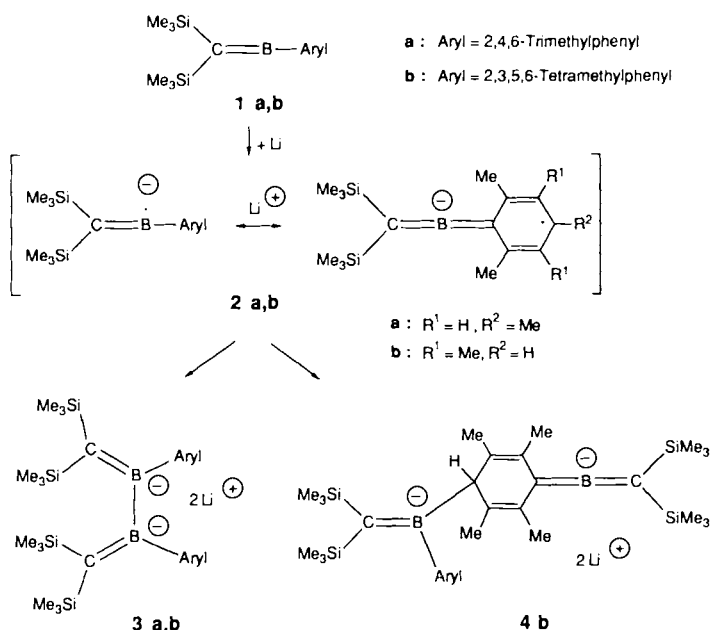


die um $\Delta\delta = 15$ stärkere Abschirmung der sp-Boratome in **2a, b** ($\delta = 26$) gegenüber denen in **1a, b** ($\delta = 41$) angezeigt.

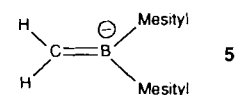
Eingegangen am 29. März 1990 [Z 3885]

CAS-Registry-Nummer:
2b · 2Et₂O, 128659-91-6.

- [1] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 961.
[2] I. L. Alberts, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 250.
[3] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 781.
[4] Röntgenstrukturanalyse von **2b** · 2Et₂O: C₃₆H₆₄B₂Li₂O₂Si₂, Raumgruppe P2₁/C, $Z = 4$, $a = 1010.6(2)$, $b = 2893.6(8)$, $c = 1450.3(2)$ pm, $\beta = 107.32(1)^\circ$; 3548 unabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ auf CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer mit CuK α -Strahlung bei -100°C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.06\text{ cm}^{-1}$); Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert, wobei für H-Atome gruppenweise gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren benutzt wurden. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Fehlordnung im Bereich eines der beiden Diethyletherliganden. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren, 420 Parameter, $R = 0.083$, $R_w = 0.053$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320125, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] P. von R. Schleyer hat beim 6th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON) in Bechny, CSSR, 1987 für **4** folgende berechnete Abstände [pm] vorgestellt: 130.5 (6-31G*), 132.0 (6-31 + G*), 132.9 (MP2/6-31G*), 134.1 (MP2/6-31 + G*).
[6] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1847.
[7] M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 9.
[8] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784.
[9] A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3748.



Die C1-B1- und C2-B2-Bindungen sind mit 151 bzw. 148 pm länger als im planaren **5** (144 pm)^[5], und die B1-B2-



Bindung ist mit 186 pm deutlich länger als in ungeladenen Diboranen(4) (171–175 pm)^[6]. Ursache hierfür dürfte die

2,3-Diboratabutadiene und 2-Borataallene**

Von Monika Pilz, Jürgen Allwohn, Peter Willershausen, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

Das Methylenboran **1a**^[1] reagiert in Toluol bei 25°C mit Lithium (Pulver mit 2% Natrium) zum 2,3-Diboratabutadien **3a**, dem symmetrischen Dimer seines Radikalanions **2a**. Aus **1b** entsteht unter den gleichen Bedingungen als Hauptprodukt das 2-Borataallen **4b**, das unsymmetrische Dimer von **2b**, und als Nebenprodukt **3b**^[2].

