

Tabelle I. Mikrosomale enantioselektive Epoxidierung einfacher Olefine [7]. Die Formel bezieht sich auf die Enantiomere mit (2R)-Konfiguration (2e: (3R)-Konfiguration).



| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>     | R <sup>4</sup> | Enantiomerenverhältnis [a] | e.e. [%] [b] |
|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------------------|--------------|
| a              | H              | Me                 | H              | 30 (R) : 70 (S)            | 40 ± 1.4 [c] |
| b              | H              | Et                 | H              | 30 (R) : 70 (S)            | 40 ± 1.0     |
| c              | H              | HC=CH <sub>2</sub> | H              | 30 (R) : 70 (S)            | 40 ± 1.4     |
| d              | Me             | Me                 | H              | 43 (2R,3R) : 57 (2S,3S)    | 14 ± 1.0     |
| e              | Me             | Me                 | Me             | 0 : 0                      | 0 ± 1.0      |
| f              | H              | Et                 | Me             | 39 (R) : 61 (S)            | 22 ± 4.0     |
| g              | Me             | Et                 | H              | 48 (2R,3R) : 52 (2S,3S)    | 4 ± 1.2      |
| h              | Me             | Et                 | H              | 48 (2R,3S) : 52 (2S,3R)    | 4 ± 1.1      |

[a] Die absolute Konfiguration wurde durch Coinjektion von Oxiranen bekannter Chiralität (K. Hintzer, Dissertation, Universität Tübingen 1983) bestimmt. Die absolute Konfiguration von Vinyloxiran 2c wurde nach der „Quadrantenregel“ [6] zugeordnet. [b] Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit von mindestens sieben Inkubationen mit einer Mikrosomenpräparation. [c] Wurden mit 2-(Trichlormethyl)oxiran inhibierte mikrosomale Ansätze mit racemischem Methyloxiran 2a inkubiert, so änderte sich e.e. = 0 ± 1% in der Dampfphase nicht. Damit wird sichergestellt, daß die Komplexierungsgaschromatographisch bestimmten e.e.-Werte nicht durch enantioselektive Assoziationen im Inkubationsmedium (z. B. mit chiralen Zellmembranen) verfälscht werden.

Die höchste Enantioselektivität der Cytochrom-P-450-abhängigen Monooxygenasen wurde bei der Epoxidierung von Olefinen mit terminaler Doppelbindung (1a-c,f) beobachtet. Verlängerung der Kohlenstoffkette und Änderung des Hybridisierungsgrades der Seitenkette haben keinen Einfluß auf die Enantiomerenzusammensetzung. Dagegen wird die Enantioselektivität des Enzymsystems stark durch den Substitutionsgrad der olefinischen Doppelbindung beeinflußt. So nimmt der Enantiomerenüberschuß deutlich in der Reihenfolge Methyloxiran 2a > *trans*-2,3-Dimethyloxiran 2d > Trimethyloxiran 2e (= Null) ab. Bevorzugt wird stets das (S)-Enantiomer gebildet. Die Molekülgeometrie des Olefins 1 wirkt sich ebenfalls auf das enantioselektive Verhalten der Monooxygenasen aus. Beim Vergleich der mikrosomalen Epoxidierung isomerer Pentene beobachtet man für das 2,2-disubstituierte Oxiran 2f einen höheren Enantiomerenüberschuß als für die *cis*-*trans*-2,3-disubstituierten Verbindungen 2h und 2g. Diese *cis*/*trans*-Oxirane weisen nur einen geringen (gleichen) Enantiomerenüberschuß auf.

