

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von je 1.0 mmol **4** und **5** in 10 mL wasserfreiem MeOH wird unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen in einem abgeschmolzenen Polytetrafluorethylen(PTFE)-Schrumpfschlauch komprimiert [10]. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand in 10 mL Wasser aufgenommen. Nach Ausschütteln mit Ethylacetat wird die wässrige Phase mit verdünnter Salzsäure vorsichtig (Boc-Rest säureabil!) auf pH ≈ 1 angesäuert und das Produkt **6** mit Ethylacetat extrahiert. Aus dem organischen Extrakt läßt sich nach Trocknen über Na₂SO₄ **6** durch Eindampfen und/oder Zugabe von Petrolether in reiner Form isolieren. Die in Tabelle 1 angegebenen Reaktionszeiten und Ausbeuten sind nicht optimiert.

Eingegangen am 12. April 1990 [Z 3910]

- [1] G. Wendelberger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed., Vol. XV/2 1974, S. 3.
- [2] T. Wieland, K. Vogeler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 680 (1964) 125–132.
- [3] M. Wagatsuma, S. Terashima, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 21 (1973) 422–427.
- [4] C. R. Clark, R. F. Tasker, D. A. Buckingham, D. R. Knighton, D. R. K. Harding, W. S. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7023–7025; D. R. Knighton, D. R. K. Harding, M. J. Friar, W. S. Hancock, G. D. Reynolds, C. R. Clark, R. F. Tasker, D. A. Buckingham, *ibid.* 103 (1981) 7025–7026.
- [5] Übersichten: F. G. Klärner, *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989) 53–63; R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* 89 (1989) 549.
- [6] T. Yamada, Y. Manabe, T. Miyazawa, S. Kuwata, A. Sera, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1500–1501.
- [7] Zur Vermeidung einer Verseifung des Esters wird wasserfrei gearbeitet.
- [8] ¹H-NMR-spektroskopische Diastereomeren-Bestimmung, Gaschromatographie an ChirasilVal® (siehe H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 167 (1978) 187–196).
- [9] Aminosäure-Na-Salze konnten bisher nur bei einigen „konventionell“ aktivierten Estern als Kupplungskomponenten verwendet werden, siehe K.-H. Deimer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed., Vol. XVI/1 1974, S. 405.
- [10] Die Druckversuche wurden in einer 14 kbar-Apparatur (Autoklaven-Volumen 36 mL) durchgeführt. Hersteller: A. W. Birks, Department of Medicinal and Manufacturing Engineering, Queen's University of Belfast, Nordirland.

Synthese und Cycloadditionen von monomerem Selenobenzophenon **

Von Gerhard Erker*, Regina Hock, Carl Krüger,

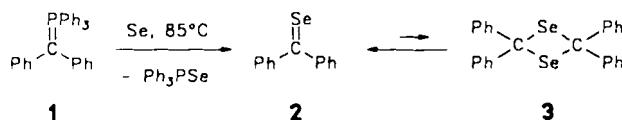
Stefan Werner, Frank-Gerrit Klärner

und Uwe Artschwager-Perl

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Die höheren Homologen der Aldehyde und Ketone sind zugleich nucleophiler („höheres“ HOMO) und elektrophiler („niedrigeres“ LUMO) als diese^[1] und zeigen daher ein anderes Reaktionsverhalten^[2]. Während die Chemie der Thiocarbonylverbindungen gut erschlossen ist^[3], sind nur wenige stabile Selenoketone bekannt; diese tragen alle *tert*-Alkylsubstituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom^[4]. Einfache Selenoketone, z. B. Selenobenzophenon **2**, sowie Seleno- und Telluroaldehyde wurden für so reaktiv gehalten, daß man sie

bisher nur *in situ* erzeugt und durch die Bildung charakteristischer Abfangprodukte nachgewiesen hat^[5]. Wir haben jetzt Selenobenzophenon **2** hergestellt und als monomere Verbindung in Lösung spektroskopisch charakterisiert. Mit diesem einfachen Selenoketon konnte die Stereochemie der häufig als Abfangreaktion verwendeten [4 + 2]-Cycloaddition an konjugierte Diene erstmals aufgeklärt werden. Dabei ergab sich ein überraschender Befund.



