

5 und 6 weisen kristallographische Inversionssymmetrie auf. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56344 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] Außer den angegebenen Mengen an 5 wurden bei der AlCl_3 -katalysierten Reaktion 10% und bei der TiCl_4 -katalysierten 18% Ausgangsmaterial 1 zurückgehalten. Anders als BF_3 und SnCl_4 katalysiert $\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCl}$ die Dimerisierung von 1, allerdings entstehen dabei auch Hydrochlorierungsprodukte von 5 (bislang unbekannter Struktur).
- [7] Zusammenfassung konventioneller Methoden zur Synthese mehrlagiger Cyclophane: S. Misumi in *Cyclophanes* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. Rosenfeld), Academic Press, New York, 1983, S. 573–628.
- [8] Die Bildung (völlig andersartig strukturierter) di- und trimerer Verbindungen aus [6]Cyclophanen in Gegenwart von Schwefelsäure wurde kürzlich beschrieben: Y. Tobe, M. Jimbo, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5241–5243; vgl. Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479–3491.
- [9] D. J. Cram, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2204–2205.

Tabelle 1. Ergebnisse der Keton- und Aldehydsynthesen.

R ¹ in 2a	R ² in 2b	Edukte	Ergebnisse	Bedingungen		
		R ¹ in 2a	Produkt	Ausb. [%] [a]	Lösungsmittel	Aufarbeitung
Ph	Prop-2-enyl	5a	78	Ether	Me ₃ SiCl	
tBu	Ph	5b	92 (83)	Pantan, Ether	NH ₄ Cl	
tBu	2-Pyridyl	5c	65 (54)	Pantan, THF	HCl	
Ph	[b]	5d	88	Ether	Me ₃ SiCl	
Ph	2-Furyl	5e	68 (44)	Ether	Me ₃ SiCl	
3-Pyridyl	Bu	5f	58	Ether, Hexan	HCl	
1-Naphthyl	Ph	5g	88	THF, Ether	NH ₄ Cl	
Cyclohexyl	Me	5h	93 (37)	THF	HCl	
Ph	Ph	5i	89	Ether	HCl	
Bu	H	5j	54	Hexan	Me ₃ SiCl	
3-Pyridyl	H	5k	72	1,2-Dimethoxyethan	HCl	
Mesityl	H	5l	45	1,2-Dimethoxyethan	Me ₃ SiCl	
tBu	H	5m	51	Pantan	Me ₃ SiCl	
Cyclopropyl	H	5n	43	THF	Me ₃ SiCl	

[a] Die Werte in Klammern gelten für die Zugabe von 2b vor 2a. [b] 2-Tetrahydrofuryl.

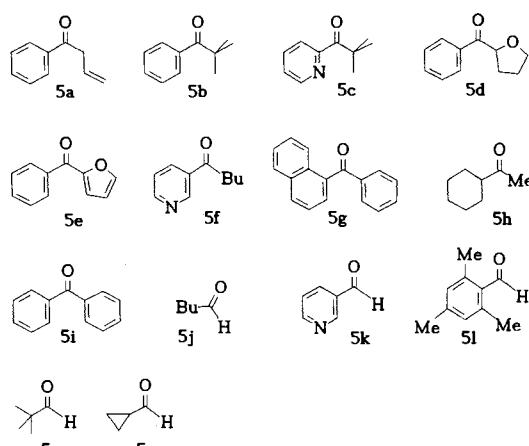
Eintopfsynthese von Ketonen und Aldehyden aus Kohlendioxid und Organolithiumverbindungen**

Von Guido Zadel und Eberhard Breitmaier*

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Außer den alten Lehrbuchbeispielen wie der Carboxylie rung von Grignard-Verbindungen zu Carbonsäuren^[1] und von Phenol zu Salicylsäure nach Kolbe-Schmitt^[2] gibt es wenige neuere präparative Anwendungen von Kohlendi oxid^[3]; eine ist die Einführung der Carbamat-Schutzgruppe in Stickstoff-Heterocyclen^[4].