Die Oxirane 2 treten in „steady-state“-Konzentrationen auf, da sie durch die in der Mikrosomenfraktion vorhandene Epoxid-Hydrolase zu Diolen hydrolysiert werden. Die kontinuierliche Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung der Oxirane zeigte, daß auch diese Folgereaktion asymmetrisch abläuft („kinetische Racematspalzung“). Bei 2 wird das (S)-Enantiomer schneller als das (R)-Enantiomer abgebaut<sup>[8]</sup>. Aussagekräftige Daten bezüglich der Produkt-Enantioselektivität der Oxiranbildung können deshalb nur durch effektive Inhibition der Epoxid-Hydrolase erhalten werden<sup>[9]</sup>. Als Inhibitor diente 2-(Trichlormethyl)oxiran. Im Komplexierungsgaschromatogramm eluieren die Enantiomere des Inhibitors vor den Oxiranen 2 (vgl. auch Abb. 1). Bestimmt man Komplexierungsgaschromatographisch die Enantiomerenzusammensetzung der gebildeten Oxirane in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer, so findet man konstante Werte (enantioselektive Bildungsreaktion), solange der Inhibitor im Überschuß vorhanden ist; danach beginnt die Hydrolyse (enantioselektiver Abbau) der Oxirane. Diese Befunde un-

terstreichen die Notwendigkeit der kontinuierlichen Bestimmung des Enantiomerenüberschusses und der Konzentration des Oxirans während der Inkubation. Die dabei erstmals angewendete Methode der Komplexierungsgaschromatographie erweist sich als zuverlässiges Instrument zur Untersuchung asymmetrischer enzymatischer Reaktionen.

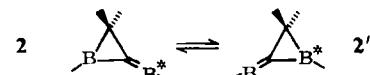
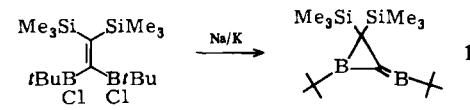
Eingegangen am 11. Mai 1984 [Z 830]

- [1] Ein bemerkenswertes Beispiel ist die enantioselektive Biosynthese von nur einem Lanosterin-Enantiomer aus prochiralem Squalen über 2,3-Squalenepoxid.
- [2] P. J. van Bladeren, R. N. Armstrong, D. Cobb, D. R. Thakker, D. E. Ryan, P. E. Thomas, N. D. Sharma, D. R. Boyd, W. Levin, D. M. Jerina, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 106 (1982) 602, zit. Lit.
- [3] T. Watabe, N. Ozawa, A. Hiratsuka, *Biochem. Pharmacol.* 32 (1983) 777; L. P. C. Delbressine, P. J. van Bladeren, F. L. M. Smeets, F. Seutter-Berlage, *Xenobiotica* 11 (1981) 589; P. R. Ortiz de Montellano, B. L. K. Mangold, C. Wheeler, K. L. Kunze, N. O. Reich, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 4208.
- [4] W. Levin, R. L. Chang, A. W. Wood, H. Yagi, D. R. Thakker, D. M. Jerina, A. H. Conney, *Cancer Res.* 44 (1984) 929, zit. Lit.
- [5] Die Enantiomerenreinheit wird als Enantiomerenüberschuß („enantioselective excess“, e.e.) angegeben. e.e. = 100 [(S) - (R)] / [(S) + (R)].
- [6] V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573; V. Schurig in J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1983, S. 59.
- [7] Der Inkubationsansatz mit 0.5 mL Gesamtvolumen enthält: Mikrosomen (1.5 mg Protein/mL), 0.15 M Phosphatpuffer pH 7.4, NADP<sup>+</sup> (10<sup>-3</sup> M), Isocitrat-Hydrogenase (0.1 I.U.), (±)-Isocitrat (8 · 10<sup>-3</sup> M), 2-(Trichlormethyl)oxiran (4 · 10<sup>-3</sup> · 9 · 10<sup>-3</sup> M), MgCl<sub>2</sub> (5 · 10<sup>-3</sup> M) und Olefin 1 (3-13 µmol). Temperatur: 37 °C. Inkubationsdauer: 30 min.
- [8] Die racemischen Oxirane werden mit Mikrosomen (1.5 mg Protein/mL) in 0.15 M Phosphatpuffer (pH 7.4) bei 37 °C inkubiert; die enzymatische Hydrolyse wird Komplexierungsgaschromatographisch untersucht. Die Inkubationsdauer (maximal 2 h) ist substratabhängig.
- [9] Unterläßt man die Inhibition der Epoxid-Hydrolase, so wird bei der mikrosomalen Epoxidation von z. B. 1,3-Butadien zu Vinyloxiran ein racemisches Produkt vorgetäuscht, da sowohl die Bildung als auch der Abbau des (S)-Enantiomers bevorzugt ist; H. M. Bolt, G. Schmiedel, J. G. Filser, H. P. Rolzhäuser, K. Lieser, D. Wistuba, V. Schurig, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 106 (1983) 112.

