

## 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 säurelabil!) auf pH  $\approx$  1 angesäuert und das Produkt **6** mit Ethylacetat extrahiert. Aus dem organischen Extrakt läßt sich nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  **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. Wendlberger, *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]  $^1\text{H}$ -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. XV/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.

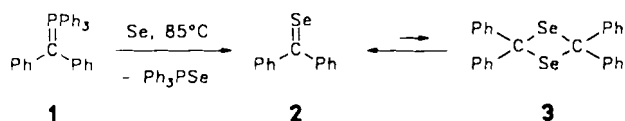
## Synthese und Cycloadditionen von monomerem Selenobenzophenon\*\*

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<sup>[1]</sup> und zeigen daher ein anderes Reaktionsverhalten<sup>[2]</sup>. Während die Chemie der Thio-carbonylverbindungen gut erschlossen ist<sup>[3]</sup>, sind nur wenige stabile Selenoketone bekannt; diese tragen alle *tert*-Alkylsubstituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. 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<sup>[5c, 6]</sup> des Phosphor-Ylids  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$  **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<sup>[7]</sup>. 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

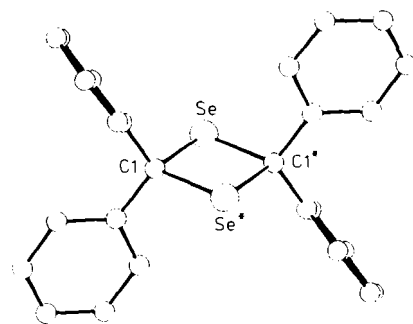


Abb. 1. Struktur des Diselenacyclobutans **3** im Kristall (Modifikation **3a**).

2,2,4,4-Tetraphenyl-1,3-diselenacyclobutan mit planarem  $\text{C}_2\text{Se}_2$ -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 dissoziiert **3** rasch unter Bildung von monomerem Selenobenzophenon **2**. Die Umwandlung  $3 \rightarrow 2$  kann anhand der charakteristischen NMR-Spektren<sup>[7]</sup> gut verfolgt werden. In Lösung ist **2** intensiv grün<sup>[7]</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 741 \text{ nm}$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ <sup>[1b]</sup>).

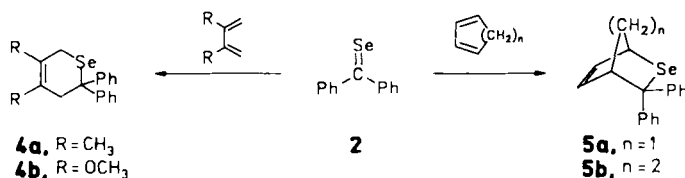
Die Spaltung von **3** zu **2** erfolgt in vielen Lösungsmitteln säurekatalysiert. In Gegenwart von Spuren  $\text{H}^+$  wird bei Konzentrationen an **3** von ca.  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  rasch ein Gleichgewicht zwischen **3** und **2** erreicht ( $3:2 \approx 1:9$  bei Raumtemperatur). Die Geschwindigkeit der unkatalysierten, thermisch induzierten Spaltung von **3** haben wir bei 323 K in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (das zur Entfernung von Säurespuren mit ca. 1% Tetramethylethyldiamin destilliert wurde) gemessen ( $^1\text{H}$ -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-

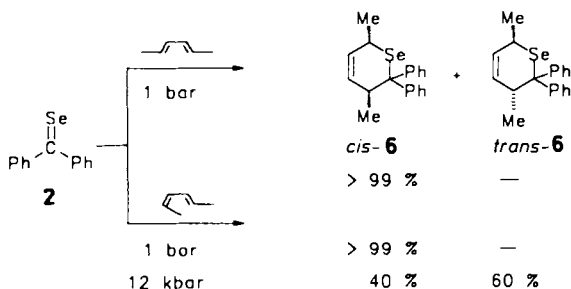
[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Hock  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans Ring 23, D-4400 Münster  
Prof. Dr. C. Krüger, Dipl.-Chem. S. Werner  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr  
Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. U. 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 Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

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



Um zu prüfen, ob es sich bei diesen Cycloadditionen um konzentrierte 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 umsetzten. Der Fortgang der Reaktion wurden <sup>1</sup>H-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-2*H*-selenapyran *cis*-**6**<sup>[9a]</sup>. Bei der analog durchgeführten Reaktion von **2** mit *cis*, *trans*-Hexa-2,4-dien wird <sup>1</sup>H-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<sup>[10]</sup>. 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**<sup>[9b]</sup> erhalten (ca. 40:60). Bei dieser [4 + 2]-Cycloaddition von **2** sind offenbar die alternativen Reaktionswege – konzentrierter und mehrstufiger Prozeß – energetisch so weit separiert, daß es der kinetischen Beschleunigung durch hohen Druck bedarf, damit die konzentrierte 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<sup>[5]</sup>.

