

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 inerten Carbonylgruppe von **10** zum Alkohol **11** mit SmI_2 in THF in Gegenwart von 1 N wässriger KOH. Der entstandene Alkohol ließ sich dann leicht mit $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ zur Zielverbindung **1** weiter reduzieren (61 % ausgehend von **10**, farblose Kristalle, Zersetzung bei über 358 °C).

Im ^1H -NMR-Spektrum [270 MHz, CDCl_3 , 22 °C, TMS: $\delta = 2.41\text{--}2.51$ (m, 12 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.19 (t, $J = 7.3$ Hz, 24 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)] lassen sich zwei Gruppen von gemittelten Protonensignalen für die Trimethylenbrücken unterscheiden. Im ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3 , 22 °C, TMS) erscheinen drei Singulets bei $\delta = 20.5$ (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) und 135.4 (s, aromatisch). Die Multiplizität der Signale (in Klammern) wurde im Off-Resonanz-entkoppelten ^{13}C -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 : ^1H -NMR: $\delta = 2.12$ (s, 3 H, COCH_3), 2.22–2.80 (m, 14 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.05–3.22 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.02 (s, 1 H, ArH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1692\text{ cm}^{-1}$ (C=O); MS: m/z 398 [M^+]
8 : ^1H -NMR: $\delta = 2.08$ (s, 3 H, COCH_3), 2.11–2.65 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.08–3.29 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.54–3.63 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 10.59 (s, 1 H, CHO); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1694\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1671 cm^{-1} (C=O); MS: m/z 426 [M^+]
9 : ^1H -NMR: $\delta = 2.11\text{--}2.57$ (m, 10 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.72–3.28 (m, 20 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 6.78 (d, $J = 11.9$ Hz, 1 H), 7.74 (d, $J = 11.9$ Hz, 1 H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1647\text{ cm}^{-1}$ (C=O); MS: m/z 408 [M^+]
10 : ^1H -NMR: $\delta = 2.01\text{--}2.60$ (m, 10 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.76–3.43 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1674\text{ cm}^{-1}$ (C=O); MS: m/z 410 [M^+]
11 : ^1H -NMR: $\delta = 1.94\text{--}2.16$ (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.42–2.56 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.69–3.09 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.26–3.54 (m, 10 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.19–4.31 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}$), 5.75–5.82 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3416\text{ cm}^{-1}$ (OH); MS: m/z 412 [M^+]

[a] ^1H -NMR: Jeol-JNX-EX-270-Spektrometer, Standard TMS, Lösungsmittel CDCl_3 ; IR: Hitachi-Nicolet-1-5040-FT-IR-Spektrometer; MS: Jeol-JMS-SX/SX102A-Tandemmassenspektrometer (EI, 70 eV).

Die neuentwickelte 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 photochemische Eigenschaften werden ebenfalls untersucht.

Eingegangen am 19. Oktober 1995 [Z 8485]

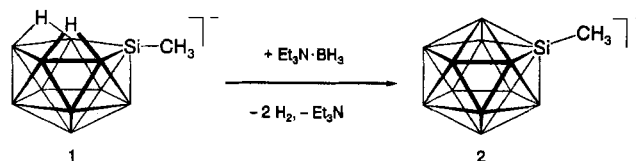
Stichworte: Aldolkondensationen · Arene · Cyclophane · Gespannte Ringe · Superphane

- 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; c) 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. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1333–1334; b) Übersichtsartikel: M. Hisatome, K. Yamakawa, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **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. Nystrom, C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2896–2898; b) K. T. Potts, D. R. Liljgren, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3202–3205; c) J. H. Brewster, H. O. 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. McOskey, *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. Heteroat. Chem.* **1990**, *3*, 75–86, zit. Lit.
- [16] Y. Kamochi, T. Kudo, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1994**, *52*, 285.

Das erste *closo*-Monosilaboran**

Lars Wesemann* und Ulli Englert

Im Vergleich zur gut untersuchten Substanzklasse der Carborane^[1] ist die der Silaborane noch sehr jung; bisher sind nur zwei dieser Verbindungen strukturell charakterisiert worden^[2,3]. Kürzlich gelang uns die Aufklärung des nucleophilen Abbaus von 1,2-Dimethyl-*o*-silaboran zu **1** und damit die Synthese des ersten *nido*-Silaborans^[3]. Hier berichten wir über die erste Reaktion von **1**, bei der es sich um die erste Clusteraufbaureaktion an einem Silaboran handelt. **1** reagiert mit $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ^[4] im Überschuß in siedendem Diethylenglykoldimethylether zu 1-Methyl-1-sila-*closo*-dodecaborat(1–) **2** mit 93 % Ausbeute.



Die Konstitution von **2** ergibt sich eindeutig aus den NMR-Spektren. Nur drei Signale im ^{11}B -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.

