

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

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

Eingegangen am 11. Oktober 1988 [Z 3001]

CAS-Registry-Nummern:

1: 16721-45-2 / 2: 118399-76-1 / 3d: 118399-77-2 / PhHC=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-Chalconierung“ 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. Trettheway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1152; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* 1986, 71; G. A. Kraft, 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. Niijima, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4423; P. T. Meinke, G. A. Kraft, 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. Giorgiani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 964; ¹³C-NMR (CDCl₃; wesentliche Signale): δ = 19.3, 20.2 (je CH₃), 32.8 (C6), 39.9 (C3), 43.4 (C2); c) **3c**: siehe [3c]; ¹³C-NMR (CDCl₃; wesentliche Signale): δ = 19.9, 20.7 (je CH₃), 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^+ –C₆H₁₀ (=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 (CDCl₃): δ = 1.80, 1.83 (je 3 H, CH₃), 2.41, 2.97, 4.80 (3 H, ABX, J = 13.8, J = 10.9, 3.5 Hz), 3.07, 3.77 (2 H, AX, J = 11.8 Hz), 7.10–7.35 (5 H, m, Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃; wesentliche Signale): δ = 18.2, 20.4 (je CH₃), 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 H₃CC(=Te)OSiMe₃ zu Me₃SiO(CH₃)C=C(CH₃)OSiMe₃]; b) G. Wittig, W. Böll, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2529 [Bildung von PPh₃ und C₄H₉OCH=CHOC₄H₉ aus Ph₃P=CHOC₄H₉]; siehe dazu auch E. Anders, T. Clark, T. Gaßner, *ibid.* **119** (1986) 1350.

Zur B=O=B/C=C=C-Isosterie: Die Struktur von Me₂B–O–BMe₂ im festen Zustand**

Von Horst Borrman, Arndt Simon und Heinrich Vahrenkamp*

Diboroxane R₂BOBR₂ **1** sind isoelektronisch zu Allenen R₂CCCR₂. 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 R = Vinyl (in allen drei Aggregatzuständen) und mit R = Methyl (**1a**, im festen Zustand) mit einer linearen B-O-B-Anordnung in Einklang^[2].

Me₂B–O–BMe₂ **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. Borrman, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

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

damit die erste Bor-Sauerstoff-Verbindung zu sein, für die Aggregation unter BOBO-Vierringbildung beobachtet wird^[5]. Die beiden unterschiedlichen B-O-Abstände differieren sehr stark: Der Abstand im Vierring ist mit 158 pm länger als alle bisher in Verbindungen des vierbindigen Bors beobachteten (143–156 pm)^[6,7], während der exocyclische mit 138 pm recht genau dem Durchschnittswert in Verbindungen des dreibindigen Bors (137 pm)^[7] oder in monomeren Diboroxanen (136 pm)^[11] entspricht. Abbildung 1 lässt neben der Zentrosymmetrie auch die beiden praktisch senkrecht aufeinander stehenden Hauptebenen des Moleküls erkennen, das damit durch seine ästhetisch ansprechende Form das Nichtauftreten eines linearen Monomers ausgleicht.

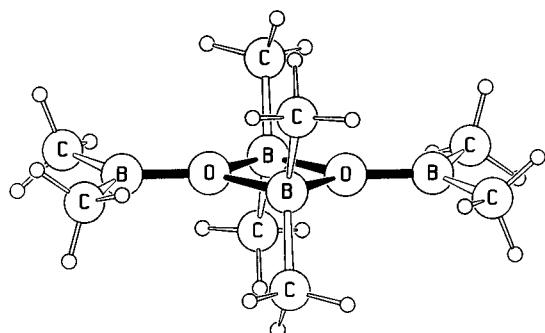
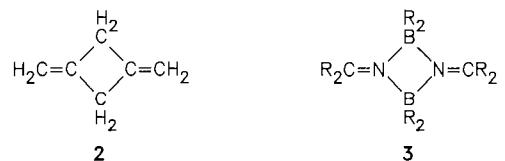


Abb. 1. Struktur von dimerem **1a** im Kristall (kleine Kreise = H-Atome). Bindungslängen [pm]: B-O 158.0(1) (im Ring), 137.7(1) (exocyclisch), B-C 156.3–159.5(1); Bindungswinkel [°]: im Ring: O-B-O 86.1(1), B-O-B 93.9(1); außerhalb B-O-B 133.2(1), O-B-C 119.8(1).

Ungeachtet seiner dimeren Natur repräsentiert festes **1a** ein eindrucksvolles Beispiel für Isosterie, denn auch Allen bildet ein Dimer **2**, dessen mit dem STO-3G-Verfahren berechnete Molekülgometrie^[8] in allen Details der von dimerem **1a** entspricht (C-C-Abstände 131 und 154 pm, Winkel im Ring 87 und 93°). Das Gleiche gilt für dimerre Alkyldeniminoborane **3**, bei denen die Struktur von $[\text{Me}_2\text{BNCHPh}]_2$ ^[9] sich wieder praktisch mit der von dimerem **1a** deckt (B-N 159 pm, N-C 127 pm, Winkel im Ring 87 und 93°).



