

als starkes Reduktionsmittel für eine Reihe von funktionellen Gruppen, besonders in Gegenwart von Säuren oder Basen, bekannt ist^[16]. So gelang in der Tat die Reduktion der extrem insertierten Carbonylgruppe von **10** zum Alkohol **11** mit SmI₂ in THF in Gegenwart von 1 N wäßriger KOH. Der entstandene Alkohol ließ sich dann leicht mit LiAlH₄-AlCl₃ zur Zielverbindung **1** weiter reduzieren (61 % ausgehend von **10**, farblose Kristalle, Zersetzung bei über 358 °C).

Im ¹H-NMR-Spektrum [270 MHz, CDCl₃, 22 °C, TMS: δ = 2.41–2.51 (m, 12 H; CH₂CH₂CH₂), 3.19 (t, J = 7.3 Hz, 24 H; CH₂CH₂CH₂)] lassen sich zwei Gruppen von gemittelten Protonensignalen für die Trimethylenbrücken unterscheiden. Im ¹H-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃, 22 °C, TMS) erscheinen drei Singulets bei δ = 20.5 (t, CH₂CH₂CH₂), 28.2 (t, CH₂CH₂CH₂) und 135.4 (s, aromatisch). Die Multiplizität der Signale (in Klammern) wurde im Off-Resonanz-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum bestimmt. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für die vorgeschlagene, hochsymmetrische Struktur von **1** und deren enorme Beweglichkeit (Schema 2). Sowohl Elementaranalyse als auch massenspektrometrische Daten [MS (70 eV): M⁺: m/z 396] stimmen gut mit den für **1** berechneten Daten überein. Die spektroskopischen Daten der Zwischenstufen **7–11** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Zwischenstufen **7–11** [a].

7:	¹ H-NMR: δ = 2.12 (s, 3 H, COCH ₃), 2.22–2.80 (m, 14 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3.05–3.22 (m, 16 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 7.02 (s, 1 H, ArH); IR (KBr): ν = 1692 cm ⁻¹ (C=O); MS: m/z 398 [M ⁺]
8:	¹ H-NMR: δ = 2.08 (s, 3 H, COCH ₃), 2.11–2.65 (m, 12 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3.08–3.29 (m, 16 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3.54–3.63 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 10.59 (s, 1 H, CHO); IR (KBr): ν = 1694 cm ⁻¹ (C=O), 1671 cm ⁻¹ (C=O); MS: m/z 426 [M ⁺]
9:	¹ H-NMR: δ = 2.11–2.57 (m, 10 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.72–3.28 (m, 20 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 6.78 (d, J = 11.9 Hz, 1 H), 7.74 (d, J = 11.9 Hz, 1 H); IR (KBr): ν = 1647 cm ⁻¹ (C=O); MS: m/z 408 [M ⁺]
10:	¹ H-NMR: δ = 2.01–2.60 (m, 10 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.76–3.43 (m, 24 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ und CH ₂ CH ₂ CO); IR (KBr): ν = 1674 cm ⁻¹ (C=O); MS: m/z 410 [M ⁺]
11:	¹ H-NMR: δ = 1.94–2.16 (m, 6 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.42–2.56 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.69–3.09 (m, 16 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3.26–3.54 (m, 10 H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4.19–4.31 (m, 1 H, CH ₂ CH ₂ CHOH), 5.75–5.82 (m, 1 H, CH ₂ CH ₂ CHOH); IR (KBr): ν = 3416 cm ⁻¹ (OH); MS: m/z 412 [M ⁺]

[a] ¹H-NMR: Jeol-JNX-EX-270-Spektrometer, Standard TMS, Lösungsmittel CDCl₃; IR: Hitachi-Nicolet-I-5040-FT-IR-Spektrometer; MS: Jeol-JMS-SX/SX102A-Tandemmassenspektrometer (EI, 70 eV).

Die neu entwickelte Aldolkondensation von **8** als Schlüsselreaktion für die Einführung der letzten Trimethylenbrücke ermöglichte uns erst die Synthese von **1**. Eine Röntgenstrukturanalyse von **1** ist in Arbeit, das dynamische Verhalten der Verbindung und ihre photochemischen Eigenschaften werden ebenfalls untersucht.