### Diboramethylenecyclopropan, theoretische Studien zur Struktur und zum Mechanismus der Topomerisierung\*\*

Von Peter H. M. Budzelaar, Paul von Ragué Schleyer\*  
und Karsten Krogh-Jespersen\*

Verbindungen mit BC-Doppelbindungen waren unbekannt, bis vor kurzem Berndt et al. das erste Diboramethylenecyclopropan 1 synthetisierten<sup>[1]</sup>. Bei Raumtemperatur topomerisiert 1 entsprechend dem Gleichgewicht 2 ⇌ 2' schnell (Aktivierungsenergie: 11.4 kcal/mol)<sup>[1]</sup>.



[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. P. H. M. Budzelaar  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. K. Krogh-Jespersen  
Department of Chemistry, Rutgers,  
The State University of New Jersey  
New Brunswick, NJ 08903 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P. H. M. B. dankt der Niederländischen Organisation zur Förderung der Grundlagenforschung (Z.W.O.) für ein Stipendium. Wir danken Dr. T. Clark für vorläufige Rechnungen an 2 und 6 sowie für Diskussionsbeiträge.

Unsere theoretischen Untersuchungen an  $C_2B_2H_4$ -Isomeren<sup>[2]</sup> ergaben nun für **1** eine zwar verwandte, aber doch deutlich andere Struktur (noch immer mit  $B=C$ -Bindung), und sie bestätigten den von Berndt et al. vorgeschlagenen Topomerisierungsmechanismus<sup>[3]</sup>. Wir studierten die Isomere **2–6**. Die Geometrien wurden auf HF/6-31G\*-Niveau optimiert und die Energien durch Einzelpunkt-Rechnungen bei optimierter Geometrie mit Møller-Plesset-Elektronen-Korrelationsabschätzungen dritter Ordnung (MP3) ermittelt<sup>[4]</sup>. Die relativen Energien von **3–6** zeigt Tabelle 1.

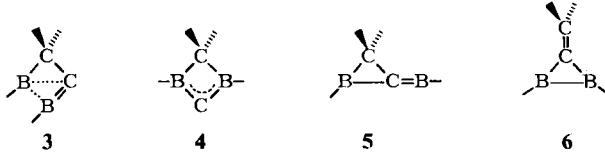


Tabelle 1. Relative Energien von **3–6** und der Einfluß von  $CH_3$ - und  $SiH_3$ -Substituenten [a].

| Verb.    | $E_{rel.}$ [b]<br>$C_2B_2H_4$ | Substituenteneffekt [c]<br>$CH_3$ an B | $E_{rel.}$ [d]<br>( $H_3Si)_2CC(BCH_3)_2$ |
|----------|-------------------------------|--|---|
| <b>3</b> | 0                             | 0                                      | 0   |
| <b>4</b> | 14.3                          | -5.6                                   | 10.2                                      |
| <b>5</b> | 26.2                          | -7.3                                   | 15.3                                      |
| <b>6</b> | 24.4                          | 1.9                                    | 23.8                                      |

[a] Energien in kcal/mol bezogen auf **3** = 0 kcal/mol. [b] MP3/6-31G\*//6-31G\*. [c] Einzelpunkt-HF/6-31G-Rechnungen mit HF/6-31G\*-optimierten Gerüstgeometrien und Standardbindungsängen und -winkeln der  $XH_3$ -Substituenten. [d] Werte bei Annahme einer Additivität der Substituenteneffekte (siehe Text).