Die Tatsache, daß **1a** in flüssigem und gasförmigem Zustand monomer ist, belegt die geringe Bildungsenthalpie des Dimers. Das Tief temperatur-NMR-Spektrum von **1a** in Lösung mit einer Aufspaltung der ^1H -Resonanzsignale bei $T < -68^\circ\text{C}$, die zunächst mit der gewinkelten Form des Moleküls assoziiert wurde^[10], muß nun wohl mit einer Dimerisierung bei tiefer Temperatur auch in Lösung interpretiert werden. Wie Abbildung 1 zeigt, bleibt bei dieser Dimerisierung die durch Elektronenbeugung ermittelte Konformation des Monomers^[1a] fast unverändert^[11]; es wird nur die eine B-O-Bindung stark gedehnt.

Daß unter den $\text{R}_2\text{B}-\text{O}$ -Verbindungen gerade das Diboroxan zur Dimerisierung neigt, dürfte durch einen synergistischen Effekt zu erklären sein: Die B-O-B-Verknüpfung führt einerseits dazu, daß die elektronische Absättigung

beider Boratome über $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Wechselwirkung mit dem einen Sauerstoffatom nur unzureichend ist, und andererseits wird durch den induktiven Effekt beider Boratome mehr negative Ladung am Sauerstoffatom angehäuft. Das Diboroxan ist damit zugleich stärker Lewis-basisch und stärker Lewis-sauer als ein einfaches Alkoxyboran. Wenn, wie in der Titelverbindung, zudem die Substituenten genügend klein sind, ist eine intermolekulare Absättigung der Lewis-Basizität und -Acidität unter Energiegewinn möglich.

Eingegangen am 31. August 1988 [Z 2950]

- [1] a) G. Gundersen, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Struct.* 33 (1976) 97; b) L. Cynkier, N. Furmanova, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 307; c) C. J. Cardin, H. E. Parge, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. Synop.* 1983, 93; *J. Chem. Res. Miniprint* 1983, 0801.
- [2] a) J. D. Odom, A. J. Zozulin, S. A. Johnston, J. Durig, S. Riethmiller, E. J. Stampf, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 351; b) J. R. Durig, M. J. Flanagan, E. J. Stampf, J. D. Odom, *J. Mol. Struct.* 42 (1977) 13.
- [3] Monoklin, $P2_1/c$, $Z=4$, $a=740.8(2)$, $b=819.9(2)$, $c=1105.6(3)$ pm, $\beta=96.70(2)$ °; $\rho_{\text{ber}}=0.79$ g cm $^{-3}$ bei der Meßtemperatur -160 ± 2 °C; ($\omega/2\theta$)-Scan im Bereich $3^\circ < 2\theta < 56^\circ$; 1624 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1501 mit $F > 3\sigma(F)$; empirische Absorptions- und Extinktionskorrektur. Rechnungen mit SHELXTL-PLUS von G. M. Sheldrick, Göttingen 1987. $R=0.039$ ($R'=0.043$ unter Berücksichtigung der „unbeobachteten“ Reflexe), $R_w=0.060$ (0.061); Güte der Anpassung 2.474; die Differenz-Fourier-Synthese ist bis auf Reste von 0.4 e Å $^{-3}$ ausgeglichen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53277, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 203.
- [5] Die Verbindungen $(\text{RO})_2\text{BX}$, ROBR_2 und ROBCl_2 sind monomer; die Verbindungen ROBF_2 und ROBH_2 werden als trimer bzw. polymer beschrieben: H. Steinberg: *Organoboron Chemistry*, Wiley, New York 1964.
- [6] a) S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 958; *ibid.* 56 (1978) 1676; b) R. Boese, R. Köster, M. Yalpani, *Chem. Ber.* 118 (1985) 670.
- [7] J. B. Farmer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25 (1982) 187.
- [8] P. Hemmersbach, M. Klessinger, P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6344.
- [9] J. R. Jennings, R. Snaith, M. M. Mahmoud, S. C. Wallwork, S. J. Bryan, J. Halfpenny, E. A. Petch, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C 1.
- [10] G. F. Lanthier, W. A. G. Graham, *Chem. Commun.* 1968, 715.
- [11] Der B-O-B-Winkel nimmt von 144 auf 133° und der C-B-C-Winkel von 122 auf 112° ab; der Winkel zwischen den BC₂-Ebenen nimmt von 72 auf 90° zu.

Ethinol: Photochemische Erzeugung in einer Argonmatrix, IR-Spektrum und Photoisomerisierung zu Keten**

Von Remo Hochstrasser und Jakob Wirz*

Ethinol („Hydroxyacetylen“) ist als mögliche Komponente in Flammen, in der Atmosphäre von Planeten sowie in interstellaren Wolken in Betracht gezogen worden^[1a]. Aufgrund quantenchemischer Rechnungen wurde mehrfach vorausgesagt, daß das isolierte Molekül kinetisch gegen die stark exotherme Tautomerisierung zu Keten stabil sei^[1]. Vor kurzem konnten Schwarz et al. durch Tandem-Massenspektrometrie erstmals einen experimentellen Nachweis für die Existenzfähigkeit von Ethinol^[2] und ähn-

[*] Prof. Dr. J. Wirz, Dipl.-Math. R. Hochstrasser
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Teil des Projekts Nr. 2.034-0.86) sowie von Ciba-Geigy SA, Sandoz SA, F. Hoffmann-LaRoche & Cie SA und von der Ciba-Stiftung gefördert.