

Stichwörter: Acetylacetonatkomplexe · Carbenkomplexe · Gemischvalente Verbindungen · Rhodium

- [1] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480–1482; b) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375–1384.
- [2] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97–99.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1980**, Kap. 3–10. Die Existenz von Zweikernkomplexen mit Sb-, SbR- und SbR₂-Brückenliganden ist gut belegt: U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 281–291; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331–348.
- [4] a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1977**; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 363–368; c) N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 115–217.
- [5] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331–336.
- [6] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **4**: Kristalle aus Aceton/Diethylether (1/1), C₄₀H₄₈ClO₂Rh₂Sb (M_r = 923.80); Kristallabmessungen 0.13 × 0.11 × 0.10 mm³; monoklin, Raumgruppe P₂/*c* (Nr. 14), a = 11.664(3), b = 18.993(4), c = 16.978(5) Å, β = 89.57(3)°, Z = 4, V = 3761(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.631 g cm⁻³; T = 173(2) K; 2θ = 61.04°; 40486 gemessene Reflexe, davon 8126 unabhängig ($R_{\text{int.}}$ = 0.0580), 5486 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); IPDS (Stoe), Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren; R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0708 (für 5486 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), R_1 = 0.0596, wR_2 = 0.0763 (für alle 8126 Daten); Reflex/Parameter-Verhältnis 17.90; max./min. Restelektronendichte +0.809/−1.169 e Å⁻³; zwei Isopropylgruppen bestehend aus den Atomen C40, C43 und C44 bzw. C42, C47 und C48 sind lagefehlgeordnet; die zwei gefundenen alternativen Positionen wurden anisotrop mit Restraints auf die Auslenkungsparameter und Bindungslängen mit den Besetzungs faktoren 56.7% und 43.3% bzw. 67.3% und 32.7% verfeinert. – **10**: Kristalle aus Pentan/Diethylether (1/1), C₄₅H₅₅O₄PRh₂ (M_r = 896.68); Kristallabmessungen 0.11 × 0.10 × 0.08 mm³; monoklin, Raumgruppe P₂/*c* (Nr. 14), a = 10.5918(11), b = 18.0901(16), c = 21.567(2) Å, β = 99.88(1)°, Z = 4, V = 4071.27(7) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.463 g cm⁻³; T = 173(2) K; 2θ = 56.42°; 42944 gemessene Reflexe, davon 9945 unabhängig ($R_{\text{int.}}$ = 0.0783), 5632 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); IPDS (Stoe), Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren; R_1 = 0.0598, wR_2 = 0.01370 (für 5632 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), R_1 = 0.1080, wR_2 = 0.1624 (für alle 9945 Daten); Reflex/Parameter-Verhältnis 20.76; max./min. Restelektronendichte +0.884/−2.087 Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114162 (**4**) und CCDC-114163 (**10**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354–356; b) H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2250–2254; c) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159–263; d) M. J. Krause, R. G. Bergman, *Organometallics* **1986**, *5*, 2097–2108.
- [8] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993.
- [9] Die Struktur von **8** ist röntgenographisch gesichert: B. Weberdörfer, Teil der geplanten Dissertation, Universität Würzburg.
- [10] Ein Gutachter hat darauf hingewiesen, daß die CPh₂-Gruppen auch als dianionische Liganden betrachtet werden können. Die Metallzentren wären dann als Rh^{II} und Rh^{IV} zu bezeichnen. Die Gesamtzahl der Elektronen des Moleküls würde sich durch diesen Formalismus nicht ändern.
- [11] T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, R. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *155*, 299–313.
- [12] Übersichten: a) P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 239–249; b) P. M. Maitlis, H. C. Long, R. Quyoum, M. L. Turner, Z.-Q. Wang, *Chem. Commun.* **1996**, 1–8.
- [13] J. Vicente, M. T. Chicote, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 172–177.
- [14] Die NMR-Daten für die Protonen und die C-Atome der Phenylgruppen wurden der Einfachheit halber weggelassen.