2 entsteht bei der Staudinger-Chalcogenierung^[5c, 6] des Phosphor-Ylids Ph₃P=CPh₂ **1** mit elementarem Selen in Toluol bei 85°C (2 h). Nach Sublimation (75°C, < 10⁻³ bar) und Umkristallisieren isoliert man **3**, das Cyclodimer von **2**, in zwei gelbgrünen Kristallmodifikationen [**3a**, **3b**]. Von beiden wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt^[7]. Sowohl in der triklinen Form **3b** mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle als auch in der monoklinen Form **3a** (Abb. 1) (*Z* = 2) liegt

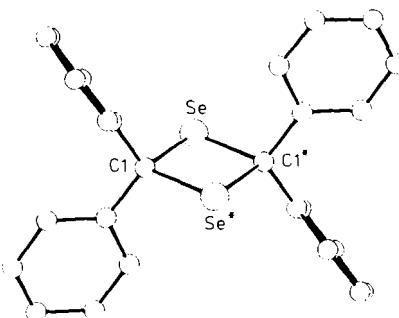


Abb. 1. Struktur des Diselenacyclobutans **3** im Kristall (Modifikation **3a**).

2,2,4,4-Tetraphenyl-1,3-diselenacyclobutan mit planarem C₂Se₂-Ring vor. Die Moleküle unterscheiden sich lediglich in den Interplanarwinkeln zwischen den Phenylringen und dem Vierring. Aus allen unabhängigen Molekülen ergeben sich folgende gemittelte Daten: Se-C 2.002(9), Se···Se* 2.901(6) Å; Se-C-Se* 92.9(8), C-Se-C* 87.1(8)°.

In Lösung dissoziert **3** rasch unter Bildung von monomeren Selenobenzophenon **2**. Die Umwandlung **3** → **2** kann anhand der charakteristischen NMR-Spektren^[7] gut verfolgt werden. In Lösung ist **2** intensiv grün^[7] ($\lambda_{\text{max}} = 741 \text{ nm}$, $n \rightarrow \pi^*$ ^[1b]).

Die Spaltung von **3** zu **2** erfolgt in vielen Lösungsmitteln säurekatalysiert. In Gegenwart von Spuren H⁺ wird bei Konzentrationen an **3** von ca. 0.1 mol L⁻¹ rasch ein Gleichgewicht zwischen **3** und **2** erreicht ($3:2 \approx 1:9$ bei Raumtemperatur). Die Geschwindigkeit der unkatalysierten, thermisch induzierten Spaltung von **3** haben wir bei 323 K in C₆D₆ (das zur Entfernung von Säurespuren mit ca. 1% Tetramethylethylendiamin destilliert wurde) gemessen (¹H-NMR). Es ergab sich bei einer Anfangskonzentration von $c = 0.13 \text{ mol L}^{-1}$ ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit $k(3 \rightarrow 2) = 1.73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [$\Delta G^\ddagger(323 \text{ K}) = 24.4 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$].

Selenobenzophenon **2** bildet wie die *in situ* generierten reaktiven Selenoaldehyde und -ketone mit konjugierten Di-

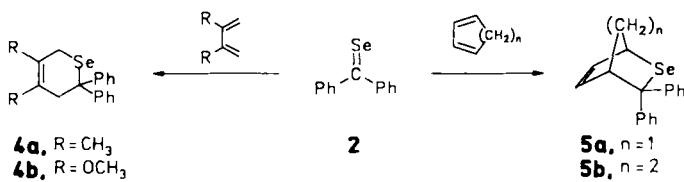
[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Hock
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orleans Ring 23, D-4400 Münster