Abbildung 1 zeigt die Struktur^[3] von **3a**, in dem nur ein Lithium-Ion (Li1) an die ladungstragenden Gerüstatome C1, B1, B2, C2 koordiniert ist; das andere (Li2) befindet sich zwischen den Mesitylsubstituenten. Li1 hat bemerkenswert kurze^[4] Abstände zu B1 und B2 (217 pm) und kurze Abstände zu C1 und C2 sowie zu C22 und C31. Li2 weist je drei kurze Abstände zu den *ipso*-, *ortho*- und *meta*-C-Atomen der Mesitylringe auf. Das 2,3-Diboratabutadien-Dianion ist an den C-B-Bindungen um ca. 30 bzw. 29° , an der B-B-Bindung um ca. 43° verdreht.

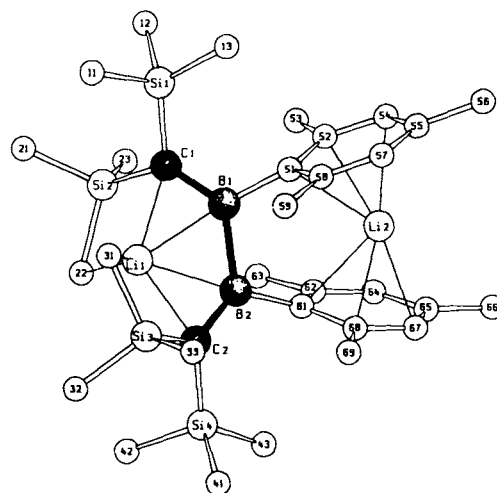


Abb. 1. Schkalzeichnung der Struktur von **3a** im Kristall. Projektion auf die Ebene B1, B2, Li1, Li2. Wichtige Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$: B1–B2 185.9(8), C1–B1 150.9(8), C2–B2 147.5(8), Li1–C1 213(1), Li1–B1 217(1), Li1–B2 217(1), Li1–C2 214(1), Li1–C22 235(1), Li1–C31 234(1), Li2–C61 238(1), Li2–C68 227(1), Li2–C67 229(1), Li2–C51 234(1), Li2–C52 224(1), Li2–C54 232(1), C1–B1–B2 129.5(5), C2–B2–B1 130.1(5), Si1–C1–B1 119.1(4), Si3–C2–B2 128.4(4), C51–B1–B2 108.7(4), C61–B2–B1 107.4(4), C1–B1–B2–C2 = 45.3(8), C1–B1–B2–C61 135.9(5), C2–B2–B1–C51 138.1(5), C51–B1–B2–C61 = 40.7(5), Si1–C1–B1–B2 159.1(4), Si1–C1–B1–C51 = 24.7(6), Si2–C1–B1–B2 = 34.9(8), Si2–C1–B1–C51 141.3(4), Si3–C2–B2–B1 = 35.4(8), Si3–C2–B2–C61 143.2(4), Si4–C2–B2–B1 158.7(4), Si4–C2–B2–C61 = 22.6(7).

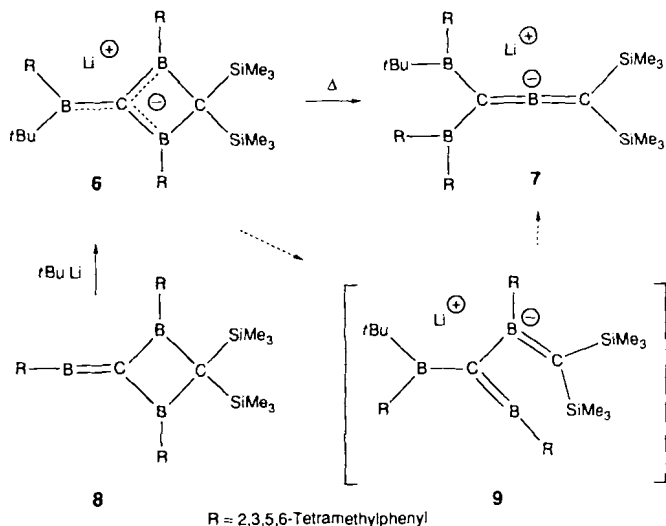
*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

elektrostatische Abstoßung der π -Ladungen an den Boratomen sein. Die Verdrehung des Heterobutadiengerüsts erklärt über die damit verbundene Chiralität^[7] die Diastereo-

topie der an die *ortho*- und *meta*-C-Atome gebundenen Gruppen^[8] (siehe Tabelle 1).

