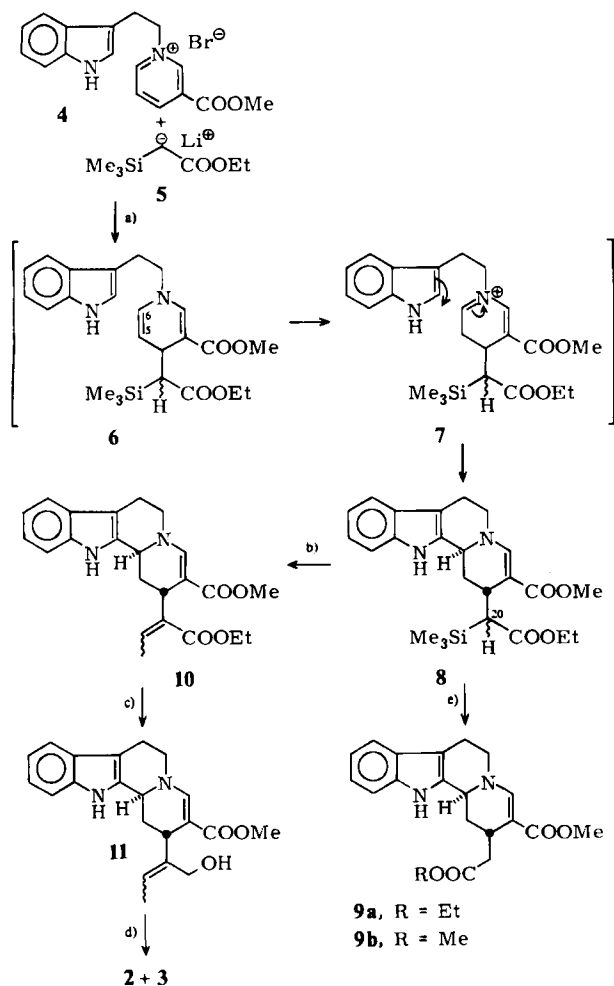
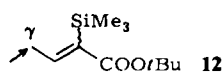


**8** wird erwartungsgemäß sehr schnell von Kaliumfluorid in Methanol zum Diester **9a** desilyliert, dessen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit Ausnahme der Signale der unterschiedlichen Estergruppen (Et statt Me in **9a**) mit denen des bekannten **9b** übereinstimmen<sup>[8,9]</sup>. Bis auf die für unsere Synthese von **2** (und **3**) unwichtige relative Konfiguration an C<sup>20</sup> konnte damit die Stereochemie von **8** bestimmt werden: 3-H und 15-H sind *trans*-ständig. Bei der anschließenden Peterson-Olefinierung (doppelte Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Umsetzung mit Acetaldehyd) kamen wir ohne Stickstoffschutzgruppe aus und erhielten den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **10** mit 68.5% Ausbeute als (*Z/E*)-Gemisch (3:1). Die kontrollierte Reduktion von **10** mit Lithiumaluminiumhydrid in



Schema 1. a) 1. THF  $-50$  bis  $23^\circ\text{C}$ ; 2. Benzol/HBr; 47%; b) 1. LDA,  $-78^\circ\text{C}$ ; 2. Acetaldehyd,  $-78$  bis  $23^\circ\text{C}$ ; 68.5%; c)  $\text{LiAlH}_4$ , THF,  $5^\circ\text{C}$ ; 81%; d) 1. aktiv.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $23^\circ\text{C}$ ; 2. präp. DC (Silicagel G/Ether); 60%; e) KF in MeOH; quantitativ.

Tetrahydrofuran (THF) ergab die Dihydrovallesiachotamine **11**, die mit aktiviertem Mangandioxid zu **2** und **3** oxidiert wurden. Unser synthetisches **2** (und **3**) war mit einer Vergleichsprobe aus Pflanzenzellkulturen bis auf die chiroptischen Eigenschaften identisch<sup>[10]</sup>. Wir fanden bei **2** einen schwachen Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen dem Aldehydproton und 18-H, der für die (*Z*)-Konfiguration der 19,20-Doppelbindung spricht.



Der Versuch, **2** direkt durch Addition des Anions von **12**<sup>[11]</sup> an **4** herzustellen, scheiterte, da ausschließlich  $\gamma$ -Addition eintrat.