1,2-Dichalcogenine: einfache Synthese von 1,2-Diseleninen, 1,2-Dithiinen und 2-Selenathiin**

Eric Block*, Marc Birringer und Chunhong He
Professor Werner Schroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit den ersten Berichten aus den Jahren 1964–1967 über die Synthese von 1,2-Dithiin **1a**^[1] und die Isolierung von 1,2-dithiinhaltigen Thiarubrinen aus Asteraceae-Arten^[2] haben synthetische und natürliche 1,2-Dithiine beachtliche Aufmerksamkeit gewonnen.^[3] Diese weinroten 8π-Elektronen-Heterocyclen, die sich unter Licht- oder Hitzeeinwirkung zu Thiophenen zersetzen, weisen mit entsprechenden Substituenten lichtinduzierte antibiotische oder insektizide Aktivität auf.^[4] Detaillierte Studien dieser Verbindungen waren aus Mangel an geeigneten Synthesen erschwert. Wir beschreiben hier einen grundlegend neuen Weg zu einfachen 1,2-Dithiinen und nutzen diese und andere Methoden, um die bislang unbekannten 1,2-Dichalkogenine (z. B. **1a**; X, Y = O, S, Se, Te) 1,2-Diselenin **1b** und 2-Selenathiin **1c** sowie verwandte Heterocyclen herzustellen.

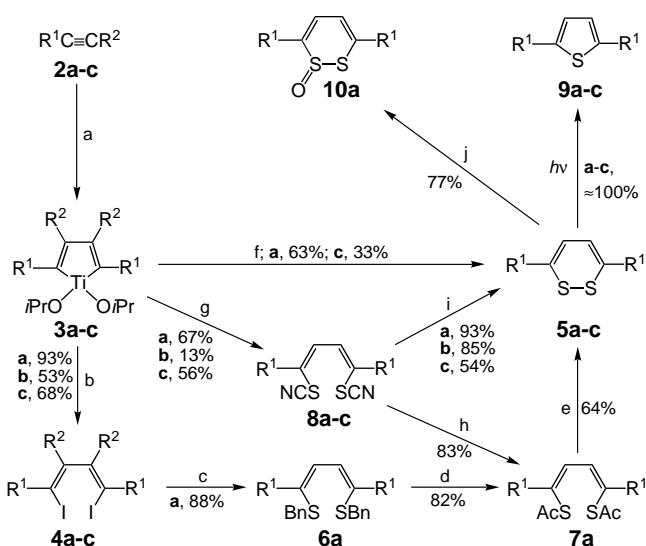


- 1a**, X = Y = S
1b, X = Y = Se
1c, X = S, Y = Se

Titanacyclopadiene **3** (Schema 1), die aus Alkinen **2** und $[(\eta^2\text{-propen})\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}]$ hergestellt wurden, sind von großem Nutzen in der organischen Synthese.^[5] Der Zugang zu (Z,Z)-1,4-Diod-1,3-butadienen **4** aus **3**^[5e] eröffnet einen nützlichen Weg zu 1,2-Dithiinen **5** über Lithiierung und anschließende Reaktion mit Dibenzyldisulfid (BnSSBn) oder anderen Schwefel-Elektrophilen. Aus den terminalen Alkinen 3,3-

[*] Prof. E. Block, Dr. M. Birringer, C. He
Department of Chemistry
State University of New York at Albany
Albany, New York 12222 (USA)
Fax: (+1) 518-442-3462
E-mail: eb801@csc.albany.edu

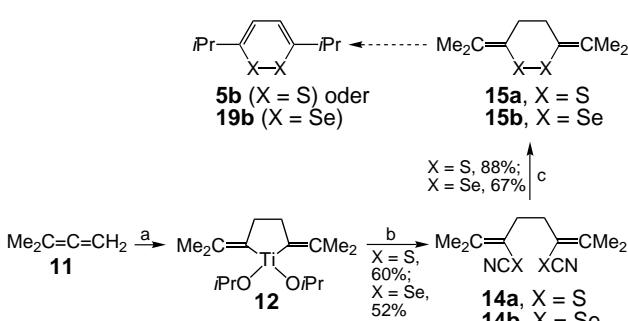
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, von den National Institutes of Health und vom US Department of Agriculture gefördert. Wir danken den Professoren Scott Denmark und Werner Schroth für hilfreiche Diskussionen sowie DeYou Sha und Zhixing Shan für experimentelle Unterstützung.