Prof. Dr. C. Krüger, Dipl.-Chem. S. Werner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

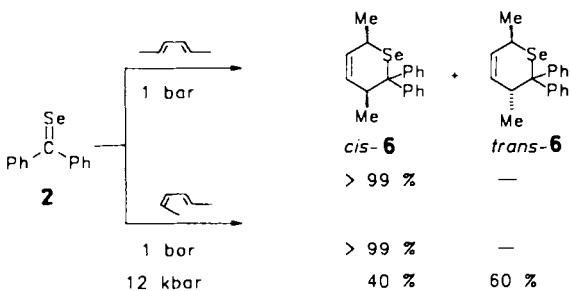
Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. U. Artschwager-Perl
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

enen [4 + 2]-Cycloadditionsprodukte^[5]. Bei Raumtemperatur werden mit 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Dimethoxybutadien, Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien die Additionsverbindungen **4** und **5** in guten Ausbeuten erhalten^[8].



Um zu prüfen, ob es sich bei diesen Cycloadditionen um konzertierte Hetero-Diels-Alder-Reaktionen handeln kann, haben wir ihren stereochemischen Verlauf untersucht, indem wir **2** in Toluol bei Raumtemperatur mit *trans*, *trans*-Hexa-2,4-dien umsetzen. Der Fortgang der Reaktion wurden ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Es bildete sich ein einziges Produkt, das in 82% Ausbeute isoliert wurde. Nach den spektroskopischen Daten handelt es sich dabei um *cis*-3,6-Dimethyl-2,2-diphenyl-3,6-dihydro-2H-selenapyran *cis*-**6**^[9a]. Bei der analog durchgeföhrten Reaktion von **2** mit *cis*, *trans*-Hexa-2,4-dien wird ¹H-NMR-spektroskopisch ebenfalls nur das Produkt *cis*-**6** beobachtet. Das Selenapyran entsteht also unter Verlust der stereochemischen Informationen des konjugierten Diens.



Konzertierte [4 + 2]-Cycloadditionen zeichnen sich durch stark negative Aktivierungsvolumina aus. In der Konkurrenz mit alternativen mehrstufigen Reaktionswegen werden sie deshalb bei höherem Druck begünstigt^[10]. Wir haben daher die Reaktion von **2** mit *cis*,*trans*-Hexa-2,4-dien in Toluol bei Raumtemperatur auch bei einem Druck von 11–12 kbar durchgeführt und dabei neben *cis*-**6** das stereoisomere *trans*-**6**^[9b] erhalten (ca. 40:60). Bei dieser [4 + 2]-Cycloaddition von **2** sind offenbar die alternativen Reaktionswege – konzertierte und mehrstufiger Prozeß – energetisch so weit separiert, daß es der kinetischen Beschleunigung durch hohen Druck bedarf, damit die konzertierte Hetero-Diels-Alder-Reaktion neben der mehrstufigen Additionssequenz konkurrenzfähig wird. Wir nehmen an, daß dies für viele der „Diels-Alder-Reaktionen“ nicht stabilisierter Chalcogenoketone und -aldehyde entsprechend gilt^[5].

Eingegangen am 21. März 1990 [Z 3863]

[1] a) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* **117** (1984) 187; V. P. Rao, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1988, 647; b) R. H. Judge, D. C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.*

106 (1984) 5406; D. J. Clouthier, D. C. Moule, *Top. Curr. Chem.* **150** (1989) 167.

[2] P. Beak, J. W. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 597; H. Viola, H. Hartenhauer, R. Mayer, *Z. Chem.* **28** (1988) 269, zit. Lit.; E. Vedejs, T. H. Eberlein, R. G. Wilde, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2220.

[3] Siehe beispielsweise J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **39** (1983) 1487; E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2985, zit. Lit.