Wir fanden nun eine bisher nicht beschriebene Synthese von Ketonen und Aldehyden aus Kohlendioxid. Dabei reagiert Kohlendioxid 1 als Elektrophil mit einer Alkyllithium-



verbindung R^1Li 2a. Setzt man nach Entfernung des überschüssigen CO_2 weitere Alkyllithiumverbindung R^2Li 2b oder Lithiumhydrid (2b, $\text{R}^2 = \text{H}$) in aprotischem Medium (Tabelle 1) zu und hydrolysiert den Ansatz z.B. mit wässriger Salzsäure oder Ammoniumchloridlösung, so bilden sich symmetrische ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) oder unsymmetrische Ketone 5 bzw. Aldehyde 6, $\text{R}^2 = \text{H}$.

Neben den Ketonen oder Aldehyden werden nach unvollständigen Umsatz auch die tertiären Alkohole 6 isoliert. Sie

entstehen während der Hydrolyse in alkalischer Milieum durch Addition von im Überschuß vorhandener Alkyllithiumverbindung 2b an bereits gebildetes Keton 5. Entnimmt man z.B. einer äquimolaren Mischung von Phenyllithium (2b, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) und Lithium-2,2-dimethylpropanoat (3, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, in situ hergestellt aus 2-Chlor-2-methylpropan, Lithium und Kohlendioxid) wiederholt Proben und mißt die Konzentration an Pivalophenon 5b, 2,2-Dimethyl-1,1-diphenylpropanol (6, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$) und Pivalinsäure, so stellt man fest, daß die Ketonausbeute mit der Reaktionszeit steigt (Tabelle 2). Nach quantitatativem Umsatz

Tabelle 2. Produktverteilung (GC-Analyse) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Aufarbeitung in konzentrierter Ammoniumchloridlösung für die Reaktion von 3, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, und 2b, $\text{R}^2 = \text{Ph}$.

Reaktionszeit unter Rückfluß [h]	Keton	Produkte [%] Alkohol	Säure
0.5	29	25	44
1	32	25	41
2	37	26	35
3	55	16	26
4	63	10	22
5	70	7	19
10	91	0	7
24	92	0	6
24 [a]	53	33	7

[a] Nach den 24 h wird 1 Äquiv. 2b, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, zugegeben.

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. G. Zadel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

werden die tertiären Alkohole **6** nur gebildet, wenn man während der Aufarbeitung weiteres R²Li zusetzt (Tabelle 2, letzte Zeile). Dieses Experiment stützt auch den bereits von Gilman et al.^[3c] für die Reaktion von Phenyllithium mit Kohlendioxid zu Benzophenon vorgezeichneten Reaktionsablauf: Demnach addiert CO₂ **1** an die erste Alkyllithiumverbindung **2a**; das entstandene Lithiumcarboxylat **3** reagiert mit der zweiten Alkyllithiumverbindung **2b** oder mit Lithiumhydrid (**2b**, R² = H) zum dilithiierten Acetal **4**; Hydrolyse führt zum Keton bzw. Aldehyd **5**.

Die unerwünschte Bildung von Alkoholen lässt sich unterdrücken: Dazu überführt man die dilithiierten Acetale **4** mit Chlortrimethylsilan in die Trimethylsilylacetales **7** und hydrolysiert diese anschließend mit wäßriger Salzsäure.

Die Reaktion bietet sich zur Synthese fast beliebig substituierter und schwierig zugänglicher, auch ¹³C-markierter Ketone und Aldehyde (aus ¹³C-Carbonat) an. Variation der Reaktionsbedingungen nach Tabelle 2 öffnet auch den Zugang zu speziellen tertiären Alkoholen.