Während die „klassische“ Struktur **2** bei Verwendung eines kleinen Basissatzes (3-21G) einem lokalen Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht, trifft dies für die HF/6-31G\*-Rechnungen nicht mehr zu; durch Optimierung wird direkt Struktur **3** erhalten. Das Carben **4**<sup>[2d]</sup> ( $C_{2v}$ -Symmetrie) entspricht einem lokalen Minimum – unabhängig vom Basissatz. Demnach müssen **3** und **4** durch einen Übergangszustand getrennt sein; für diesen kommt als Struktur **5** in Frage (6-31G\*). In Abbildung 1 sind Bindungsängen von **3** und **5** angegeben. Auch für das Isomer **6** wurden Rechnungen durchgeführt (Tabelle 1)<sup>[2]</sup>. Da **3** nach unseren Rechnungen das bei weitem stabilste  $C_2B_2H_4$ -Isomer ist, schlagen wir für das „Diboramethylen-cyclopropan“ **1** von Berndt et al.<sup>[1]</sup> eine entsprechende Struktur vor. Die spektroskopischen Daten von **1**<sup>[1]</sup> wären auch mit einer zu **3** analogen Struktur vereinbar.

Das ungewöhnliche Molekül **3** hat normale  $B_1-C_1$ - und  $C_1-C_2-\sigma$ -Bindungen und eine Dreizentren- $\pi$ -Bindung ( $C_2-B_2-B_1$ ) (Abb. 1). Für das  $\sigma$ -Gerüst des  $B_1C_2B_2$ -Rings stehen nur vier Elektronen zur Verfügung. Das bindende  $\sigma_2$ -Walsh-Orbital ist besetzt, nicht jedoch das antibindende Pendant. Dies führt zu schwachen  $B_1-C_2$ - und  $B_1-B_2$ -Bindungen (gestrichelt) und zu einer starken  $C_2-B_2$ -Doppelbindung<sup>[5]</sup>.

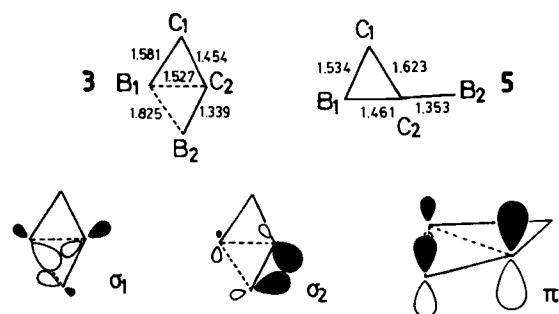
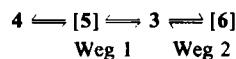


Abb. 1. Berechnete Bindungsängen [Å] von **3** und **5** (oben) sowie schematische Darstellung der bindenden Orbitale im  $B_1C_2B_2$ -Ring von **3** (unten).

Die Topomerisierung von **1** (in unserem Fall von **3**) kann auf zwei Wegen verlaufen, vorausgesetzt es gibt keine nichtplanaren Zwischenstufen (unsere Suche danach blieb erfolglos).



Die Barriere der Topomerisierung beträgt entweder 26.2 kcal/mol (Weg 1) oder 23.7 kcal/mol (Weg 2). Bevor diese Werte mit dem experimentellen Ergebnis (11.4 kcal/mol)<sup>[1]</sup> verglichen werden können, sind die Substituenteneffekte zu berücksichtigen. Wir simulierten die elektronischen Effekte der  $SiMe_3$ - und  $tBu$ -Substituenten in **1** mit  $SiH_3$ -bzw.  $CH_3$ -Gruppen; **4** und **5** werden durch diese Gruppen stabilisiert, auf **6** haben sie hingegen keinen Einfluß (Tabelle 1, rechte Spalte). Weg 1 wird damit für die Topomerisierung von **1** gegenüber Weg 2 favorisiert (Energieunterschied ca. 10 kcal/mol). Für den Energiegehalt von **3** sind auch sterische Effekte bedeutsam, da die sperrigen  $tBu$ -Substituenten an den beiden B-Atomen eng benachbart sind. Dieser Effekt sollte **3** relativ zu **4** und **5** um einige kcal/mol destabilisieren, wodurch die Topomerisierungsbarriere unter den anhand der Substituenteneffekte ermittelten Wert von 15.3 kcal/mol gesenkt würde. Weg 1 ist folglich mit der experimentell bestimmten Topomerisierungsbarriere in Einklang. Das dabei auftretende Zwischenprodukt **4** erklärt einige der beobachteten Reaktionen von **1**<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 15. Mai 1984,  
in veränderter Fassung am 9. Juli 1984 [Z 834]