[4] Stabile Selenoketone und -aldehyde: T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 539; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 2079; E. Schaumann, F.-F. Grabley, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1251; E. R. Cullen, F. S. Guziec, Jr., C. J. Murphy, T. C. Wong, K. K. Andersen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 473; A. Ishii, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 861; R. Okazaki, N. Kumon, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5949.

[5] R¹R²C=Se in situ erzeugt und abgefangen: a) K. Okuma, J. Sakata, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6649; P. T. Meinke, G. A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8679; b) G. Erker, R. Hock, R. Nolte *ibid.* **110** (1988) 624; c) W. Ando, Y. Kumamoto, H. Ishizuka, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4707; J. Nakayama, K. Akimoto, J. Nijima, M. Hoshino, *ibid.* **28** (1987) 4423; P. T. Meinke, G. A. Kraft, J. T. Spencer, *ibid.* **28** (1987) 3887; G. W. Kirby, A. N. Trethewey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1913; P. T. Meinke, G. A. Kraft, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8671; M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *ibid.* **110** (1988) 1976; *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6965; *ibid.* **30** (1989) 2095; J. Grobe, D. L. Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 153; Y. Nishiyama, S. Hamanaka, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1326; R. J. Adrien, R. W. Gable, B. F. Hoskins, D. Dakternieks, *J. Organomet. Chem.* **359** (1989) 33; Y. Takikawa, A. Uwano, H. Watanabe, M. Asanuma, K. Shimada, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 6047; d) Tellurocarbonylverbindungen: G. Erker, R. Hock, *Angew. Chem.* **101** (1989) 181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 179; M. Segi, T. Koyama, Y. Takata, T. Nakajima, S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8749; e) für Metallkomplexe siehe beispielsweise 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; H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C63; H. Fischer, *ibid.* **345** (1988) 65, zit. Lit.

[6] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2** (1919) 635; H. Tokunaga, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 506.

[7] 3: 76% isoliert, Fp = 109 °C, korrekte C,H-Analyse. Röntgenstrukturanalyse: monokline Modifikation **3a**: Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 7.529(1)$, $b = 17.937(3)$, $c = 7.893(1)$ Å, $\beta = 97.08(1)^\circ$, $V = 1057.8$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.54$ g cm⁻³, $\lambda = 0.70930$ Å, $\mu = 34.67$ cm⁻¹, $R = 0.030$, $R_w = 0.027$, 3073 unabhängige Reflexe, davon 1934 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 157 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 0.23 e Å⁻³; trikline Modifikation **3b**: Raumgruppe **P1**, $a = 9.928(2)$, $b = 10.244(2)$, $c = 10.837(1)$ Å, $\alpha = 101.51(1)$, $\beta = 104.05(1)$, $\gamma = 96.19(2)^\circ$, $V = 1033.3$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 35.48$ cm⁻¹, $R = 0.055$, $R_w = 0.034$, 7756 unabhängige Reflexe, davon 5376 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 313 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 1.26 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 6.80$ –7.04 (m, 12 H, *p*-m-H), 7.48 (m, 8 H, o-H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 126.7$, 127.9, 128.8 (*p*-o-m-C), 129.4 (CSe₂), 147.6 (*i*-C). ²UV (Toluol): $\lambda = 741$ (*e* = 80), 355 (2840), 336 nm (3240). ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta \approx 7.0$ (4 H, m-CH), 7.23 (m, 2 H, *p*-CH), 7.61 (m, 4 H, o-CH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 128.2$, 128.4, 131.4 (*m*-o-*p*-C), 155.1 (*i*-C), 245.9 (C = Se).