Experimentelles

Ketone und Aldehyde: In einer Schutzgasapparatur mit zusätzlicher Schutzgas einleitung in die Reaktionsmischung wird unter Argon abgetrocknetes, zerstoßenes CO₂ **1** (132 g) in ca. 50 mL Lösungsmittel (Tabelle 1) suspendiert und die auf -40°C gekühlte Alkyllithiumverbindung **2a** (0.05 mol) in 30 mL Lösungsmittel innerhalb von 10 min zugetropft; umgekehrtes Vorgehen führt überwiegend zu symmetrischen Ketonen. Nachdem alles CO₂ abgereagiert hat oder in Lösung gegangen ist, wird noch 1 h bei -10°C gerührt. 10 bis 15 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend durch den Gaseinleitungsanschluß CO₂-frei gespült (Ba(OH)₂-Kontrolle).

Ketone: Bei 0°C tropft man innerhalb von 1 min die Alkyllithiumverbindung **2b** (0.06 mol, 1 bis 1.5 M Lösung) zu und erhitzt 5 h (Suspensionen 10 bis 24 h) unter Rückfluß. Der Reaktionsfortschritt kann titrimetrisch nach [5] verfolgt werden.

In-situ-Variante: Alternativ kann mit Lithium (0.06 mol, 0.48 g) versetzt, die Alkyllithiumverbindung **2b** durch Zutropfen des Halogenalkans (0.06 mol) innerhalb 30 min *in situ* bereitet und die Reaktionsmischung wie bereits beschrieben 5 bis 10 h erhitzt werden.

Aldehyde: Nach vollständiger CO₂-Entfernung (Ba(OH)₂-Kontrolle, Metallhydride und CO₂ bilden explosionsfähige Mischungen [6!]) wird die auf -40°C gekühlte Reaktionsmischung mit Lithiumhydrid (**2b**, R² = H, 0.065 mol, 0.48 g) versetzt, vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt oder bei langsamer Reaktion 12 bis 24 h unter Rückfluß erhitzt.

Aufarbeitung: Zur Hydrolyse wird die Reaktionsmischung in Portionen von 2 mL entweder in kalte Salzsäure (1*n*, 130 mL) oder in gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung (50 mL) pipettiert (umgekehrtes Vorgehen führt überwiegend zu den tertiären Alkoholen) oder bei 0°C mit frisch destilliertem Chlortrimethylsilan (15 mL) versetzt, der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und mit Salzsäure (1*n*, 50 mL) gequenkt (Tabelle 1). Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und fraktioniert oder umkristallisiert. Reinheit und Identität der literaturbekannten Carbonylverbindungen (Tabelle 2) werden gaschromatographisch und durch ¹H-NMR-Spektroskopie gesichert.

Eingegangen am 25. Februar 1992 [Z 5210]

CAS-Registry-Nummern:

- 5a**, 6249-80-5; **5b**, 938-16-9; **5c**, 31595-32-1; **5d**, 141957-79-1; **5e**, 2489-59-0; **5f**, 1701-72-0; **5g**, 642-29-5; **5h**, 823-76-7; **5i**, 119-61-9; **5j**, 110-62-3; **5k**, 500-22-1; **5l**, 487-68-3; **5m**, 630-19-3; **5n**, 1489-69-6; CO₂, 124-38-9; PhLi, 591-51-5; tBuLi, 594-19-4; 3-Pyridyl-Li, 60573-68-4; 1-Naphthyl-Li, 14474-59-0; Cyclohexyl-Li, 10074-42-7; BuLi, 109-72-8; Mesityl-Li, 5806-59-7; Cyclopropyl-Li, 3002-94-6; Prop-2-enyl-Li, 3052-45-7; 2-Pyridyl-Li, 17624-36-1; 2-Furyl-Li, 2786-62-9; MeLi, 917-54-4; LiH, 7580-67-8; 2-Tetrahydrofuryl-Li, 141957-80-4.