- [1] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- [2] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4843; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *ibid.* **103** (1981) 2589; c) P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **96** (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 374; d) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, T. Clark, K. Krogh-Jespersen, unveröffentlicht.
- [3] H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg 1983; R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 10.
- [4] Es wurde die GAUSSIAN-82-Programm-Serie (J. S. Binkley, M. Frisch, K. Raghavachari, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, R. A. Whiteside, E. Fluder, R. Seeger, J. A. Pople, GAUSSIAN 82, Ausgabe A) benutzt.
- [5] Kürzlich durchgeführte Berechnungen an **3** stimmen mit unseren Ergebnissen überein: G. Frenking, H. F. Schaefer III, unveröffentlicht.

### 1,3-Diboretane\*\*

Von Rolf Wehrmann, Hartmut Klusik und Armin Berndt\*  
Professor Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

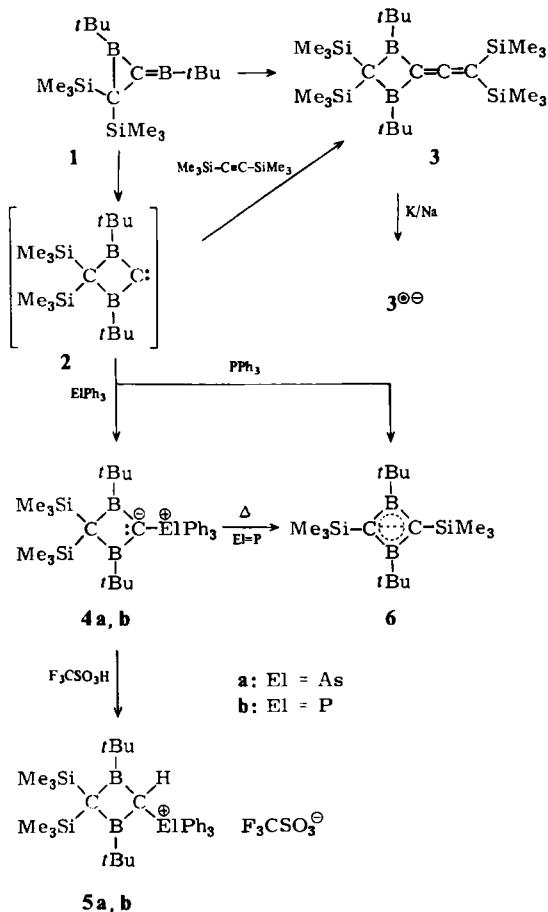
1,3-Diboretan wurde bisher nur rechnerisch behandelt<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben hier Synthese und Charakterisierung der Derivate **3–5**.

Das Ethenyliden-1,3-diboretan **3** entsteht als einziges Produkt, wenn 2-*tert*-Butylborandiyl-boriran **1**<sup>[2,3]</sup> und Bis(trimethylsilyl)acetylen in Pentan 10 d unter Rückfluß erhitzt werden. **1** verhält sich bei dieser Reaktion, als ob es sich zunächst in das Carben **2** umwandelte<sup>[4,5]</sup>. Dies gilt auch für die Umsetzungen von **1** mit Triphenylarsan und dem Carbenabfangreagens<sup>[6]</sup> Triphenylphosphoran, die bei 20°C zu den Yliden **4a** bzw. **4b** führen; bei der Reaktion

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit  $\text{PPh}_3$  entsteht neben **4b** in gleichem Anteil das 1,3-Dihydro-1,3-diboret 6<sup>[7]</sup>, das auch beim Erhitzen von **4b** auf 180°C erhalten wird. Die Ylide **4a** und **4b** lassen sich in Chloroform mit Trifluormethansulfonsäure zu den 1,3-Diboretanen **5a** bzw. **5b** protonieren. Reduktion von **3** mit K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran/Dimethoxyethan führt zum Radikal anion **3<sup>•-</sup>** ( $\alpha^{(11)\text{B}} = 0.58$  mT,  $\alpha^{(29)\text{Si}} = 3.43$  mT,  $g = 2.0024$ ).