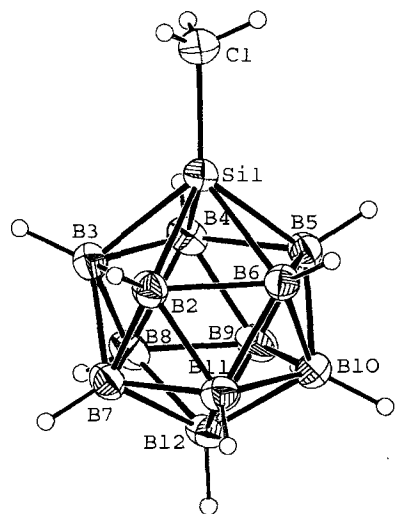


Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall (PLATON-Darstellung [9], Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å], Standardabweichungen in Klammern: Si1-C1 1.836(2), Si1-B2 2.024(2), Si1-B3 2.030(2), Si1-B4 2.025(2), Si1-B5 2.026(2), Si1-B6 2.028(2), B2-B3 1.855(3), B2-B6 1.854(3), 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 - ^{11}B -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 überdacht 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 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [1.755(7)–1.780(7) Å]. Die Si-B-Abstände ähneln denen im Ausgangsmaterial **1**^[3].

Von der Substanzklasse $\text{EB}_{11}\text{H}_{11}$, zu der die Titelverbindung gehört, ist eine überraschend große Zahl an Beispielen bekannt: $\text{E} = \text{MeAl}^{2-}$ ^[11], RC^{-} ^[12], MeGe^{-} ^[13], MeSn^{-} ^[13], Pb^{2-} ^[13], $\text{HN}^{[14]}$, $\text{MeP}^{[15]}$, As^{-} ^[16], Sb^{-} ^[17], $\text{S}^{[18]}$, $\text{Se}^{[19]}$, $\text{Te}^{[18]}$. Während die zu **2** homologe Kohlenstoffverbindung erstmals 1963 synthetisiert wurde, sind die höheren Homologen (Ge, Sn, Pb), die durch Metathese aus $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{4-}$ und dem Metallidhalogenid dargestellt worden sind, erst seit 1992 bekannt.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.40 g $\text{Et}_4\text{N-I}$ (1.36 mmol) und 2.00 g $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ (17.4 mmol) in 5 mL Diethylen glykoldimethylether 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 Et_2O . Ausbeute: 0.38 g (93%) $\text{Et}_4\text{N-2}$. Korrekte C,H-Analyse; NMR-Spektren bei 25 °C in $[\text{D}_6]\text{THF}$: ^1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 1.49$ (H7-11, H12), 1.41 (H2-6), 0.75 (s, SiMe), Messung und Zuordnung der B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D- ^{11}B - ^1H -NMR-Spektrum; ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = -12.6$ (d, $J = 147$ Hz, B7-11), -14.6 (d, $J = 134$ Hz, B12), -17.4 (d, $J = 134$ Hz, B2-B6); ^{13}C -NMR (125 MHz, TMS): $\delta = -12.1$ (s, SiMe); ^{29}Si -NMR (100 MHz, TMS): $\delta = -28$ (s).

zählige Symmetrie des Clustergerüsts wieder. Aus dem 2D- ^{11}B - ^{11}B -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 ^{11}B -NMR-Verschiebungen in $\text{EB}_{11}\text{H}_{11}$ im Vergleich zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ($\delta = -15.3$) besonders deutlich für das B-Atom gegenüber dem Heteroatom (B12)^[5]. Dieses Phänomen wird auch als „Antipodeneffekt“ bezeichnet. Im vorliegenden Beispiel weicht der Verschiebungswert für B12 ($\delta = -14.6$) nur sehr wenig von dem für $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 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. Seyferth, 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. Seyferth, 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. Englert, D. Seyferth, *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 $\text{Et}_3\text{MeN-2}$ aus THF/ Et_2O bei Raumtemperatur erhalten. b) Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω -Scan bei 253 K gesammelt. $\text{Et}_3\text{MeN-2}$: farbloses, transparentes Parallelepiped, $0.60 \times 0.45 \times 0.40$ mm, monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 8.573(2)$, $b = 14.242(3)$, $c = 16.404(6)$ Å, $\beta = 105.07(3)^\circ$, $V = 1934(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 0.994$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.03$ cm⁻¹, $F(000) = 624$; 4232 Reflexe mit $3 < \theta < 26^\circ$, 2816 symmetrieunabhängige mit $I > \sigma(I)$ in Strukturlösung [7] und Verfeinerung [8] für 323 Parameter; $R = 0.048$, $R_w = 0.058$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$; 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 $\text{Et}_3\text{MeN-2}$ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, 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 $[\text{RuCl}(\text{P}=\text{CHtBu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^{**}$

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

Die formale Ähnlichkeit zwischen Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}$ und Phosphaalkinen $\text{P}\equiv\text{CR}$ wirft die Frage nach metallinduzierten Umwandlungen der reaktiven $\text{P}\equiv\text{C}$ -Einheit auf^[1]. Untersucht wurden bislang überwiegend Oligomerisierungen, wobei metallorganische Substrate mit nahezu inerten Coliganden verwendet wurden^[2, 3]. Wir beschreiben 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.

Eingegangen am 26. Oktober 1995 [Z 8500]