[1] V. Grignard, *Ann. Chim. Ser. 7* **1901**, 24, 433.

[2] H. Kolbe, E. Lautemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 113, 125; R. Schmitt, DRP 29939, **1884**.

[3] a) F. Bodroux, *C. R. Hebdo. Seances Acad. Sci.* **1903**, 137, 710; b) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, 31(3), 24; c) H. Gilmann, P. R. Van Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1258; d) D. Seyforth, R. Spohn, *ibid.* **1969**, 91, 6192; e) L. Garnier, Y. Rollin, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 347.

[4] A. R. Katritzky, M. Black, W.-Q. Fan, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5045.

[5] F. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165.

[6] G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 877.

Bis(trisyl)oxadiboriran**

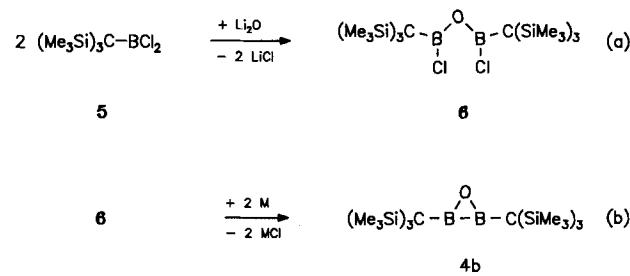
Von Peter Paetzold*, Laurence Géret-Baumgarten und Roland Boese

Professor Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet

Wie ab-initio-Rechnungen zeigen^[1], besteht bei den Diboriranen **1a**–**4a** (R = R' = H) die Tendenz zu einer Verkürzung des B-B-Abstandes und einer Aufweitung des Winkels H-B-B mit zunehmender Elektronegativität von Y. Diese Tendenz findet man auch bei den entsprechenden Heterocyclopropanen und Disiliranen.



Im Falle der Azadiborirane **3** stehen experimentelle Strukturbestimmungen im Kristall nur für zwei Derivate mit B-gebundenen Aminogruppen zur Verfügung^[2, 3]. Die starken elektronischen Effekte dieses Substituenten lassen einen Vergleich mit der theoretischen Vorhersage wenig sinnvoll scheinen; ein Alkylderivat (**3b**, R = R' = tBu) erwies sich als im Kristall fehlgeordnet^[4]. Wir haben jetzt zum ersten Mal ein Oxadiboriran, die Titelverbindung **4b**, hergestellt, indem wir zunächst das Chlorboran **5** nach Gleichung (a) in das Diboryloid **6** und dieses durch Reduktion mit Na/K-Legierung nach Gleichung (b) in **4b** überführten.



Das farblose, kristalline Produkt **4b** gibt in C₆D₆ für die Atome H, B und C nur je ein NMR-Signal^[5]. Mit einer durch ab-initio-Rechnungen für die Stammverbindung **4a** ermittelten Struktur lässt sich nach dem IGLO-Verfahren eine NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 67.0$ bestimmen^[6], die mit dem für **4b** gemessenen Wert von 65.7 gut übereinstimmt. Die Röntgenstrukturanalyse von **4b**^[7] bestätigt die Dreiringstruktur mit nahezu linearer C-B-B'-C'-Einheit (Abb. 1). Die O-Atome sind um die kristallographische C₂-Achse fehlgeordnet und folglich mit halber Elektronendichte auf beiden Seiten der B-B'-Bindung zu finden. Diese Fehlordnung erzeugt Centrosymmetrie, die – wie die anisotropen Versetzungsparameter zeigen – für die Gruppen C(SiMe₃)₃ streng gilt. Dieselben Parameter deuten im Bereich des Dreirings und hier besonders an den O-Atomen eine Auslenkung aus der Ringebene an, die eine exakte Beschreibung der Ringgeometrie unmöglich macht.

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, L. Géret-Baumgarten
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen

[**] TrisyI = Tris(trimethylsilyl)methyl.