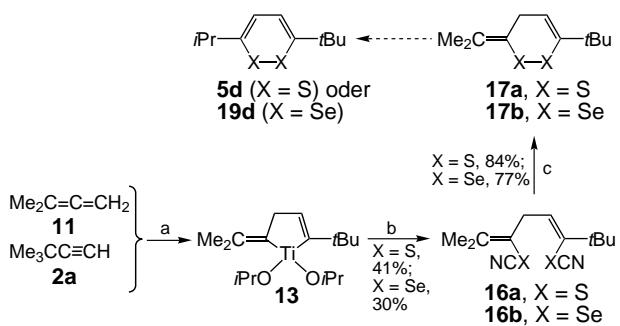
Schema 1. Synthese der 1,2-Dithiine **5a–c** ausgehend von den Alkinen **2a–c** über die Titanacyclopentadiene **3a–c**; Oxidation und Photolyse von **5a–c**. **a**: $R^1 = t\text{Bu}$, $R^2 = \text{H}$; **b**: $R^1 = i\text{Pr}$, $R^2 = \text{H}$; **c**: $R^1 = \text{TMS}$, $R^2 = \text{H}$. Reagenzien: a) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $i\text{PrMgCl}$; b) I_2 ; c) $n\text{BuLi}$; (BnS_2); d) LDMAN; AcCl ; e) KOH , MeOH ; O_2 oder I_2 ; f) S_2Cl_2 ; g) $(\text{SCN})_2$, CH_2Cl_2 ; h) LiAlH_4 ; AcCl ; i) TBAF oder SmI_2 , THF ; j) $m\text{CPBA}$.

Dimethylbutin, 3-Methylbutin und Trimethylsilylethin **2a–c** ($R^2 = \text{H}$; $R^1 = t\text{Bu}$, $i\text{Pr}$ bzw. TMS) erhält man **3a–c**, welche mit I_2 die Diiodverbindungen **4a–c** geben. Die anschließenden aufeinanderfolgenden Reaktionen von **4a** mit $n\text{BuLi}$, BnSSBn , Li-Dimethylaminonaphthalin (LDMAN), Acetylchlorid und KOH/MeOH liefern über **6a** und **7a** 3,6-Bis(*tert*-butyl)-1,2-dithiin **5a** (46%). Mit Thiocyanogen ($(\text{SCN})_2$) statt I_2 und bei Cyclisierung mit Bu_4NF oder SmI_2 ^[6] erhält man **5a–c** aus **3a–c** über **8a–c** (62, 13 bzw. 30%). Aus **3a** und **3c** entstehen mit Schwefelmonochlorid (S_2Cl_2) ebenfalls **5a** bzw. **5c** (63 bzw. 33%) sowie die Thiophene **9a** bzw. **9c** (16 bzw. 33%). Auch wenn man die Dithiine **5a–c** kurz mit Licht bestrahlt, erhält man die Thiophene **9a–c**. Die Oxidation von **5a** liefert **10a** (77%).^[7]

Ausgehend von 3-Methyl-1,2-butadien **11** oder von einem Gemisch aus **11** und **2a** entstehen durch Ti-vermittelte Cyclisierung über die Komplexe **12** und **13**,^[5d] anschließendes Abfangen mit $(\text{SCN})_2$ (\rightarrow **14a** bzw. **16a**) und Ringschluß die Verbindungen **15a**^[8] bzw. **17a** mit exocyclischen Doppelbindungen (Schema 2 bzw. 3). Die Zwischenverbindungen **3a**, **12**

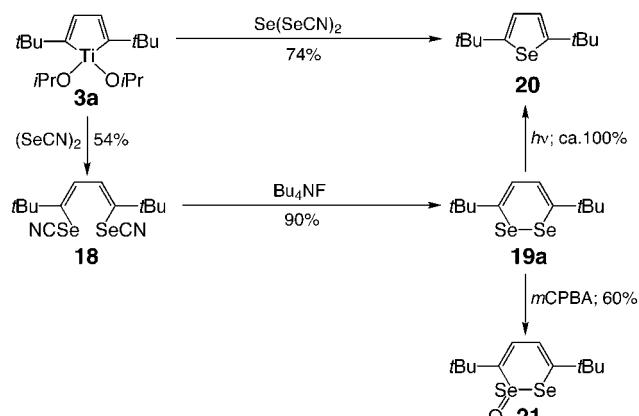


Schema 2. Synthese von **15a** und **15b** aus **11**. Reagenzien: a) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $i\text{PrMgCl}$; b) $(\text{SCN})_2$ oder $(\text{SeCN})_2$ ($\text{X} = \text{S}$ bzw. Se), CH_2Cl_2 ; c) Bu_4NF oder SmI_2 .