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] R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=Se in situ erzeugt und abfangen: 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. Krafft, 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. Krafft, *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. Hamaoka, 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<sub>1</sub>/a, a = 7.529(1), b = 17.937(3), c = 7.893(1) Å, β = 97.08(1)°, V = 1057.8 Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>calc</sub> = 1.54 g cm<sup>-3</sup>, λ = 0.70930 Å, μ = 34.67 cm<sup>-1</sup>, R = 0.030, R<sub>w</sub> = 0.027, 3073 unabhängige Reflexe, davon 1934 beobachtet (I > 2σ(I)), 157 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 0.23 e Å<sup>-3</sup>; trikline Modifikation **3b**: Raumgruppe P1̄, a = 9.928(2), b = 10.244(2), c = 10.837(1) Å, α = 101.51(1), β = 104.05(1), γ = 96.19(2)°, V = 1033.3 Å<sup>3</sup>, Z = 2, μ = 35.48 cm<sup>-1</sup>, R = 0.055, R<sub>w</sub> = 0.034, 7756 unabhängige Reflexe, davon 5376 beobachtet (I > 2σ(I)), 313 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 1.26 e Å<sup>-3</sup>. 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. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 6.80–7.04 (m, 12 H, *p*-m-H), 7.48 (m, 8 H, *o*-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 126.7, 127.9, 128.8 (*p*-, *o*-m-C), 129.4 (CSe<sub>2</sub>), 147.6 (*i*-C). – **2**: UV (Toluol): λ = 741 (ε = 120), 355 (2840), 336 nm (3240). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 7.0 (m, 4 H, *m*-CH), 7.23 (m, 2 H, *p*-CH), 7.61 (m, 4 H, *o*-CH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 128.2, 128.4, 131.4 (*m*-, *o*-*p*-C), 155.1 (*i*-C), 245.9 (C=Se).
- [8] **4a**: 90% isoliert. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 1.6 (s, 6 H, 4-, 5-CH<sub>3</sub>), 2.80, 2.89 (2s, je 2 H, 3-H, H'), 6-H, H'), 7.1–7.3 (m, 10 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 19.9, 20.6 (4-, 5-CH<sub>3</sub>), 24.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 137, <sup>1</sup>J<sub>CSe</sub> = 62 Hz, C6), 47.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 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. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 2.82 (m, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.6 Hz, 6-H, H'), 3.21 (m, 2 H, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 3-H, H'), 3.38, 3.55 (2s, je 3 H, 4-, 5-OCH<sub>3</sub>), 7.09–7.33 (m, 10 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 17.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 142 Hz, C6), 43.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129 Hz, C3), 51.0 (C2), 57.6, 58.1 (4-, 5-OCH<sub>3</sub>), 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. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 1.77, 2.17 (2m, je 1 H, 7-H, H'), 3.43, 4.03 (2 s, je 1 H, 1-H, 4-H), 5.24, 6.12 (2 m, je 1 H, 5-H, 6-H), 6.9–7.4 (m, 10 H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 50.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 133 Hz, C4), 52.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132 Hz, C7), 54.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 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. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 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). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ = 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).

