteiligung ziehen ließen.

Zur Untersuchung der Reaktivität wurde die Umesterungsgeschwindigkeit in den entarteten Gleichgewichten (1) und (2) gemessen (siehe auch ^[3]). Bei schneller Reaktion konnte in Gl. (1) die Geschwindigkeit durch dynamische NMR-Spektroskopie bestimmt werden, wobei die



Koaleszenztemperatur (T_c) für die Methylgruppen des Diolanteils ermittelt wurde. Weniger reaktive Ester ließen sich mit dieser Methode nicht untersuchen. In diesem Falle verfolgte man die Umesterung des optisch aktiven (S)-1,2-Propandiolesters (Ester **b**) mit racemischem 1,2-Propandiol polarimetrisch [Gl. (2)]. Der Meßbereich beider Methoden überlappte bei den Estern **5a** und **5b**, so daß die Werte in gewissem Umfang korreliert werden konnten (zur Auswertung und Abschätzung der relativen Geschwindigkeiten siehe ^[3], dort Anmerkung 37).

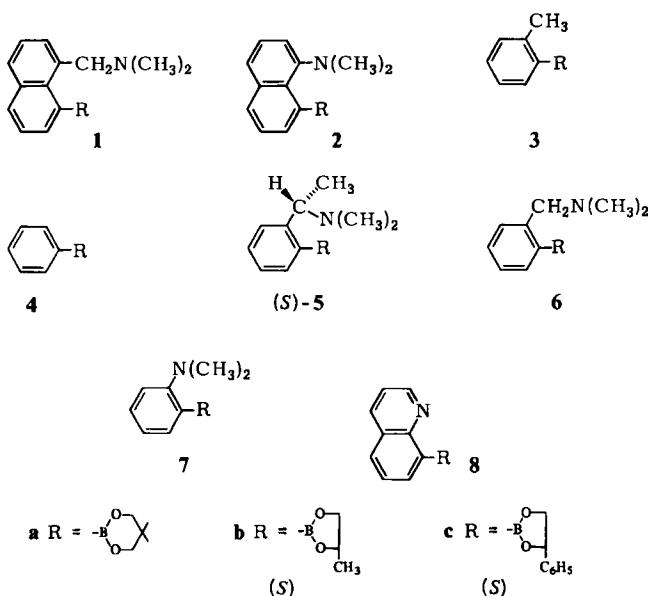


Tabelle 1 zeigt, daß bei insgesamt recht ähnlicher Struktur der stickstoffhaltigen Arylboronsäureester Reaktivitätsunterschiede in ungewöhnlicher Größenordnung auftreten (mehr als 14 Zehnerpotenzen zwischen 1 und 8). Ein basisches Stickstoffatom im günstigen Abstand zum Boronester verursacht bei den Verbindungen 6a, 7a und 8a eine Beschleunigung gegenüber dem unsubstituierten Phenylboronsäureester 4 von etwa $8 \cdot 10^7$, $2 \cdot 10^8$ bzw. $4 \cdot 10^9$. Die für den Chinolinboronsäureester 8a gemessene Beschleunigung weist auf einen ungewöhnlich großen Nachbar-

gruppeneffekt hin, wie er in dieser Größenordnung selten beobachtet wird^[6].

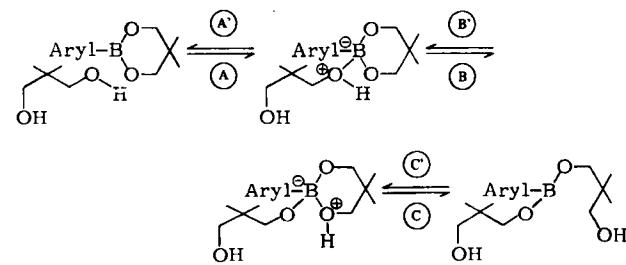
Tabelle 1. Koordination und Esteraustausch.

¹¹ B-NMR [a]		$\Delta G_c^+ (B-N)$ [kJ/mol] ($T_c/\Delta\nu$ [°C/Hz]) [b]		relative Geschwindigkeit für Umesterungen	
				nach Gl. (2) [c]	nach Gl. (1) [d]
				($\tau_{1/2}$ [s])	($T_c/\Delta\nu$ [°C/Hz])
1a	4.9	1c	77 (+ 85/7.2)	1b	$\leq 10^{-6}$ [f]
2a	20.8		[e]	2b	$7 \cdot 10^{-4}$ (11000)
3a	27.7		—	3b	0.03 (240)
4a	27.2		—	4b	0.13 (62)
5a	13.6	5c	56 (+ 4/31)	5b	1 (8)
6a	14.3	6c	53 (- 32/3.0)		5a 1 (+ 135/13.2) 6a 10^7 (- 45/13)
7a	27.9		—		7a $3 \cdot 10^7$ (- 58/11)
8a	28.7		—		8a $5 \cdot 10^8$ (- 85/≈ 21)