Die Struktur von **4b** wird zusammen mit der des 2-Borataallens **7** diskutiert werden, das beim Erhitzen des 2-Boryl-1,3-diboretanids **6** auf 200 °C entsteht. Wahrscheinlich findet dabei zunächst eine für 1,3-Diboretane typische^[1] Ringöffnung zu **9** statt, an die sich eine 1,3-Wanderung einer Aryl-



gruppe vom tri- zum dikoordinierten Boratom^[9] anschließt. **6** ist aus dem Methylboran **8**^[10] und *tert*-Butyllithium zugänglich.

Die Lithium-Ionen Li1 in **4b** (Abb. 2)^[3], das mit einem Moläquivalent Toluol kristallisiert, und in **7** (Abb. 3)^[3] ha-

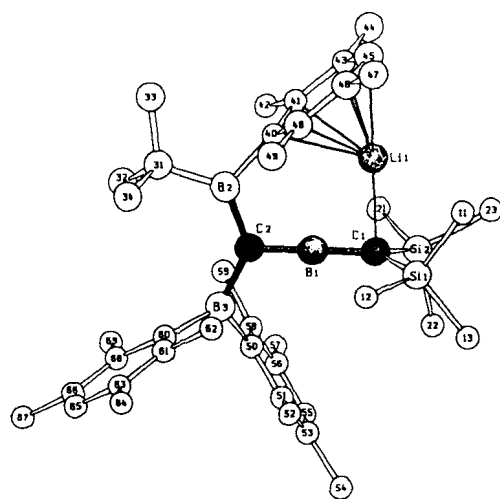


Abb. 3. Schakalzeichnung der Struktur von **7** im Kristall. Projektion auf die Ebene C1,B1,C2,B2,B3. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-B1 142(1), C2-B1 145(1), C2-B2 153(1), C2-B3 156(1), B2-C40 162(1), B2-C31 161(1), B3-C50 160(1), B3-C60 160(1), C1-Li1 217(2), C40-Li1 233(2), C41-Li1 237(2), C43-Li1 240(2), C45-Li1 237(2), C46-Li1 240(2), C48-Li1 236(2), B1-Li1 255(2); Si1-C1-Si2 116.8(4), C1-B1-C2 175.7(8), B1-C2-B2 115.5(7), B1-C2-B3 110.9(6), B2-C2-B3 133.7(6), C2-B2-C40 115.6(6), C2-B3-C50 117.4(7); B1-C2-B2-C31 176.3(7), B1-C2-B2-C40 1(1), B1-C2-B3-C50 - 32.7(9), B1-C2-B3-C60 140.5(8); Si1,C1,Si2 - B2,C2,B3 85.1(10).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **3a**, **4b**, **6** und **7**. Standard für ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren TMS, für ¹¹B-NMR-Spektren BF₃ · OEt₂.

3a: hellgelbe Kristalle, Fp = 158 °C, Ausbeute 5%, NMR-spektroskopisch ca. 80%. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈] Toluol, 25 °C): δ = 0.00, 0.51 (je s, je 18 H, Si(CH₃)₃), 1.55, 2.30, 2.33 (je s, je 6 H, *o*- und *p*-CH₃), 5.97, 6.16 (je s, je 2 H, *m*-H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈] Toluol, - 20 °C): δ = 5.9, 6.2 (je q, je 6 C, Si(CH₃)₃), 19.6, 22.3, 26.5 (je q, je 2 C, *o*- und *p*-CH₃), 85.3 (br. s, 2 C, C₂B₂), 125.4, 126.5 (je d, je 2 C, *m*-C), 132.5, 143.1 (je s, je 2 C, *o*-C), 138.4 (s, 2 C, *p*-C), 160.2 (br. s, 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈] Toluol, 25 °C): δ = 57 (ν_{1/2} ≈ 1000 Hz)

3b: Ausbeute NMR-spektroskopisch ca. 16%. - ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.22, 0.63 (je s, je 18 H, Si(CH₃)₃), 1.62, 1.81, 2.17, 2.22 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 6.11 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 6.2, 6.6 (je 6 C, Si(CH₃)₃), 19.7, 19.9, 20.0, 23.2 (je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 82.4 (br., 2 C, C₂B₂), 126.2 (2 C, *p*-C), 133.0, 133.1 (je 2 C, *o*- und *m*-C), 163.7 (br., 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈] Toluol, 25 °C): δ = 58 (ν_{1/2} ≈ 700 Hz)