[8] **4a**: 90% isoliert. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 1.6$ (s, 6 H, 4-, 5-CH₃), 2.80, 2.89 (2s, je 2 H, 3-H, 6-H, H'). 7.1–7.3 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 19.9$, 20.6 (4-, 5-CH₃), 24.5 (¹J_{CH} = 137, ¹J_{CS} = 62 Hz, C6), 47.5 (¹J_{CH} = 128 Hz, C3), 51.7 (C2), 126.3, 127.8, 128.1 (*p*-, *o*-, *m*-CH), 124.4, 128.5 (C4, C5), 146.9 (*i*-C); vgl. [5a]. – **4b**: 88% isoliert, Fp = 93–94 °C, korrekte C,H-Analyse. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 2.82$ (m, 2 H, ²J_{HH} = 1.8, ²J_{SC} = 14.6 Hz, 6-H, H'), 3.21 (m, 2 H, ²J_{HH} = 1.8 Hz, 3-H, H'), 3.38, 3.55 (2s, je 3 H, 4-, 5-OCH₃), 7.09–7.33 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 17.5$ (¹J_{CH} = 142 Hz, C6), 43.7 (¹J_{CH} = 129 Hz, C3), 51.0 (C2), 57.6, 58.1 (4-, 5-OCH₃), 126.7, 128.0, 131.3 (*o*-, *m*-, *p*-C), 138.5, 142.0 (C4, C5), 145.2 (*i*-C). – **5a**: 90% isoliert, Fp = 140–141 °C. ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 1.77$, 2.17 (2m, je 1 H, 7-H, H'), 3.43, 4.03 (2s, je 1 H, 1-H, 4-H), 5.24, 6.12 (2m, je 1 H, 5-H, 6-H), 6.9–7.4 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 50.7$ (¹J_{CH} = 133 Hz, C4), 52.2 (¹J_{CH} = 132 Hz, C7), 54.9 (¹J_{CH} = 145 Hz, C1), C3 unter Lösungsmittelsignal, 125.8, 126.0, 127.7, 128.1, 128.4, 129.6 (*o*-, *m*-, *p*-C), 132.7, 139.1 (C5, C6), 145.8, 148.9 (*i*-C); vgl. [5a]. – **5b**: 70% isoliert, Fp = 188–190 °C (Zers.), befriedigende C,H-Analyse. ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 1.13$, 1.63, 1.90, 2.08 (4 m, je 1 H, 7-H, H', 8-H, H'), 3.23, 3.36 (2 m, je 1 H, 1-H, 4-H), 5.82, 6.11 (2 m, je 1 H, 5-H, 6-H), 6.9–7.1, 7.4–7.5 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 21.4$, 29.8 (C7, C8), 30.8 (C3), 32.0, 39.5 (C1, C4), 125.7, 126.2, 127.7, 127.8, 128.9, 129.1 (*o*-, *m*-, *p*-C), 132.7, 134.7 (C5, C6), 146.5, 148.3 (*i*-C).