[a] $^{11}\text{B-NMR}$ auf externen Standard $\text{BF}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bezogen; δ -Werte. [b] ΔG^\ddagger -Werte für den B–N-Bindungsbruch aus der Koaleszenz der *N*-Methylgruppen der Ester **c** ermittelt; T_c = Koaleszenztemperatur (Methodik siehe [5]). [c] Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für die Umesterung der Ester **b** durch polarimetrische Messung bei 20.0°C ermittelt (Ester **b** und *rac*-1,2-Propandiol je 0.01 M in Aceton. Methodik siehe [3]). [d] Koaleszenztemperaturen für die Methylgruppen des Diolanteils (Ester **a** und Diol je 0.2 M . Methodik siehe [3]). [e] Durch sterische Hinderung ist hier unabhängig von einer B–N-Koordination eine freie Rotation der beiden Substituenten blockiert. [f] Nach 14 d kaum Reaktion nachweisbar.

Die starken Reaktivitätsunterschiede können nicht durch den unterschiedlichen Hybridisierungsgrad am Bor erklärt werden, wie er sich durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie¹⁷ ermitteln lässt. Man erkennt in Tabelle 1 sp^2 -hybridisierte Ester (3a, 4a, 7a, 8a) neben solchen mit mehr oder weniger starker sp^3 -Hybridisierung (2a < 6a < 5a < 1a). Selbst bei weitgehender sp^3 -Hybridisierung wie in 6a kommt es zu einer ähnlich schnellen Umesterung wie in 7a: Das Gleichgewicht zwischen den Formen mit geschlossener und geöffneter B–N-Bindung stellt sich sehr schnell ein, wie die niedrigen ΔG_c^\ddagger -Werte (Tabelle 1) für die B–N-Bindungsöffnung zeigen. Durch eine sehr starke B–N-Wechselwirkung wie in 1a wird jedoch der primäre nucleophile Angriff des Alkohols auf das Bor (Schritt A, Schema 1) soweit blockiert, daß es zu einer extremen Verlangsamung der Reaktion kommt.

Die starke Reaktionsbeschleunigung in 6a, 7a und 8a beruht nicht auf einem durch die basische Aminogruppe hervorgerufenen, vorgelagerten Gleichgewicht unter Bildung von Alkoholat, da zugesetzte Amine wie Chinolin,



Schema 1.

Dimethylbenzylamin, Dimethylanilin oder Triethylamin bei Umsetzungen von Estern von **3** nur einen geringen beschleunigenden Effekt haben.

Die Umesterungsreaktion (2) der Ester **3b** und **4b** zeigt bei Verwendung von Diol, das an den OH-Gruppen deuteriert ist, einen kinetischen Deuterium-Isotopeneffekt von $k_H/k_D = 4-5$. Ein solcher Isotopeneffekt konnte bei den Estern **5a**, **6b** und **8b** nicht nachgewiesen werden. Daraus muß geschlossen werden, daß bei der Umesterung von Estern **3** und **4** der Protonentransfer (Schritt B, Schema 1) geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei den Estern **6** und **8** (und wohl auch **7**) wird offenbar dieser Protonentransfer durch eine in geeignetem Abstand vorhandene basische Gruppierung so stark beschleunigt, daß jetzt ein anderer (wahrscheinlich C) der langsamste Schritt wird. Beim Ester **1** dürfte Schritt A wegen der Konkurrenz mit der B-N-Bindung, bei den Estern **2** und **5**^[8] wegen sterischer Hindernis geschwindigkeitsbestimmend sein.

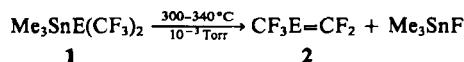
Eingegangen am 24. Mai 1984 [Z 852]

- [1] G. Wulff, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 2093.
- [2] Siehe z. B. auch: U. Glad, S. Ohlson, L. Hansson, U. Mannson, K. Mosbach, *J. Chromatogr.* **200** (1980) 254; Firmenschrift: *Boronate Ligands in Biochemical Separations*, Amicon Corporation, Danvers 1981.
- [3] M. Lauer, H. Böhnke, R. Grotstollen, M. Salehnia, G. Wulff, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] Die Ester **1**, **2**, **3**, **7** und **8** wurden nach konventionellen Methoden neu synthetisiert und charakterisiert. Zur Herstellung der übrigen Ester siehe [3] und dort zitierte Literatur.
- [5] T. Burgemeister, R. Grobe-Einsler, R. Grotstollen, A. Mannschreck, G. Wulff, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3403.
- [6] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **17** (1980) 183.
- [7] Siehe z. B. H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
- [8] Der außerordentlich starke Abfall der Geschwindigkeit durch Einführung einer α -Methylgruppe (von **6a** zu **5a**) ist mit den gegenwärtigen Daten nicht vollständig erklärbar.