Eingegangen am 19. Oktober 1995 [Z 8485]

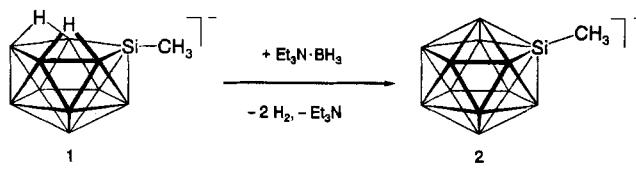
Stichworte: Aldolkondensationen · Arene · Cyclophane · Ge spannte Ringe · Superphane

- [1] T. Shinmyozu, S. Kusumoto, S. Nomura, H. Kawase, T. Inazu, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1815–1818.
- [2] T. Shinmyozu, M. Hirakida, S. Kusumoto, M. Tomonou, T. Inazu, J. M. Rudzinski, *Chem. Lett.* **1994**, 669–672.
- [3] O. J. Cha, E. Osawa, S. Park, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 73–81.
- [4] a) K. Sako, T. Hirakawa, N. Fujimoto, T. Shinmyozu, T. Inazu, H. Horimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6275–6278; b) K. Sako, T. Meno, H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 639–642; c) T. Meno, K. Sako, M. Suenaga, M. Moura, T. Shinmyozu, T. Inazu, H. Takemura, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 440–445; d) K. Sako, T. Shinmyozu, H. Takemura, M. Suenaga, T. Inazu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6536–6541.
- [5] Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126–3127; Y. Sekine, V. Boekelheide, *ibid.* **1981**, *103*, 1777–1785.
- [6] Übersichtsartikel: a) V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 65–70; b) V. Boekelheide in *Cyclophanes I* (Hrsg.: F. Vögtle), Springer, Berlin, **1983**, S. 87–139; c) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 266–310; d) J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 485–496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 469–480; d) H. Hopf in *Cyclophanes*, Vol. 2 (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**, S. 521–572; e) R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 311–318.
- [7] S. El-tamany, H. Hopf, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1682–1685.
- [8] a) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Itaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1333–1334; b) Übersichtsartikel: M. Hisatome, K. Yamakawa, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1990**, *48*, 319.
- [9] a) R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 195–198; b) R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 840–841; c) Übersichtsartikel: R. Gleiter, *ibid.* **1992**, *104*, 29–46 bzw. **1992**, *31*, 27–44.
- [10] M. Takeshita, M. Koike, H. Tsuzuki, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4654–4658.
- [11] a) R. F. Nyström, C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2896–2898; b) K. T. Potts, D. R. Liljegren, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3202–3205; c) J. H. Brewster, H. O. Bayer, S. F. Osman, *ibid.* **1964**, *29*, 110–115; d) J. H. Brewster, H. O. Bayer, *ibid.* **1964**, *29*, 116–121.
- [12] a) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* **1974**, 633–651; b) O. D. Dailey, Jr., *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1984–1989; c) M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donnelly, C. C. McOsker, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129–140.
- [13] D. J. Raber, W. C. Guida, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 690–696.
- [14] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- [15] Übersichtsartikel: J. Inanaga, *Rev. Heterocycl. Chem.* **1990**, *3*, 75–86, zit. Lit.
- [16] Y. Kamochi, T. Kudo, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1994**, *52*, 285.

Das erste *closos*-Monosilaboran**

Lars Wesemann* und Ulli Englert

Im Vergleich zur gut untersuchten Substanzklasse der Carbo-
rane^[1] ist die der Silaborane noch sehr jung; bisher sind nur
zwei dieser Verbindungen strukturell charakterisiert wor-
den^[2, 3]. Kürzlich gelang uns die Aufklärung des nucleophilen
Abbaus von 1,2-Dimethyl-*o*-silaboran zu **1** und damit die Syn-
these des ersten *nido*-Silaborans^[3]. Hier berichten wir über die
erste Reaktion von **1**, bei der es sich um die erste Clusterauf-
baureaktion an einem Silaboran handelt. **1** reagiert mit
Et₃N·BH₃^[4] im Überschuss in siedendem Diethyenglycoldi-
methylether zu 1-Methyl-1-sila-*closos*-dodecaborat(1–) **2** mit
93 % Ausbeute.