4b: hellgelbe Kristalle, Fp = 165 °C, Ausbeute 56%. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈] Toluol, 25 °C): δ = - 0.04, 0.00, 0.09, 0.61 (je s, je 9 H, Si(CH₃)₃), 1.25, 1.54 (je s, je 6 H, Cyclohexadienyl-CH₃), 1.80, 2.12 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃ von Toluol), 3.12 (s, 1 H, Cyclohexadienyl-H), 6.42 (s, 1 H, *p*-H), 6.86 - 7.02 (m, 5 H, arom. H von Toluol); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈] Toluol, - 40 °C): δ = 4.9, 5.2, 6.5, 8.8 (je q, je 3 C, Si(CH₃)₃), 18.2, 19.8 (je q, je 2 C, Cyclohexadienyl-CH₃), 20.7, 21.9 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 31.3 (q, 1 C, CH₃ von Toluol), 49.8 (d, 1 C, BCH, ¹J(¹³C, ¹H) = 124.3 Hz), 56.9, 76.5, 80.4 (je br. s, je 1 C, BC), 119.7, 121.6 (je s, je 2 C, Cyclohexadienyl-sp²-C), 125.5 (d, 1 C, *p*-C von Toluol), 128.4 (d, 2 C, *m*-C von Toluol), 128.9 (d, 1 C, *p*-C), 129.2 (d, 2 C, *o*-C von Toluol), 132.1, 139.9 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 137.7 (d, 1 C, *i*-C von Toluol), 157.2 (br. s, 1 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈] Toluol, 90 °C): δ = 41, 63 (1:1, ν_{1/2} = 340, 425 Hz, CB und CBC)

6: weißer Feststoff, Fp > 230 °C, Ausbeute 20%. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈] Toluol, 25 °C): δ = 0.00 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 0.81 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.77, 1.92 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 2.07, 2.20 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH₃), 6.34 (s, 1 H, *p*-H), 6.52 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈] Toluol, 25 °C): δ = 6.6 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.9, 21.2 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 20.4, 23.5 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃), 27.1 (br. s, 1 C, C(CH₃)₃), 31.2 (q, 3 C, C(CH₃)₃), 39.5 (br. s, 1 C, Si₂CB₂), 127.1, (d, 1 C, *p*-C), 127.7 (d, 2 C, *p*-C), 130.7, 132.5 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 153.1 (br. s, 2 C, *i*-C), 155.3 (br. s, 1 C, *i*-C), 159.8 (br. s, 1 C, CB₃); ¹¹B-NMR (96 MHz, [D₈] THF, 25 °C): δ = 47 mit breiter Tieffeldschulter bei 65 (Σ ν_{1/2} ≈ 2000 Hz)

7: farblose Kristalle, Fp > 220 °C, Ausbeute 70%. - ¹H-NMR (300 MHz, [D₈] THF, 25 °C): δ = 0.00 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.25 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.90, 1.95, 2.12, 2.38 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 2.00 (s, 12 H, *o*- und *m*-CH₃), 6.38, 6.46, 6.76 (je s, je 1 H, *p*-H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₈] THF, 25 °C): δ = 5.6 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.8, 20.7, 21.0, 21.3, 22.09, 22.14 (je q, je 2 C, *o*- und *m*-CH₃), 27.7 (br. s, 1 C, C(CH₃)₃), 33.2 (q, 3 C, C(CH₃)₃), 39.9 (br. s, 1 C, Si₂CB), 108.1 (br. s, 1 C, CB₃), 127.3, 128.8, 129.0, (je d, je 1 C, *p*-C), 130.6, 130.7, 131.0, 132.3, 136.0, 136.3 (je s, je 2 C, *o*- und *m*-C), 153.8, 154.6, 155.9 (je br. s, je 1 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, Toluol, 90 °C): δ = 75, 71 (Σ ν_{1/2} ≈ 1700 Hz)