Die Struktur der Verbindungen **3-5** ergibt sich aus  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie Massenspektren<sup>[8]</sup>; **3** zeigt im IR-Spektrum eine Allenbande bei  $1870\text{ cm}^{-1}$ . Die Abschirmung der Boratome in **4a,b** ( $\delta(^1\text{B})=61$  bzw. 59) gegenüber denen in **3** ( $\delta=78$ ) spiegelt die Delokalisierung der negativen Ladung der ylidischen C-Atome ( $\delta(^{13}\text{C})=83.1$  bzw. 81.5) wider. Für Dialkylboryl-triphenylphosphonium-Ylide wurden inzwischen ähnliche  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta=51-58$ ) beschrieben<sup>[9]</sup>. Die Ylidstruktur von **4b** wird auch durch die  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der Phenyl-C-Atome gestützt, die denen anderer Triphenylphosphorane<sup>[10]</sup> entsprechen. Die Strukturen von **5a,b** folgen aus der Aufspaltung der Signale der protonierten C-Atome in ein Dublett und dem Auftreten von je zwei Signalen für die Trimethylsilylgruppen. Beim Abkühlen werden die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Phenylgruppen von **5a,b** breiter<sup>[8]</sup>; dies deutet auf behinderte Rotation um die C- $\text{EtPh}_3$ -Bindung, unseres Wissens der erste Nachweis behinderter Rotation einer Triphenylphosphonium- und Triphenylarsoniumgruppe.

Eingegangen am 27. Dezember 1983,  
ergänzt am 8. Juni 1984 [Z 874]

- [2] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.

[3] 1 hat möglicherweise eine nichtklassische Struktur [4].

[4] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.

[5] Diese Vermutung (siehe H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg 1983, S. 107) wurde inzwischen durch Rechnungen bestätigt [4].

[6] A. J. Spezzale, G. J. Marco, K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1260, A. J. Spezzale, K. W. Ratts, *ibid.* 84 (1962) 854.

[7] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 372.