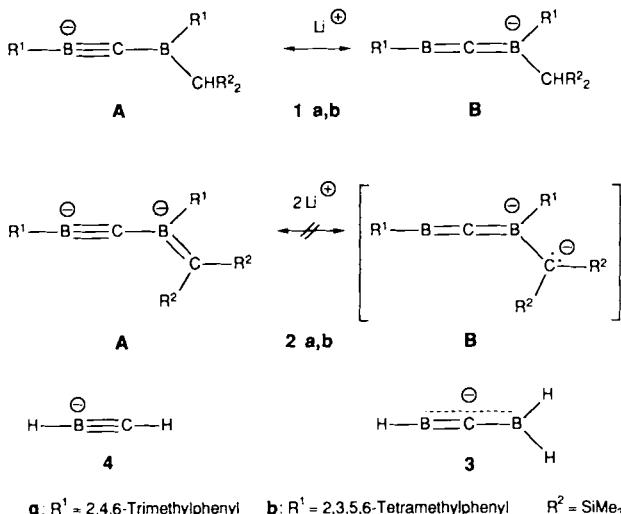
- [9] a) *cis*-6: 69% isoliert, viskoses Öl, befriedigende C,H-Analyse. MS (EI, 70 eV): m/z 328 (8%, M^+), 246 (100%); exakte Masse: $M^{+}(^{80}\text{Se})$ ber. 328.0730, gef. 328.0726. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 0.94 (d, 3 H, 3-CH₃), 1.09 (3 H, $J_{\text{HH}} = 7.4$, $J_{\text{CH}} = 17.3$ Hz, 6-CH₃), 2.61 (m, 1 H, 3-H), 2.85 (m, 1 H, 6-H), 5.34 (dt, 1 H, 4-H), 5.68 (ddd, 1 H, 5-H), 6.9–7.2, 7.5–7.6 (m, 10 H, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 19.3 (3-CH₃), 19.9 ($^1J_{\text{CH}} = 128$, $^2J_{\text{SC}} = 22$ Hz, 6-CH₃), 28.8 ($^1J_{\text{CH}} = 143$, $^1J_{\text{SC}} = 59$ Hz, C6), 38.2 (C3), 58.6 (C2), 125.7, 126.4, 127.0, 128.0, 128.2, 129.1 (o-, m-, p-C), 130.7, 135.4 (C4, C5), 146.9, 147.8 (i-C). b) *trans*-6: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 0.91, 0.96 (2d, 3-CH₃, 6-CH₃), 3.16, 3.35 (2m, je 1 H, 3-H, 6-H), restliche Signale von *cis*-6 überlagert. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 18.1, 21.2 (3-CH₃, 6-CH₃), 30.3, 40.0 (C6, C3), 59.1 (C2), restliche Signale ähnlich wie bei *cis*-6.
- [10] Übersichten: F.-G. Klärner, *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989) 53; R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* 89 (1989) 549; W. J. le Noble (Hrsg.): *Organic High Pressure Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1988.

Verbindungen mit B-C-Dreifachbindung **

Von Jürgen Allwohn, Monika Pilz, Ralf Hunold,
Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

Die für das Borylborataalkin **1a** aus Kristallstrukturdaten^[11] abgeleitete *partielle* Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung wurde kürzlich durch ab-initio-Rechnungen auf höchstem Niveau für das unsubstituierte **3** bestätigt^[2]. Wir stellen nun Belege für eine echte Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung in den deprotonierten Borylborataalkinen **2**^[1, 3] vor.



Die Struktur des Bis(diethylether)-Addukts von **2b** im Kristall^[4] zeigt Abbildung 1. Die B1-C2-Bindung ist mit 132.3(9) pm exakt so lang wie für das unsubstituierte Borataalkin **4** auf höchstem Niveau berechnet (132.3 pm)^[2, 5]. Wegen der vergleichsweise großen Standardabweichung und des geringen Unterschieds der $B_{\text{sp}}^2\text{-C}_{\text{sp}}^2$ -Bindungslängen in **2b** (132.3 pm) und **1a** (133.9 pm)^[11] sowie **4** (132.3 pm)^[2] und **3** (133.8 pm)^[2] reicht diese Übereinstimmung allein jedoch

nicht aus, die Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung in **2b** zu beweisen. Dazu muß zusätzlich gezeigt werden, daß eine Delokalisierung unter Beteiligung einer Grenzstruktur **B**, die **1a** als System mit nur *partieller* B-C-Dreifachbindung charakterisiert, bei **2b** keine signifikante Rolle spielt. Dies ergibt sich aus Bindungslängen und NMR-Verschiebungen:

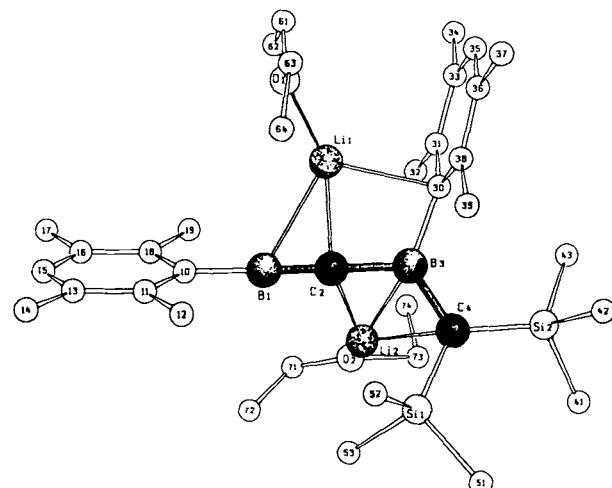
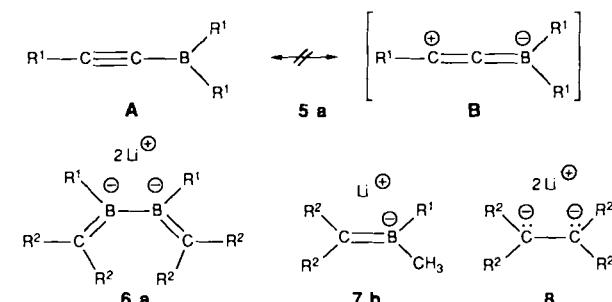


Abb. 1. Schakalzeichnung der Struktur von **2b** · $2\text{Et}_2\text{O}$ im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene C2-C4-C30. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: B1-C2 132.3(9), C2-B3 154.6(9), B1-C10 156(1), B3-C4 150.5(9), B3-C30 162.8(9), B1-Li1 245(1), C2-Li1 210(1), C30-Li1 228(1), C2-Li2 215(1), B3-Li2 228(1), C4-Li2 226(1); B1-C2-B3 177.2(6), C2-B1-C10 176.3(7), C2-B3-C4 121.9(5), C2-B3-C30 111.7(5), C4-B3-C30 126.3(5), B1-C2-Li1 88.5(5), B3-C2-Li1 91.3(5), C2-Li1-O1 154.1(6), B1-C2-Li2 104.3(5), B3-C2-Li2 74.2(4), C2-Li2-O2 140.4(6), Li1-C2-Li2 142.4(5); C2-B3-C4-Si1 = 32.6(8), C2-B3-C4-Si2 169.3(5), C30-B3-C4-Si1 146.5(5), C30-B3-C4-Si2 = 11.6(8), Li1-C2-B3-C30 = 6.2(6), Li2-C2-B3-C30 138.6(6).

Der C2-B3-Abstand in **2b** ist mit 154.6(9) pm deutlich länger als der entsprechende Abstand in **1a** (149.2(6) pm). In **5a**, dessen Bindungslängen keinen Hinweis auf eine Delokalisierung geben^[6], beträgt der $C_{\text{sp}}^2\text{-B}_{\text{sp}}^2$ -Abstand 152.9(6) pm. Eine Delokalisierung sollte bei **2b** außerdem zu einer Schwächung der π -Bindung zwischen B3 und C4 führen. Die B3-C4-Bindung in **2b** ist aber mit 150.5(9) pm ähnlich kurz und mit 22° ähnlich wenig verdrillt wie die B-C-Doppelbindungen in **6a** (150.9(8) und 147.5(8) pm, 30 und 29°)^[7]. Zudem sprechen gegen eine Lokalisierung negativer π -Ladung an C4, die nach **2B** zu erwarten ist, die chemischen Verschie-



bungen von C4, die mit $\delta = 58.3$ (**2a**) und 57.9 (**2b**) der Verschiebung des sp^2 -C-Atoms im Borataalken **7b** ($\delta = 65.3$)^[8] ähneln. Bei *lokalisierter* π -Ladung wie in **8** findet man für die trikoordinierten C-Atome $\delta(^{13}\text{C}) = 10.2$ ^[9]. Das Fehlen signifikanter Delokalisierung in **2** wird auch durch

* Prof. Dr. A. Berndt, J. Allwohn, Dr. M. Pilz, Dr. R. Hunold,
Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3500 Marburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.