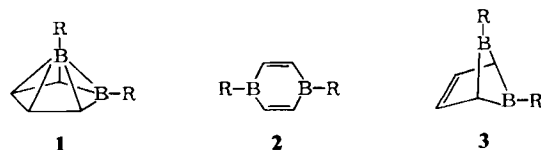
Eingegangen am 2. Juli 1984 [Z 911]

- [1] J. D. Phillipson, M. H. Zenk: *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic Press, London 1980; L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 828.
- [2] R. T. Brown, G. N. Smith, K. S. J. Stapleford, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4349.
- [3] K. T. D. DeSilva, G. N. Smith, K. E. H. Warren, *Chem. Commun.* 1971, 905. Diese Autoren bezeichnen **3** mit Vallesiachotamin.
- [4] C. Djerassi, H. J. Monteiro, A. Walser, L. J. Durham, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1792.
- [5] T. Zaubitzer, Zulassungsarbeit für das Höhere Lehramt, Universität Hohenheim 1983; D. Spitzner, T. Zaubitzer, unveröffentlicht.
- [6] K. Shimoji, H. Taguchi, K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1620.
- [7] E. Wenkert, Chin-Jer Chang, H. P. S. Chawla, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, J. C. King, K. Orito, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1975) 3645; E. Wenkert, T. D. J. Halls, G. Kunesch, K. Orito, R. L. Stephens, W. A. Temple, J. S. Yadav, *ibid.* 101 (1979) 5370.
- [8] Arbeitsvorschrift für **8**: Zu einer Suspension von **4** in wasserfreiem THF tropft man bei  $-50^\circ\text{C}$  und Schutzgas 2.1 Äquivalente einer frisch bereiteten Lösung des Anions **5** (hergestellt mit LDA bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF). Im Verlauf der Reaktion löst sich das Salz **4** auf. Man läßt innerhalb 2 h auf Raumtemperatur aufwärmen, säuert (pH 3) mit einer benzolischen HBr-Lösung an, rührt 1 h, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und filtriert über Silicagel. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert (Mischkristalle der beiden Epimere) **8** (47%).  $^{13}\text{C}$ -NMR eines reinen Epimers mit  $\text{Fp} = 173^\circ\text{C}$  (62.88 MHz, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.9$  (s, Ester-C), 168.7 (s, Ester-C), 146.7 (d), 136.4 (s), 133.1 (s), 126.9 (s), 122.1 (d), 119.8 (d), 118.1 (d), 111.1 (d), 108.2 (s), 96.7 (s), 60.1 (t), 51 (t), 50.6 (q), 48.3 (d), 44.3 (d), 33.9 (t), 29.2 (d), 22.1 (t), 14.6 (q),  $-1.5$  (q).
- [9] M. Lounasmaa, P. Juutinen, P. Kairisalo, *Tetrahedron* 34 (1978) 2529.
- [10] Wir danken Priv.-Doz. Dr. G. Höfle, Braunschweig, für Vergleichsproben und NMR-Spektren.
- [11] S. L. Hartzell, M. W. Rathke, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2737.

## **C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Isomere: Destabilisierung der nido-Carbaboran-Struktur durch Aminosubstituenten und ein neues klassisches Isomer**

Von Gerhard E. Herberich\*, Holger Ohst und Horst Mayer

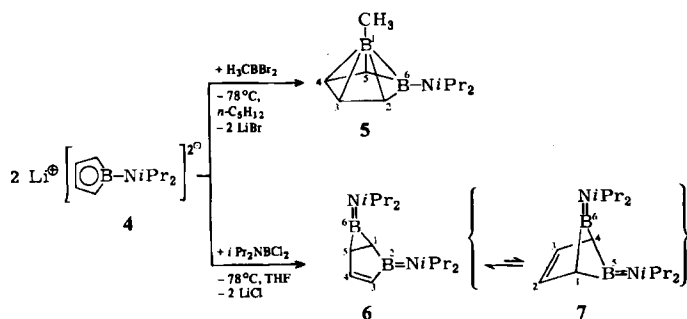
Die bisher bekannten C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Derivate liegen entweder als *nido*-Carbaborane **1**<sup>[1]</sup> oder als 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene **2**<sup>[2]</sup> vor. Nach quantenmechanischen Berechnungen bestimmen die Substituenten an den Boratomen die thermodynamische Stabilität der Isomere. Für R = H ist Struktur **1** stabiler und für R = F Struktur **2**; das hypothetische Isomer **3** ist jeweils am instabilsten<sup>[3]</sup>.  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen R und dem Boratom vermindern den Elektronenmangel in **2** und **3** und stabilisieren damit diese klassischen Strukturen.



Wir berichten hier über die ersten Amino-Derivate der C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Familie; sie lassen sich gezielt aus dem Borol-Dianion **4**<sup>[4]</sup> aufbauen. So erhielten wir nach Schema 1 das erste an einem Boratom aminosubstituierte Carbaboran

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. H. Ohst, cand. chem. H. Mayer  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

5<sup>[5]</sup> und das erste 2,6-Diborabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivat 6<sup>[6]</sup>. Mit nur einem Aminosubstituenten liegt das Carbaboran 5 vor, das im Gegensatz zur Stammverbindung 1 (R=H) überraschend empfindlich gegen Luft und protische Reagentien ist. Mit zwei Aminosubstituenten ist hingegen die klassische Struktur 6 stabil.



Schema 1.

Bei verschiedenen Temperaturen registrierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, daß 6 durch eine Gerüstumlagerung mit  $\Delta G^\ddagger = 45 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  automerisiert<sup>[7]</sup>. Bei Raumtemperatur liegt effektive C<sub>2v</sub>-Symmetrie vor, und die iPr<sub>2</sub>N-Gruppen rotieren schnell um die B-N-Bindung; alle acht CH<sub>3</sub>-Gruppen sind äquivalent und die Signale aller vier Ring-C-Atome sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch <sup>11</sup>B(<sup>10</sup>B)-Quadrupol-Wechselwirkung verbreitert. Vermutlich steht also 6 mit dem weniger stabilen Isomer 7 über [1,3]<sub>s</sub>-sigmatrope Verschiebungen im Gleichgewicht; ein alternativer Mechanismus über eine nido-Carbaboran-Struktur 1 (R=iPr<sub>2</sub>N) ist unwahrscheinlich, weil die bekannten Derivate von 1 statische Strukturen mit nichtäquivalenten RB-Gruppen haben<sup>[1]</sup>. Hinweise für das Auftreten von 2 (R=iPr<sub>2</sub>N) wurden nicht gefunden.

Eingegangen am 3. Juli 1984 [Z 913]

- [1] Stammverbindung: E. Groszek, J. B. Leach, G. T. F. Wong, C. Ungermann, T. Onak, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2770; V. R. Miller, R. N. Grimes, *ibid.* 11 (1972) 862; Alkyl-Derivate: P. Binger, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2675; P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286; L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 213; H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2884; B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 412.
- [2] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4585; G. E. Herberich, B. Heßner, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C 36; *Chem. Ber.* 115 (1982) 3115; S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. van Ekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* 3 (1984) 271.
- [3] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.
- [4] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1388.
- [5] 5: farblose, luft- und wasserempfindliche Flüssigkeit, fraktionierend destilliert, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein, Ausbeute 17%. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.45$  („t“, J=3.9 Hz; 3-/4-H), 3.37 („t“, J=3.9 Hz; 2-/5-H), 3.50 (sept., <sup>3</sup>J=6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 1.16 (d, <sup>3</sup>J=6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), -0.13 (br., BCH<sub>3</sub>). - <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23$  (BN), -48 (BCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 98$  (d, <sup>1</sup>J(CH)=180 Hz, C-3/4), 65 (m, br., C-2/5), 47 (d, <sup>1</sup>J(CH)=132 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2C), 23 (q, <sup>1</sup>J(CH)=126 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), BCH<sub>3</sub> nicht beobachtet. - MS (70 eV) m/z 189 (M<sup>+</sup>, 17%), 174 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 100).
- [6] 6: farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, Fp=21°C, destilliert, elementaranalytisch rein, Ausbeute 62%. - <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C):  $\delta = 7.19$  (d, <sup>3</sup>J=7.0 Hz; 4-H), 5.69 (d, <sup>3</sup>J=7.0 Hz; 3-H), 4.02 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1H), 3.25 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3H), 2.23 (d, <sup>3</sup>J=6.2 Hz; 5-H), 1.12 (m, 1-H und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 25H). - <sup>11</sup>B-NMR (32 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50°C):  $\delta = 44$  (Halbwertsbreite 890 Hz bei -50 und 140 Hz bei 100°C; eine Auflösung in zwei Signale ist kaum zu erwarten). - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C):  $\delta = 160.8$  (d, <sup>1</sup>J(CH)=154 Hz, C-4), 127.8 (d, br., <sup>1</sup>J(CH)=146 Hz; C-3), 28.5 (br., C-5), 16.3 (d, br., <sup>1</sup>J(CH)=146 Hz, C-1), Signale mit Schwerpunkten bei 52.9, 52.1, 50.9, 43.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), Signale mit Schwerpunkten von 25.4-21.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8C), davon 6 CH<sub>3</sub>-Gruppen unterscheidbar. - MS (70 eV) m/z 274 (M<sup>+</sup>, 73%), 259

(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 45), 231 (M<sup>+</sup>-iPr, 80), 174 (M<sup>+</sup>-NiPr<sub>2</sub>, 100). - Raumtemperatur-NMR-Spektren mit einer Bezifferung gemäß 7: <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 4.71$  („d“, 2-/3-H), 3.40 („d“, 1-/4-H), 3.48 (sept., <sup>3</sup>J=6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 1.14 (d, <sup>3</sup>J=6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H). - <sup>11</sup>B-NMR (32 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 44$ . - <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 95$  (br., C-2/3), 74 (br., C-1/4), 50 (d, <sup>1</sup>J(CH)=134 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), 24 (q, <sup>1</sup>J(CH)=126 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8C).

[7] Abgeschätzt nach

$$\Delta G^\ddagger = 1.914 \cdot 10^{-2} T_c(9.97 + \lg |T_c/\Delta\nu|) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, S. 93 ff.

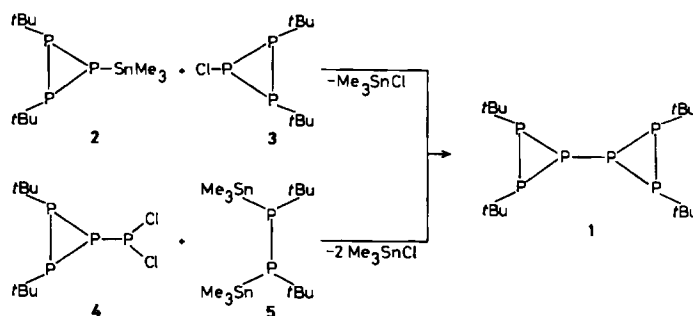
## P<sub>6</sub>Bu<sub>4</sub> - das erste 1,1'-Bicyclotriphosphan\*\*

Von Marianne Baudler\* und Bernd Makowka

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Triorgano-cyclotriphosphane (PR)<sub>3</sub> sind in größerer Zahl bekannt<sup>[1]</sup>. Das Synthesepotential von Phosphor-Dreiringverbindungen ist jedoch noch kaum genutzt worden. Ausgehend von funktionalisierten Cyclotriphosphanen des Typs (PR)<sub>2</sub>PX (X=funktionelle Gruppe) ist uns jetzt die Verknüpfung von zwei P<sub>3</sub>-Ringgerüsten über eine σ-Bindung gelungen.

2,2',3,3'-Tetra-tert-butyl-1,1'-bicyclotriphosphan 1 wird durch Reaktion von 1,2-Di-tert-butyl-3-trimethylstannylcyclotriphosphan 2<sup>[2]</sup> mit 1,2-Di-tert-butyl-3-chlorcyclotriphosphan 3<sup>[2]</sup> oder durch [1+2]-Cyclokondensation von 1,2-Di-tert-butyl-3-(dichlorphosphino)cyclotriphosphan 4<sup>[2]</sup> mit 1,2-Di-tert-butyl-1,2-bis(trimethylstannyl)diphosphan 5<sup>[2]</sup> erhalten. Die Entmetallierung von 1-Kalium-2,3-di-tert-butyl-cyclotriphosphid<sup>[3]</sup> mit Iod, 1,2-Dihalogenalkanen oder N-Halogenaminen führt dagegen bevorzugt zu (PrBu)<sub>4</sub><sup>[4]</sup> und daneben zu anderen tert-Butylphosphanen.



Das rein isolierbare 1<sup>[5]</sup> ist ein farbloser, kristalliner Feststoff (Fp=122-124°C, Zers., geschlossenes Rohr), der unter Schutzgas beständig ist. Er löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF) sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, mäßig in Methanol. Die in festem Zustand gegen Luftsauerstoff wenig empfindliche Verbindung wird in Lösung rasch oxidiert. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum [12 eV, 40°C, m/z 414 (M<sup>+</sup>, 8%), 357 (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 100)] gesichert. Die IR- und Raman-Spektren zeigen Banden im Bereich der P-P-Valenz- und Deformationsschwingungen<sup>[6]</sup>. Die Konstitution von 1 ergibt sich aus den NMR-

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, B. Makowka  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 149. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 148. Mitteilung: M. Baudler, M. Hintze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.