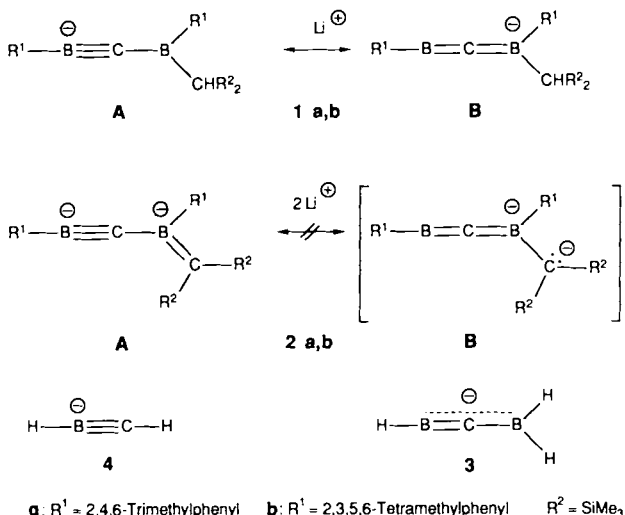
- [9] a) *cis*-6: 69% isoliert, viskoses Öl, befriedigende C,H-Analyse. MS (EI, 70 eV):  $m/z$  328 (8%,  $M^+$ ), 246 (100%); exakte Masse:  $M^+(^{80}\text{Se})$  ber. 328.0730, gef. 328.0726.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.94 (d, 3 H, 3- $\text{CH}_3$ ), 1.09 (3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ ,  $^3J_{\text{BH}} = 17.3$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 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).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 19.3 (3- $\text{CH}_3$ ), 19.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 128$ ,  $^2J_{\text{BC}} = 22$  Hz, 6- $\text{CH}_3$ ), 28.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 143$ ,  $^1J_{\text{BC}} = 59$  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:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  = 0.91, 0.96 (2d, 3- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 3.16, 3.35 (2m, je 1 H, 3-H, 6-H), restliche Signale von *cis*-6 überlagert.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  = 18.1, 21.2 (3- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 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<sup>[1]</sup> abgeleitete *partielle* Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung wurde kürzlich durch ab-initio-Rechnungen auf höchstem Niveau für das unsubstituierte **3** bestätigt<sup>[2]</sup>. Wir stellen nun Belege für eine echte Bor-Kohlenstoff-Dreifachbindung in den deprotonierten Borylborataalkinen **2**<sup>[1, 3]</sup> vor.



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

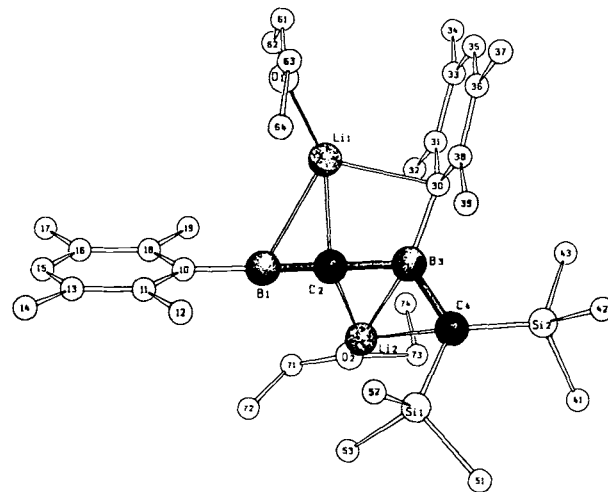
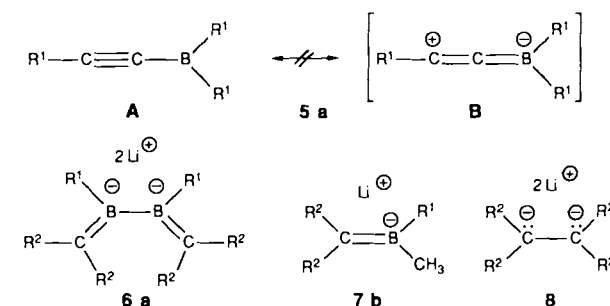


Abb. 1. Schkalzeichnung der Struktur von **2b** · 2  $\text{Et}_2\text{O}$  im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene C2-C4-C30. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C2 132.3(9), C2-B3 154.6(9), B1-C10 156(1), B3-C4 150.5(9), B3-C30 162.8(9), B1-Li1 245(1), C2-Li1 210(1), C30-Li1 228(1), C2-Li2 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<sup>[6]</sup>, beträgt der  $\text{C}_{\text{sp}}\text{-B}_{\text{sp}}$ -Abstand 152.9(6) pm. Eine Delokalisierung sollte bei **2b** außerdem zu einer Schwächung der  $\pi$ -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 verdreht wie die B-C-Doppelbindungen in **6a** (150.9(8) und 147.5(8) pm, 30 und 29°)<sup>[7]</sup>. Zudem sprechen gegen eine Lokalisierung negativer  $\pi$ -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  $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atoms im Boraalkin **7b** ( $\delta$  = 65.3)<sup>[8]</sup> ähneln. Bei *lokalisierter*  $\pi$ -Ladung wie in **8** findet man für die trikoordinierten C-Atome  $\delta(^{13}\text{C})$  = 10.2<sup>[9]</sup>. 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.