Die Konstitution von **2** ergibt sich eindeutig aus den NMR-
Spektren. Nur drei Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum mit einem
Intensitätsverhältnis von 5:1:5 für elf B-Atome geben die fünf-

[*] Dr. L. Wesemann, Dr. U. Englert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-
Schwerpunktprogramm „Polyeder“) gefördert.

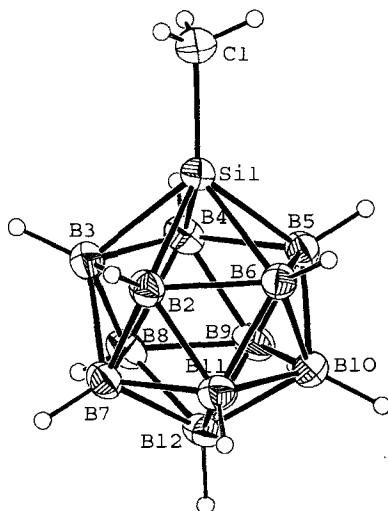


Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall (PLATON-Darstellung [9], Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å], Standardabweichungen in Klammern: Si1-C1 1.836(2), Si1-B2 2.024(2), Si1-B3 2.030(2), Si1-B4 2.025(2), Si1-B5 2.026(2), Si1-B6 2.028(2), B2-B3 1.855(3), B2-B6 1.854(3), B2-B7 1.769(3), B2-B11 1.766(3), B3-B4 1.860(3), B3-B7 1.768(3), B3-B8 1.782(4), B4-B5 1.854(3), B4-B8 1.776(3), B4-B9 1.771(4), B5-B6 1.847(3), B5-B9 1.764(3), B5-B10 1.762(3), B6-B10 1.770(3), B6-B11 1.772(3), B7-B8 1.780(3), B7-B11 1.783(3), B7-B12 1.766(3), B8-B9 1.786(4), B8-B12 1.770(4), B9-B10 1.779(4), B9-B12 1.770(3), B10-B11 1.785(3), B10-B12 1.774(3), B11-B12 1.772(3).

des 2D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrums den jeweiligen B-Gruppen zugeordnet werden.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse^[6] (Abb. 1) steht in Einklang mit der aus den spektroskopischen Daten ermittelten Konstitution in Lösung. Die Abstände zwischen den B-Atomen des Fünfecks (B2-B6), das durch das Si-Atom überdeckt wird, sind erwartungsgemäß größer [1.847(3)–1.860(3) Å] als die übrigen B-B-Abstände [1.762(3)–1.786(4) Å], die nur unwesentlich länger sind als die im [B₁₂H₁₂]²⁻^[10] [1.755(7)–1.780(7) Å]. Die Si-B-Abstände ähneln denen im Ausgangsmaterial **1**^[3].

Von der Substanzklasse EB₁₁H₁₁, zu der die Titelverbindung gehört, ist eine überraschend große Zahl an Beispielen bekannt: E = MeAl²⁻^[11], RC⁻^[12], MeGe⁻^[13], MeSn⁻^[13], Pb²⁻^[13], HN^[14], MeP^[15], As⁻^[16], Sb⁻^[17], S^[18], Se^[19], Te^[18]. Während die zu **2** homologe Kohlenstoffverbindung erstmal 1963 synthetisiert wurde, sind die höheren Homologen (Ge, Sn, Pb), die durch Metathese aus [B₁₁H₁₁]⁴⁻ und dem Metalldihalogenid dargestellt worden sind, erst seit 1992 bekannt.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.40 g Et₄N-**1** (1.36 mmol) und 2.00 g BH₃ · NEt₃ (17.4 mmol) in 5 mL Diethyleneglykoldimethylether wird 64 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden sind, wird der Rückstand in 15 mL THF gelöst und filtriert. Kristallisation erfolgt bei Raumtemperatur durch Übersättigung der THF-Lösung mit Et₂O. Ausbeute: 0.38 g (93%) Et₄N-**2**. Korrekte C,H-Analyse; NMR-Spektren bei 25 °C in [D₆]THF: ¹H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 1.49 (H7-11, H12), 1.41 (H2-6), 0.75 (s, SiMe). Messung und Zuordnung der B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrum; ¹¹B-NMR-Spektrum (160 MHz, Et₂O · BF₃): δ = -12.6 (d, J = 147 Hz, B7-11), -14.6 (d, J = 134 Hz, B12), -17.4 (d, J = 134 Hz, B2-B6); ¹³C-NMR (125 MHz, TMS): δ = -12.1 (s, SiMe); ²⁹Si-NMR (100 MHz, TMS): δ = -28 (s).

