

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  $\text{AlCl}_3$ -katalysierten Reaktion 10% und bei der  $\text{TiCl}_4$ -katalysierten 18% Ausgangsmaterial 1 zurückerhalten. Anders als  $\text{BF}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  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. Kobi, K. Kakiuchi, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 5241–5243; vgl. Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobi, 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.

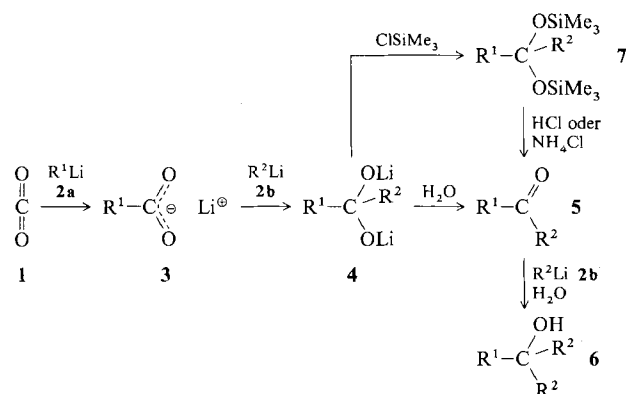
## Eintopfsynthese von Ketonen und Aldehyden aus Kohlendioxid und Organolithiumverbindungen\*\*

Von Guido Zadel und Eberhard Breitmaier\*

Professor Ernst Bayer zum 65. Geburtstag gewidmet

Außer den alten Lehrbuchbeispielen wie der Carboxylierung von Grignard-Verbindungen zu Carbonsäuren<sup>[1]</sup> und von Phenol zu Salicylsäure nach Kolbe-Schmitt<sup>[2]</sup> gibt es wenige neuere präparative Anwendungen von Kohlendioxid<sup>[3]</sup>; eine ist die Einführung der Carbamat-Schutzgruppe in Stickstoff-Heterocyclen<sup>[4]</sup>.

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



verbindung  $\text{R}^1\text{Li}$  2a. Setzt man nach Entfernung des überschüssigen  $\text{CO}_2$  weitere Alkylolithiumverbindung  $\text{R}^2\text{Li}$  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 (5,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ).

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

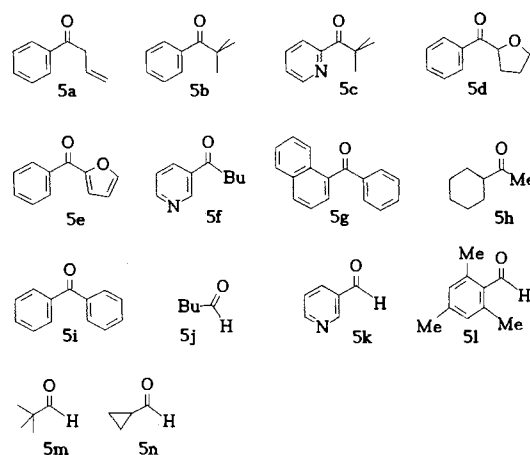
[\*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. G. Zadel  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

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

Tabelle 1. Ergebnisse der Keton- und Aldehydsynthesen.

Edukte		Ergebnisse		Bedingungen	
R <sup>1</sup> in 2a	R <sup>2</sup> in 2b	Produkt	Ausb. [%] [a]	Lösungs- mittel	Auf- arbeitung
Ph	Prop-2-enyl	5a	78	Ether	Me <sub>3</sub> SiCl
<i>t</i> Bu	Ph	5b	92 (83)	Pentan, Ether	NH <sub>4</sub> Cl
<i>t</i> Bu	2-Pyridyl	5c	65 (54)	Pentan, THF	HCl
Ph	[b]	5d	88	Ether	Me <sub>3</sub> SiCl
Ph	2-Furyl	5e	68 (44)	Ether	Me <sub>3</sub> SiCl
3-Pyridyl	Bu	5f	58	Ether, Hexan	HCl
1-Naphthyl	Ph	5g	88	THF, Ether	NH <sub>4</sub> Cl
Cyclohexyl	Me	5h	93 (37)	THF	HCl
Ph	Ph	5i	89	Ether	HCl
Bu	H	5j	54	Hexan	Me <sub>3</sub> SiCl
3-Pyridyl	H	5k	72	1,2-Dimethoxy- ethan	HCl
Mesityl	H	5l	45	1,2-Dimethoxy- ethan	Me <sub>3</sub> SiCl
<i>t</i> Bu	H	5m	51	Pentan	Me <sub>3</sub> SiCl
Cyclopropyl	H	5n	43	THF	Me <sub>3</sub> SiCl

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



entstehen während der Hydrolyse in alkalischem Milieu durch Addition von im Überschuß vorhandener Alkylolithiumverbindung 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 quantitativem 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]	Produkte [%]		
	Keton	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.

werden die tertiären Alkohole **6** nur gebildet, wenn man während der Aufarbeitung weiteres  $R^2Li$  zusetzt (Tabelle 2, letzte Zeile). Dieses Experiment stützt auch den bereits von Gilman et al.<sup>[3c]</sup> für die Reaktion von Phenyllithium mit Kohlendioxid zu Benzophenon vorgezeichneten Reaktionsablauf: Demnach addiert  $CO_2$  **1** an die erste Alkylolithiumverbindung **2a**; das entstandene Lithiumcarboxylat **3** reagiert mit der zweiten Alkylolithiumverbindung **2b** oder mit Lithiumhydrid (**2b**,  $R^2 = H$ ) 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 Trimethylsilylacetale **7** und hydrolysiert diese anschließend mit wäßriger Salzsäure.