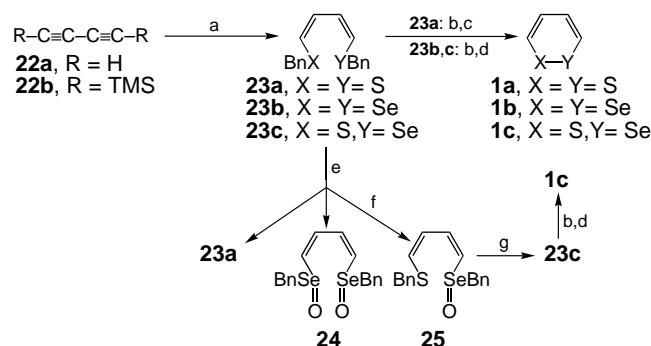
Schema 3. Synthese von **17a** und **17b** aus einer Mischung aus **11** und **2a**. Reagenzien: a) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, $i\text{PrMgCl}$; b) $(\text{SCN})_2$ oder $(\text{SeCN})_2$ ($\text{X} = \text{S}$ bzw. Se), CH_2Cl_2 ; c) Bu_4NF oder SmI_2 .

und **13** lassen sich analog mit Selenocyanogen ($(\text{SeCN})_2$)^[9a] umsetzen, und man erhält letztlich 3,6-Bis(*tert*-butyl)-1,2-diselenin **19a** (49%) aus **2a** (**2a** \rightarrow **3a** \rightarrow **18** \rightarrow **19a**, Schema 4), **15b** aus **11** und **17b** aus **2a/11**. Durch sichtbares Licht wird **19a** in das Selenophen **20** umgewandelt, welches auch aus **3a** und $(\text{SeCN})_2$ ^[9b] hergestellt werden kann. Die Oxidation von **19a** liefert das Selenoseleninat **21** (60%), dessen NMR-Spektren denen des *S*-Oxids **10** ähneln.^[10]



Schema 4. Synthese des 3,6-disubstituierten 1,2-Diselenins **19a** aus **3a** sowie Oxidation und Photolyse von **19a**. $m\text{CPBA} = m$ -Chlorperbenzoësäure.

1,2-Dithiin **1a**, ursprünglich aus 1,3-Butadiin **22a** über (*Z,Z*)-1,4-Bis(benzylthio)-1,3-butadien **23a** (Schema 5) hergestellt,^[1b] lässt sich wesentlich einfacher aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien **22b** synthetisieren.^[11] 1,2-Diselenin **1b** wurde durch Reaktion von **22b** mit BnSeNa , Debenzylierung (Li/NH_3) des erhaltenen (*Z,Z*)-1,4-Bis(benzylseleno)-1,3-butadiens **23b**, Entfernen der Kohlenwasserstoffe durch Extraktion der wässrigen Dilithiumsalzlösung mit Hexan und Oxidation mit Sauerstoff in Gegenwart von Hexan/Hexadecan synthetisiert. Die flüchtige, aber leicht polymerisierende Verbindung **1b** konnte nach Entfernung des Hexans durch Vakuumdestillation aus Hexadecan (Sdp. 250°C) in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Kühlfalle (Abbildung 1) in reiner Form isoliert werden. Lösungen von **1b** in CDCl_3 für die NMR-Analyse konnten wir durch direkte Zugabe von CDCl_3 vor der Vakuumdestillation herstellen. Die Verbindung **1c** wurde wie folgt hergestellt: **22b** wurde mit einer Mischung



Schema 5. Synthese von **1a–c** aus den 1,3-Butadienen **22a, b**. Reagentien: a) $\text{BnXNa}/\text{BnYNa}$ (X, Y = S oder Se); b) Li oder Na/NH_3 ; c) I_2 ; d) O_2 , Hexan/Hexadecan; e) H_2O_2 , THF; f) Chromatographie; g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, MeOH.