[8] 3: Gelbe Kristalle,  $F_p = 120^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ), 0.17, 0.15 (s, je 18 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 195.6$  (s, 1 C, sp<sup>2</sup>-C); 83.4 (s, 1 C,  $B-C=C$ , breit), 67.1 (s, 1 C,  $\text{Si}-C=C$ ), 46.6 (s, 1 C,  $\text{CSi}_2$ , breit), 29.9 (s, 2 C,  $B-C\text{Me}_2$ , breit), 29.1 (q, 6 C,  $t\text{Bu}$ ), 4.9, 1.3 (q, je 6 C,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 78$ ; IR (Film):  $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ); MS (28 eV):  $m/z$  476 ( $M^\oplus$ , 47%), 419 ( $M^\oplus - 57$ , 100). - 4a: Farblose Kristalle (aus  $\text{CHCl}_3$ ); Zers. bei ca.  $125^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.81-7.34$  (m, 15 H, arom. H), 0.68 (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ), 0.25 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-34^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 132.7$ , 132.3, 131.2, 128.9 (1 C, arom. C), 83.1 (1 C,  $B-C-\text{As}$ , breit), 35.3 (1 C,  $\text{CSi}_2$ , breit), 30.8 (6 C,  $t\text{Bu}$ ), 23.9 (2 C,  $\text{CMe}_3$ , breit), 5.7 (6 C,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63$  ( $36^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{1/2} \approx 1100 \text{ Hz}$ ), 58 ( $91^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{1/2} \approx 500 \text{ Hz}$ ). - 4b: Farblose Kristalle (aus  $\text{CHCl}_3$ ), Zers. bei ca.  $180^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72-7.39$  (m, 15 H, arom. H), 0.62 (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ), 0.23 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 133.8$  (6 C,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$ ), 131.4 (3 C,  $^4\text{J}(\text{CP}) \approx 0.2 \text{ Hz}$ ), 130.6 (3 C,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 87.1 \text{ Hz}$ ), 128.1 (6 C,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 11.6 \text{ Hz}$ ), 81.5 (1 C,  $B-C-\text{P}$ ),  $^1\text{J}(\text{CP}) = 84.5 \text{ Hz}$ , breit), 36.0 (1 C,  $\text{CSi}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 32 \text{ Hz}$ , breit), 31.0 (6 C,  $t\text{Bu}$ ), 24.1 (2 C,  $\text{CMe}_3$ , breit), 6.4 (6 C,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 59$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{1/2} \approx 800 \text{ Hz}$ ), 55 ( $90^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{1/2} \approx 360 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.9$ ; MS (28 eV):  $m/z$  553 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ ), 511 ( $M^\oplus - t\text{Bu}$ , 100). - 5a:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82-7.58$  (m, 15 H, arom. H), 2.90 (s, 1 H,  $H-C-\text{As}$ ), 0.81 (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ), 0.46, 0.39 (s, je 9 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-38^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 134.0$  (3 C), 132.1, 130.6 (je 6 C), 125.4 (3 C, breit), 118.1 (q, 1 C,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{CF}) = 317 \text{ Hz}$ ), 64.0 (1 C,  $\text{CSi}_2$ , breit), 33.6 (d, 1 C,  $H-C-\text{As}$ ,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 116 \text{ Hz}$ , breit), 28.7 (6 C,  $t\text{Bu}$ ), 27.5 (2 C,  $\text{CMe}_3$ , breit), 6.1, 4.5 (je 3 C,  $\text{SiMe}_3$ );  $\delta^{(11)\text{B}}$  wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar. - 5b:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.74-7.59$  (m, 15 H, arom. H), 2.85 (d, 1 H,  $H-C-\text{P}$ ,  $^2\text{J}(\text{PH}) = 21 \text{ Hz}$ ), 0.69 (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ), 0.42, 0.40 (s, je 9 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134.9$  (d, 3 C,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 3.0 \text{ Hz}$ , bei  $-34^\circ\text{C}$  breit), 133.4 (d, 6 C,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$ , bei  $-34^\circ\text{C}$  breit), 130.1 (d, 6 C,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 12.5 \text{ Hz}$ ), 122.4 (d, 3 C,  $C-P$ ,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 102 \text{ Hz}$ , breit), 118.6 (q, 1 C,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(\text{CF}) = 318 \text{ Hz}$ ), 65.0 (d, 1 C,  $\text{CSi}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 21 \text{ Hz}$ ,  $-34^\circ\text{C}$ , breit), 34.0 (dd, 1 C,  $H-C-\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 43 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 110 \text{ Hz}$ ,  $-34^\circ\text{C}$ , breit), 28.9 (6 C,  $t\text{Bu}$ ), 27.7 (2 C,  $\text{CMe}_3$ ,  $-34^\circ\text{C}$ , breit), 6.5, 5.0 (je 3 C,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.0$ ;  $\delta^{(11)\text{B}}$  wegen Linienbreite von 1600 Hz nicht bestimmbar.

[9] H. J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381.

[10] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 949.

## Ungewöhnliche Umwandlung eines Alkin-Wolfram-Komplexes in eine Wolframacyclopropanverbindung durch Nitrosylchlorid\*\*

Von *Helmut Guido Alt\**, *Heidi Ingrid Hayen*,  
*Heinz-Peter Klein* und *Ulf Thewalt*

Neutrale Carbonyl-Übergangsmetallkomplexe reagieren mit Nitrosylchlorid in der Regel zu Chloronitrosyl-Komplexen<sup>[1]</sup>. Auch die Umsetzung des Acetylalkin-Komplexes **1**<sup>[2]</sup> mit ClNO ergibt unter Insertion des Alkinliganden in die Wolfram-C-Acetylbindung einen Chloronitrosyl-Komplex **2**, allerdings als Nebenprodukt. Als Hauptprodukte lassen sich die Wolframacyclopropkomplexe **3a,b** isolieren, deren Identitäten durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren belegt sind; von den vier möglichen

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Dipl.-Chem. H. I. Hayen  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30 D-8580 Bayreuth

Dr. H.-P. Klein, Prof. Dr. U. Thewalt  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

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