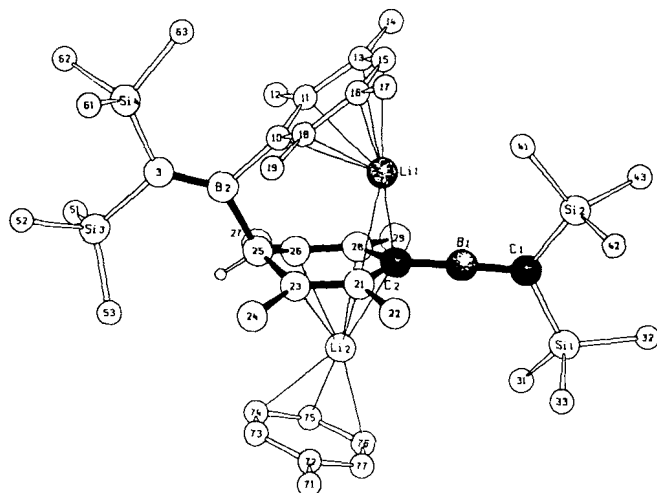


Abb. 2. Schakalzeichnung der Struktur von **4b** · Toluol im Kristall. Projektion etwa 45° zur Ebene C1,B1,C2,B2,C3. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-B1 139(2), C2-B1 142(2), C3-B2 140(2), B2-C25 166(2), B2-C10 163(2), C2-Li1 211(2), C2-Li2 224(2), C10-Li1 232(2), C11-Li1 242(3), C13-Li1 249(2), C15-Li1 243(2), C16-Li1 240(2), C18-Li1 233(2), C21-Li2 226(2), C28-Li2 228(2), C23-Li2 244(2), C26-Li2 237(2); Si1-C1-Si2 117.7(6), C1-B1-C2 177(1), C3-B2-C10 123(1), C3-B2-C25 132(1), C10-B2-C25 105.1(9); Si3-C3-B2-C25 6(2); Si1, Si2, C1 - C2, C21, C28 86.4(12).

ben kurze Abstände zu den Ring-C-Atomen des Arylrings an B2 (**4b**: 232–249 pm; **7**: 233–240 pm), und zu C2 (211 pm) bzw. C1 (217 pm). Li2 ist in **4b** von C2 (224 pm), den übrigen sp²-C-Atomen des Cyclohexadienylrings (226–244 pm) und

den C-Atomen C74-C76 (247–253 pm) des Toluolmoleküls koordiniert.

Die 2-Borataallengerüste in **4b** und **7** sind nahezu linear (177 bzw. 176°), die Ebenen Si1, C1, Si2 bilden mit den Ebenen C21, C2, C28 bzw. B2, C2, B3 Winkel von 86 bzw. 85°. Die C-B-Abstände des 2-Borataallengerüsts liegen mit 139–145 pm im Bereich der Werte für die B-C-Doppelbindungen von Aminomethylenboranen **10** (139–142 pm)^[11], zu denen sie isoelektronisch sind. Für die Stammverbindung **11** wurde ein B-C-Abstand von 143.5 pm berechnet^[12].

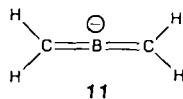
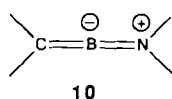


Tabelle 1 enthält eine Auswahl der physikalischen Daten der Verbindungen **3**, **4b**, **6** und **7**.

Eingegangen am 12. März,
veränderte Fassung am 31. Mai 1990 [Z 3851/3852]

[1] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784.

[2] Nach der Reduktion von **1a, b** mit Lithium in Diethylether sind NMR-spektroskopisch keine Dimere nachweisbar.