Eingegangen am 26. Oktober 1995 [Z 8500]

zählige Symmetrie des Clustergerüstes wieder. Aus dem 2D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrum kann die Zuordnung der Signale zu den Gruppen B2-B6, B7-B11 sowie B12 (Nummerierung siehe auch Abb. 1) eindeutig getroffen werden. Interessanterweise ist der Einfluß des Heteroatoms auf die ¹¹B-NMR-Verschiebungen in EB₁₁H₁₁ im Vergleich zu [B₁₂H₁₂]²⁻ (δ = -15.3) besonders deutlich für das B-Atom gegenüber dem Heteroatom (B12)^[5]. Dieses Phänomen wird auch als „Antipoden-Effekt“ bezeichnet. Im vorliegenden Beispiel weicht der Verschiebungswert für B12 (δ = -14.6) nur sehr wenig von dem für [B₁₂H₁₂]²⁻ ab. Die Signale für die B-gebundenen H-Atome können durch Auswertung

Stichworte: Aufbaureaktion · Borverbindungen · Cluster · Silaborane

- [1] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London, 1970.
- [2] D. Seyerth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) D. Seyerth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3586–3594.
- [3] L. Wesemann, U. Engleit, D. Seyerth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2435–2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2236–2238.
- [4] J. S. Beck, A. P. Kahn, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1986**, *5*, 2552–2553.
- [5] S. Heřmánek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [6] a) Einkristalle wurden von Et₃MeN-**2** aus THF/Et₂O bei Raumtemperatur erhalten. b) Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo-Kα-Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω-Scan bei 253 K gesammelt. Et₃MeN-**2**: farbloses, transparentes Parallelepiped, 0.60 × 0.45 × 0.40 mm, monokline Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14); a = 8.573(2), b = 14.242(3), c = 16.404(6) Å, β = 105.07(3)°, V = 1934(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 0.994 g cm⁻³, μ(Mo-Kα) = 1.03 cm⁻¹, F(000) = 624; 4232 Reflexe mit 3 < θ < 26°, 2816 symmetrieeinabhängige mit I > σ(I) in Strukturlösung [7] und Verfeinerung [8] für 323 Parameter; R = 0.048, R_w = 0.058; w⁻¹ = σ²(F₀); Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Im Kation kommt es zu einer mit der Packung verträglichen Orientierungsfehlordnung der Methyl- gegen eine Ethylgruppe. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von Et₃MeN-**2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404522 angefordert werden.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen, 1986.
- [8] B. A. Frenz, ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, 1989.
- [9] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [10] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427–4428.
- [11] T. D. Getman, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3439–3440.
- [12] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [13] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 979–983.
- [14] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [15] T. D. Getman, H.-B. Deng, L.-Y. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3612–3616.
- [16] J. L. Little, S. S. Pao, K. K. Sugathan, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1752–1756.
- [17] J. L. Little, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1598–1600.
- [18] J. Plešek, S. Heřmánek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 127–128.
- [19] G. D. Friesen, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 349–350.

Phosphaalkin-Hydrometallierung: Synthese von [RuCl(P=CHtBu)(CO)(PPh₃)₂]^{**}

Robin B. Bedford, Anthony F. Hill* und Cameron Jones*

Die formale Ähnlichkeit zwischen Alkinen RC≡CR und Phosphaalkinen P≡CR wirft die Frage nach metallinduzierten Umwandlungen der reaktiven P≡C-Einheit auf^[1]. Untersucht wurden bislang überwiegend Oligomerisierungen, wobei metallorganische Substrate mit nahezu inerten Coliganden verwendet wurden^[2, 3]. Wir beschrieben die Wechselwirkung von **1** mit



[*] Dr. A. F. Hill, Dr. R. B. Bedford
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

Dr. C. Jones
Department of Chemistry
University of Wales, Swansea
Singleton Park, GB-Swansea SA2 8PP (Großbritannien)
E-mail: c.a.jones@swansea.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council, der Royal Society und der Nuffield Foundation gefördert.