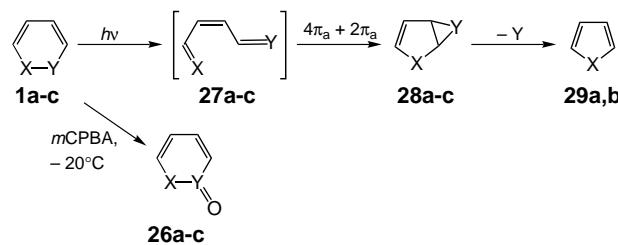


Abbildung 1. Apparatur zur Destillation geringer Mengen von **1a–c** aus einer Hexadecanlösung. Lösungen von **1a–c** können durch Zufügen des gewünschten Lösungsmittels zur Hexadecanlösung und anschließende Destillation erhalten werden. Das Lineal ist 15 cm lang.

aus BnSNa und BnSeNa umgesetzt und das Produktgemisch anschließend mit H_2O_2 im Überschuss oxidiert. Nach diesem Schritt konnte das Se-Oxid **25**, das aus (Z,Z) -1-Benzylseleno-4-benzylthio-1,3-butadien **23c** entstanden war, von dem nicht-oxidierten **23a** und dem Bis(Se-oxid) **24** abgetrennt werden. Reduktion von **25** mit Thiosulfat zu **23c**, nachfolgende Umsetzung mit Na/NH_3 und abschließende Oxidation mit Sauerstoff führten zu **1c**. Aus den Hexadecanlösungen von **1b** und **1c** können diese auch für Gasphasen- oder Matrixstudien präpariert werden.^[12]

Die Strukturen von **1b** und **1c** lassen sich aus ihren spektroskopischen Daten ableiten, die überraschenderweise sehr denen von **1a** ähneln, und folgen auch mittelbar aus den NMR-Verschiebungen der leicht zu erhaltenen Oxidationsprodukte 1,2-Diselenin-1-oxid **26b** bzw. 2-Selenathiin-2-oxid **26c** (Schema 6), die hierin 1,2-Dithiinoxid **26a** ähneln.^[7a, 13] Bei Bestrahlung mit Licht entstehen aus **1b** und **1c** – wahrscheinlich über die Zwischenprodukte **27** und **28**, wie bei **1a** bereits nachgewiesen wurde^[3b, 12] – Selenophen **29b** bzw. Thiophen **29a**.

Der Vergleich der UV-Maxima der Stammverbindung **1a** (457 nm) mit denen von **5a–c** (406, 420 bzw. 478 nm) enthüllt eine interessante hypsochrome Verschiebung für die Banden von **5a, b** und eine bathochrome für die Banden von **5c**.



Schema 6. Photolyse und Oxidation der 1,2-Dichalcogenine **1a–c**. a: X = Y = S; b: X = Y = Se; c: X = S, Y = Se.

gegenüber denen von **1a**. Die UV-Maxima von **1b** (504 nm) und **1c** (488 nm) sind gegenüber dem von **1a** ebenso bathochrome verschoben, wie das von **19a** (447 nm) gegenüber dem von **5a**.^[14] Bathochrome Verschiebungen werden beobachtet, wenn aus den beiden exocyclischen Doppelbindungen in **15a, b** unabhängig voneinander endocyclische werden, z.B. in den Serien **15a, 17a** (beide 320 nm) → **5a** und **15b** (390 nm) → **17b** (414 nm) → **19a**. Es werden aber nur geringfügige Veränderungen in den ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der olefinischen CH-Gruppen von **17a, b** gegenüber denen von **5a** und **19a** festgestellt, was mit dem nichtaromatischen Charakter von **19a** in Einklang ist. Den ^{77}Se -NMR-Signalen von **1b** ($\delta = 119$), **19a** ($\delta = 165$) und **1c** ($\delta = 228$) zufolge sind deren Se-Zentren im Vergleich zu denen von Modellverbindungen (PhSeSePh ($\delta = 464$), PhSeSPh ($\delta = 526$))^[15] sowie denen von **15b** ($\delta = 326$), **17b** ($\delta = 287/415$) und **29b** ($\delta = 565$) deutlich abgeschirmt. Die Ähnlichkeiten zwischen den spektroskopischen Eigenschaften der 1,2-Diselenine **1b** und **19a** einerseits und der 1,2-Dithiine **1a** und **5a** andererseits lassen vermuten, daß auch die Strukturen sehr ähnlich sind, z.B. *twist*-Konformation mit $\phi(\text{CXXC}) \approx 50^\circ$ und $\phi(\text{CCCC}) \approx 30^\circ$.^[3c]

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Es wurden absolute Lösungsmittel, CDCl_3 als NMR-Lösungsmittel und Na_2SO_4 oder MgSO_4 als Trockenmittel verwendet; **5a, 8a, 18** und **23b, c** gaben zufriedenstellende C,H-Analysen. Die lichtempfindlichen Produkte **1b, c, 5a** und **19a** wurden unter rotem Licht gehandhabt.