[3] Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Cu_{Kα}-Strahlung: **3a**: C₃₂H₃₈Li₂B₂Si₄, Raumgruppe P1̄, Z = 2, a = 1191.6(3), b = 1207.7(3), c = 1552.3(3) pm, α = 78.44(2), β = 73.02(2), γ = 62.98(2)°, 4035 unabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o) bei –80 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 15.8 cm^{–1}), Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome, außer Lithium, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren. 373 Parameter, R = 0.062, R_w = 0.063 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). – **4b**: Toluol: C₄₁H₇₆B₂Si₄Li₂, Raumgruppe Pca2₁, Z = 4, a = 1773.3(2), b = 1255.2(2), c = 2078.0(1) pm, 3831 unabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o) bei –80 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 13.6 cm^{–1}), Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome, außer Lithium, Bor und C31, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren. 418 Parameter, R = 0.090, R_w = 0.051 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). Die Verfeinerung des „richtigen“ Enantiomers machte sich in einem um 0.4% besseren R-Wert bemerkbar. Die mäßigen Zuverlässigkeitsfaktoren sind auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen. – **7**: C₄₄H₆₆B₃Si₂Li, Raumgruppe P2₁, Z = 2, a = 1173.9(3), b = 1603.7(2), c = 1186.3(3) pm, β = 108.45(1)°, 2569 unabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o) bei –75 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 9.2 cm^{–1}), Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome, außer Lithium, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren mit dreifacher Blockung. 452 Parameter, R = 0.064, R_w = 0.057 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). Die Verfeinerung des „richtigen“ Enantiomers machte sich in einem um 0.1% besseren R-Wert bemerkbar. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-230091 (**3a**), CSD-320092 (**4b**) bzw. CSD-320090 (**7**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Bisher kürzester B-Li-Abstand: 224 pm; G. Schmidt, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1111.

[5] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541.

[6] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 100 (1988) 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 926, zit. Lit.

[7] Vgl. G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner, W. Zündorf, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3794.

[8] In **3a** haben auch die o- und die m-C-Atome verschiedene chemische Verschiebungen.

[9] Solche Arylwanderungen finden in Borylmethylenboranen leicht statt: J. Allwohn, R. Hunold, M. Pilz, R. G. Müller, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 290.

[10] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 781.

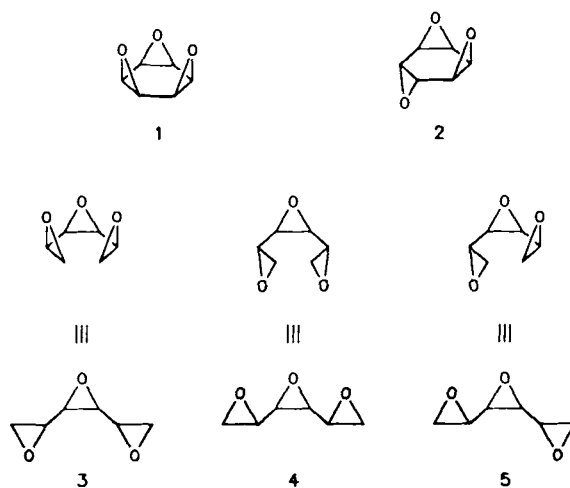
[11] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* 120 (1987) 1069.

[12] J. C. Sheldon, G. J. Currie, J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8266. Ein Hinweis auf Versuche zur Erzeugung substituierter Bismethylenborate findet sich bei B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3253.

Ein leistungsfähiger Zugang zu linear konjugierten Triepoxiden – Trianhydrohexite vom allo-, galacto- und alto-Typ**

Von Jürgen Kammerer, Greta Rihs und Horst Prinzbach*

Die cis-/trans-isomeren Tris-σ-homobenzole wie die Benzotrioxide **1**^[1, 2] und **2**^[3, 4] unterscheiden sich in ihrer thermischen Stabilität, d.h. in ihrer Bereitschaft zur [σ2 + σ2 + σ2]-Cycloreversion^[5]. Für die mechanistisch relevante Bewertung der kinetischen Größen interessieren die thermochemischen Daten^[6] von **1** und **2** sowie von den linear konjugierten 3,4-cis-Triepoxyhexanen **3–5**, 1,2:3,4:5,6-Trianhydroderivaten des meso-Allits, meso-Galactits (Dulcits) und rac-Altrits^[7].



Die wie **1**^[5, 8] auch als C₆-Bausteine attraktiven Triepoxide **3–5**, aus Zuckervorstufen bislang nicht erhältlich, haben wir in enger Anlehnung an die Synthese von **1**^[1] hergestellt (Schema 1)^[9, 10]. Edukte sind die äquilibrierbaren und damit gezielt und effizient über das Epoxycyclohexen **6** herstellba-

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. J. Kammerer
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Greta Rihs
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Wir danken Dr. D. Hunkler und Prof. Dr. H. Fritz für NMR- und Dr. J. Wörth für MS-Messungen sowie Dr. L. Knothe für förderliche Diskussionen.