Einfache Synthese von Heteroalkenen $\text{CF}_3\text{E}=\text{CF}_2$ ($\text{E}=\text{P}$, As)**

Von Joseph Grobe* und Duc Le Van

Das Phosphaalken $\text{CF}_3\text{P}=\text{CF}_2$ **2a** wurde bisher durch baseinduzierte HF-Abspaltung aus $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ ^[1] oder durch basekatalysierte Umsetzung von Dimethylzink mit $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ ^[2] hergestellt, d. h. durch Verfahren, die **2a** nicht rein und nur in geringen Ausbeuten liefern. Bei der erneuten Untersuchung der Zerfallsreaktion der Stannane **1**^[3] fanden wir nun eine einfache, quantitative Synthesemethode für **2**.



a, $\text{E}=\text{P}$; b, $\text{E}=\text{As}$

Die Heteroalkene **2** entstehen durch Thermolyse von **1** bei 10^{-3} Torr und werden aus der Gasphase auf -196°C abgeschreckt. Pyrolyseexperimente im Einlaßteil eines Massenspektrometers ergaben einen optimalen Temperaturbereich von $300-340^\circ\text{C}$. Nicht umgesetztes **1** wird so oft er-

[*] Prof. Dr. J. Grobe, Dr. D. Le Van
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Reaktive $\text{E}=\text{C}-(\text{p}-\text{p})\pi$ -Systeme, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

neut durch die Heizzone geleitet, bis die Umsetzung von **1** zu **2** vollständig ist^[4]. Das Phosphaalken **2a** läßt sich ohne nachweisbaren Verlust im Hochvakuum bei 10^{-3} Torr umkondensieren, während das neue Arsaalken **2b** sehr rasch di- oder polymerisiert; trotzdem konnte es wie **2a** durch ein Tief temperatur-¹⁹F-NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert werden (Abb. 1, Tabelle 1).

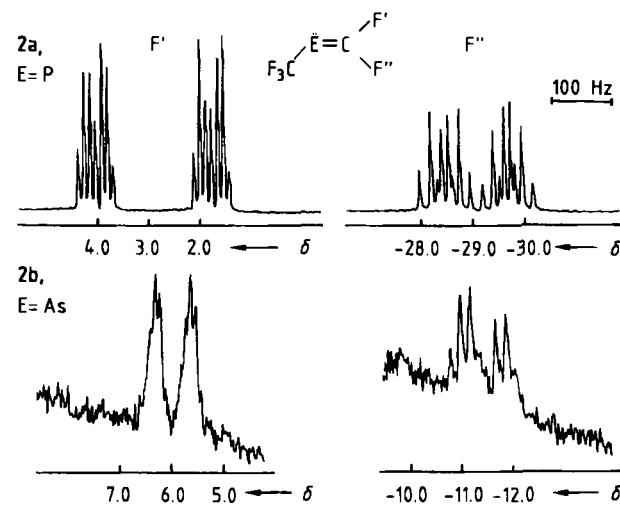
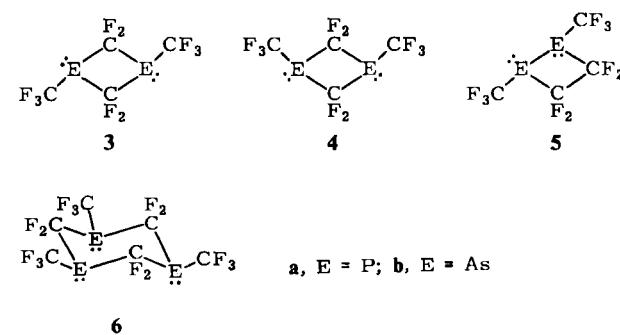


Abb. 1. Ausschnitte aus den ¹⁹F-NMR-Spektren von **2a** (oben) und **2b** (unten); es ist jeweils der Bereich der CF_2 -Gruppe abgebildet.

In den Massenspektren werden außer den Molekülpeaks [**2a**: m/z 150 (M^+); **2b**: m/z 194 (M^+)] ähnliche Abbaumuster beobachtet. $\text{CF}_3\text{As}=\text{CF}_2$ ist das bisher kleinste isolierte $\text{As}=\text{C}-(\text{p}-\text{p})\pi$ -System^[5].

Überraschend ist die für **2a** in ca. 10proz. organischen Lösungen (z. B. Toluol, Pentan) beobachtete kinetische Stabilität: So ist selbst bei 25°C erst nach etwa 10 h das Dimer nachzuweisen. Dagegen führt rasches Auftauen der Monomere in kondensierter Phase von -196°C auf Raumtemperatur zu den Polymeren $(\text{CF}_3\text{ECF}_2)_n$ ^[3]. Leitet man die Heteroalkene bei 10^{-3} Torr durch ein auf -78°C gekühltes U-Rohr, so bilden sich neben einem geringen Anteil Trimere **6** die Dimere **3-5**. Die Identifizierung der neuen cyclischen Arsenverbindungen **3b-6b** gelingt durch Vergleich der ¹⁹F-NMR-Daten (Tabelle 1) mit den Literaturwerten von **3a-6a**^[2,6].



Die Vierring-Heterocyclen **3** mit *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen sind die Hauptprodukte der [2+2]-Cycloaddition, während nur wenig *cis*-Verbindungen **4** und Kopf/Kopf-Isomere **5** entstehen; die Produktverteilung ist unter gleichen Reaktionsbedingungen für Phosphor- und Arsenverbindungen unterschiedlich:

