



Abb. 1. Vergleich von Ausschnitten der 200 MHz- ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3a**–**d** [7].

Kristallisation aus Aceton/Methanol (1/7) lieferte *trans*-Stilben (61%) und Triphenylphosphan (70%)^[9].

Eingegangen am 11. Oktober 1988 [Z 3001]

CAS-Registry-Nummern:

1: 16721-45-2 / **2**: 118399-76-1 / **3d**: 118399-77-2 / $\text{PhHC}=\text{CHPh}$: 103-30-0 / Te : 13494-80-9 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5.

- [1] E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6999; V. P. Rao, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 647, zit. Lit.
- [2] H. Staudinger hat schon 1919 Thiobenzophenon durch Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$ mit Schwefel hergestellt [H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2** (1919) 635]. Wegen der sich jetzt abzeichnenden allgemeinen Verwendbarkeit schlagen wir die Bezeichnung „Staudinger-Chalco-genierung“ für diesen Reaktionstyp vor.
- [3] Beispiele für die Reaktion von Phosphor-Yliden a) mit Sauerstoff: H. J. Bestmann, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1899; b) mit Schwefel: H. Tokunaga, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 506; c) mit Selen: K. Okuma, J. Sakato, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6649; G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 624.
- [4] E. Vedejs, J. S. Stults, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5452; E. Vedejs, T. H. Eberlein, R. G. Wilde, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2220; S. S.-M. Choi, G. W. Kirby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 177; H. J. Reich, C. P. Jasperse, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5549; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* **109** (1987) 279; E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *ibid.* **108** (1986) 2985, zit. Lit.
- [5] a) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* **117** (1984) 187; R. H. Judge, D. C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5406; b) G. W. Kirby, A. N. Tretheway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1152; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* **1986**, 71; G. A. Krafft, P. T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1314; M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, *ibid.* **110** (1988) 1976; c) Selenoketone: Y. Nishiyama, S. Hamanaka, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1326; A. Ishii, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 861; J. Nakayama, K. Akimoto, J. Nijima, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4423; P. T. Meinke, G. A. Krafft, J. T. Spencer, *ibid.* **28** (1987) 3887; T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 2079.
- [6] a) R. E. Lyons, E. D. Scudder, *Chem. Ber.* **64** (1931) 503; b) Metallkomplexe: H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C63; H. Fischer, U. Gerbing, *ibid.* **299** (1986) C7; H. Fischer, I. Pahshalidis, *ibid.*

- 348** (1988) C1; A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5939; C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) C53; W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 316; J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 161, zit. Lit.
- [7] a) **3a**: H. Griengl, K. P. Geppert, *Mh. Chem.* **107** (1976) 675; b) **3b**: J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **39** (1983) 1487; B. F. Bonini, G. Mazzanti, P. Zani, G. Maccagnani, G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 964; ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; wesentliche Signale): $\delta = 19.3, 20.2$ (je CH_3), 32.8 (C6), 39.9 (C3), 43.4 (C2); c) **3c**: siehe [3c]; ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; wesentliche Signale): $\delta = 19.9, 20.7$ (je CH_3), 24.1 (C6), 38.5 (C2), 40.8 (C3); d) **3d**: MS (EI, 70 eV): m/z (M^+) 303–296, rel. Intensitäten gef. (ber.): 0.13 (0.14)/1.00 (1.00)/0.12 (0.13)/0.95 (0.93)/0.06 (0.08)/0.55 (0.58)/0.21 (0.23)/0.12 (0.14); exakte Masse: 302.0314 (302.0313); m/z (M^+ – C_6H_{10} (=PhCH=Te)) 221–212, rel. Intensitäten gef. (ber.): 0.08 (0.08)/1.00 (1.00)/0.11 (0.07)/0.91 (0.94)/0.08 (0.04)/0.54 (0.58)/0.23 (0.22)/0.13 (0.14)/0.03 (0.03)/0.07 (0.08); exakte Masse (gef. und ber.) 219.9531. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.80, 1.83$ (je 3 H, CH_3), 2.41, 2.97, 4.80 (3 H, ABX, $^2J = 13.8, ^3J = 10.9, 3.5$ Hz), 3.07, 3.77 (2 H, AX, $^2J = 11.8$ Hz), 7.10–7.35 (5 H, m, Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 ; wesentliche Signale): $\delta = 18.2, 20.4$ (je CH_3), 4.3 (C6), 34.6 (C2), 42.7 (C3).
- [8] R. A. Zingaro, B. H. Steeves, K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **4** (1965) 320; W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *ibid.* **113** (1976) C35.
- [9] Für Beispiele formal ähnlicher Olefin-Bildungsreaktionen siehe a) T. Severengiz, W.-W. du Mont, D. Lenoir, H. Voss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1041 [thermisch induzierter Zerfall von $\text{H}_3\text{CC}(=\text{Te})\text{OSiMe}_3$ zu $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$]; b) G. Wittig, W. Böll, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2529 [Bildung von PPh_3 und $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CHOC}_4\text{H}_9$ aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOC}_4\text{H}_9$]; siehe dazu auch E. Anders, T. Clark, T. Gaßner, *ibid.* **119** (1986) 1350.

Zur $\text{B}=\text{O}=\text{B}/\text{C}=\text{C}$ -Isosterie: Die Struktur von $\text{Me}_2\text{B}-\text{O}-\text{BMe}_2$ im festen Zustand**

Von Horst Borrmann, Arndt Simon und Heinrich Vahrenkamp*

Diboroxane R_2BOBR_2 **1** sind isoelektronisch zu Allenen $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$. Die Frage, ob sich diese isoelektronische Beziehung auch in echter Isosterie äußert, d. h. ob es Diboroxane mit linearer Koordination am Sauerstoff gibt, ist bis jetzt nicht mit ja zu beantworten. Elektronenbeugungs- und Kristallstrukturanalysen dreier monomerer Diboroxane ergaben Valenzwinkel am Sauerstoff von 144–166°^[1], wobei, wie bei den Disiloxanen, eine größere Winkelaufweitung eher sterische als elektronische Ursachen zu haben scheint. Dagegen sind vollständige schwingungsspektroskopische Analysen für die Diboroxane mit $\text{R} = \text{Vinyl}$ (in allen drei Aggregatzuständen) und mit $\text{R} = \text{Methyl}$ (**1a**, im festen Zustand) mit einer linearen B-O-B-Anordnung in Einklang^[2].

$\text{Me}_2\text{B}-\text{O}-\text{BMe}_2$ **1a**

Speziell für das bei -16°C kristallisierende **1a** bot es sich deshalb an, zur endgültigen Abklärung eine Strukturbestimmung im festen Zustand vorzunehmen. Wir führten diese Strukturbestimmung^[3] bei -160°C an Kristallen durch, die im Markröhrchen auf dem Diffraktometer nach der Bridgman-Technik^[4] gezüchtet wurden. Ihr überraschendes Ergebnis ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Zwar ist **1a** wie vorhergesagt^[2b] exakt zentrosymmetrisch, aber nicht wegen eines linearen BOB-Gerüsts, sondern weil es in der festen Phase dimer vorliegt. **1a** scheint

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dipl.-Chem. H. Borrmann, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Wir danken Herrn P. Behrens für wertvolle Hilfe.