Die Reaktion bietet sich zur Synthese fast beliebig substituierter und schwierig zugänglicher, auch  $^{13}C$ -markierter Ketone und Aldehyde (aus  $^{13}C$ -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  $CO_2$  **1** (132 g) in ca. 50 mL Lösungsmittel (Tabelle 1) suspendiert und die auf  $-40^\circ C$  gekühlte Alkylolithiumverbindung **2a** (0.05 mol) in 30 mL Lösungsmittel innerhalb von 10 min zugetropft; umgekehrtes Vorgehen führt überwiegend zu symmetrischen Ketonen. Nachdem alles  $CO_2$  abreagiert hat oder in Lösung gegangen ist, wird noch 1 h bei  $-10^\circ C$  gerührt. 10 bis 15 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend durch den Gaseinleitungsanschluß  $CO_2$ -frei gespült ( $Ba(OH)_2$ -Kontrolle).

**Ketone:** Bei  $0^\circ C$  tropft man innerhalb von 1 min die Alkylolithiumverbindung **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 Alkylolithiumverbindung **2b** durch Zutropfen des Halogenalkans (0.06 mol) innerhalb 30 min in situ bereit und die Reaktionsmischung wie bereits beschrieben 5 bis 10 h erhitzt werden.

**Aldehyde:** Nach vollständiger  $CO_2$ -Entfernung ( $Ba(OH)_2$ -Kontrolle, Metallhydride und  $CO_2$  bilden explosionsfähige Mischungen [6]!) wird die auf  $-40^\circ C$  gekühlte Reaktionsmischung mit Lithiumhydrid (**2b**,  $R^2 = H$ , 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 (1N, 130 mL) oder in gesättigte wäßrige  $NH_4Cl$ -Lösung (50 mL) pipettiert (umgekehrtes Vorgehen führt überwiegend zu den tertiären Alkoholen) oder bei  $0^\circ C$  mit frisch destilliertem Chlortrimethylsilan (15 mL) versetzt, der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und mit Salzsäure (1N, 50 mL) gequenchet (Tabelle 1). Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit  $NaCl$ -Lösung gewaschen, über  $MgSO_4$  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;  $CO_2$ , 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. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1903**, 137, 710; b) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, 31(3), 24; c) H. Gilman, P. R. Van Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1258; d) D. Seyferth, 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.

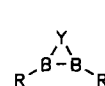
[6] G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 877.

## Bis(trisyl)oxadiboriran\*\*

Von Peter Paetzold\*, Laurence G  ret-Baumgarten und Roland Boese

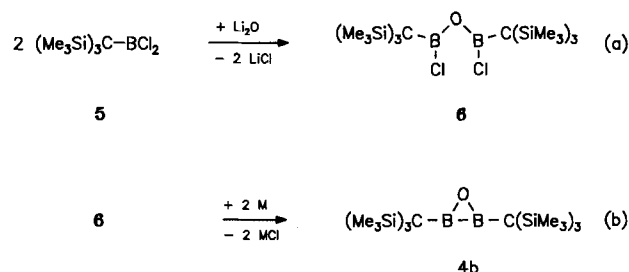
Professor Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet

Wie ab-initio-Rechnungen zeigen<sup>[1]</sup>, besteht bei den Diborirane **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.



- 1**, Y =  $BR'$   
**2**, Y =  $CR_2'$   
**3**, Y =  $NR'$   
**4**, Y = O

Im Falle der Azadiborirane **3** stehen experimentelle Strukturbestimmungen im Kristall nur für zwei Derivate mit B-gebundenen Aminogruppen zur Verfügung<sup>[2, 3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>. Wir haben jetzt zum ersten Mal ein Oxadiboriran, die Titelverbindung **4b**, hergestellt, indem wir zunächst das Chlorboran **5** nach Gleichung (a) in das Diboryloxid **6** und dieses durch Reduktion mit Na/K-Legierung nach Gleichung (b) in **4b**   berf  hrten.



Das farblose, kristalline Produkt **4b** gibt in  $C_6D_6$  für die Atome H, B und C nur je ein NMR-Signal<sup>[5]</sup>. Mit einer durch ab-initio-Rechnungen für die Stammverbindung **4a** ermittelten Struktur lässt sich nach dem IGLO-Verfahren eine NMR-Verschiebung von  $\delta(^{11}B) = 67.0$  bestimmen<sup>[6]</sup>, die mit dem für **4b** gemessenen Wert von 65.7 gut übereinstimmt. Die Röntgenstrukturanalyse von **4b**<sup>[7]</sup> bestätigt die Dreiringstruktur mit nahezu linearer C-B-B'-C'-Einheit (Abb. 1). Die O-Atome sind um die kristallographische  $C_2$ -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  $C(SiMe_3)_3$  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. G  ret-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

[\*\*] Trisyl = Tris(trimethylsilyl)methyl.