8a: 3,3-Dimethyl-1-butin (15 mmol, 1.9 mL) und $i\text{PrMgCl}$ (18 mmol, 9.0 mL, 2.0 M in Et_2O) wurden zu einer gerührten Lösung von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (9.0 mmol, 2.4 mL) in Et_2O (100 mL) bei -78°C gegeben. Nach 1 h bei -78°C und 2 h bei -30°C wurde bei -78°C $(\text{SCN})_2$ (15 mmol; aus Br_2 und $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ in CH_2Cl_2 bei 0°C hergestellt), gelöst in CH_2Cl_2 (45 mL), tropfenweise zugegeben. In 1.5 h wurde die Mischung auf 25°C erwärmt, danach 1 h gerührt, anschließend auf 0°C abgekühlt, hydrolysiert (gesättigte NH_4Cl -Lösung), filtriert und mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde gewaschen (gesättigte NaHSO_3 -, NaHCO_3 - und NaCl -Lösungen), getrocknet und eingeengt. Die chromatographische Reinigung (Hexan/ Et_2O , 80/20) gab **8a** als hellgelben Feststoff (1.45 g, 67%). Schmp. $78\text{--}79^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = 1.30$ (s, 18 H), 7.13 (s, 2 H); ^{13}C -NMR (75 MHz): $\delta = 28.9, 40.4, 110.3, 131.2, 142.9$; GC-MS (70 eV): m/z 280 [M^+], 265, 222, 166, 149; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2155 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{SC}\equiv\text{N}$).

5a: Bu_4NF (0.55 mmol, 0.55 mL, 1.0 M in THF) wurde bei 0°C langsam zu einer Lösung von **8a** (0.25 mmol, 70 mg) in THF (12 mL) gegeben. Die Mischung wurde 2 h bei 25°C gerührt, hydrolysiert (gesättigte NH_4Cl -Lösung), verdünnt (Et_2O), gewaschen (gesättigte NH_4Cl - und NaCl -Lösungen), getrocknet und eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung mit Hexan gab **5a** als einen lichtempfindlichen roten Feststoff (53 mg, 93%). Schmp. $76\text{--}77^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz): $\delta = 1.20$ (s, 18 H),

6.16 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 28.7, 37.7, 122.0, 146.5; GC-MS (70 eV): m/z : 228 [M^+], 213, 196, 181; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 406 nm (ϵ = 195).

18: (SeCN)₂ (12 mmol; aus AgSeCN und I_2 in 25 mL THF bei 0 °C hergestellt)^[9a] wurde zu Titanacyclopentadien, welches analog zu **8a** aus 3,3-Dimethyl-1-buten (12 mmol) hergestellt wurde, gegeben. Die Aufarbeitung lieferte **18** (1.2 g, 54%). Schmp. 134–135 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 1.30 (s, 18H), 7.05 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 29.3, 40.8, 100.8, 133.2, 145.4; GC-MS (70 eV): m/z : 374 [M^+]; FT-IR (KBr): ν = 2148 cm^{-1} ($\text{SeC}\equiv\text{N}$).

19a: In Analogie zur Synthese von **5a** wurde Bu_4NF (1.1 mmol) zu **18** (0.5 mmol) gegeben. Die Aufarbeitung lieferte **2** in Form eines roten Feststoffs (146 mg, 90%). Schmp. 84–85 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 1.23 (s, 18H), 6.20 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 29.2, 38.6, 124.7, 144.18; $^{77}\text{Se-NMR}$ (57 MHz): δ = 165; LC-MS (70 eV): m/z : 324 [M^+], 245, 172, 115, 73; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 447 nm (ϵ = 235).

23b: BnSeSeBn (2.0 g, 5.9 mmol) wurde bei 0 °C in MeOH (25 mL) suspendiert und mit kleinen Portionen NaBH_4 (1.1 g, 29.5 mmol) versetzt. Nach Zugabe von **22b** (0.57 g, 2.95 mmol) wurde die Mischung 4 h unter Rückfluß erhitzt und danach auf 0 °C abgekühlt und filtriert. Umkristallisation des Niederschlags ($\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 5/2) lieferte **23b** (0.9 g, 86%) in Form farbloser Blättchen. Schmp. 124–125 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 25 °C, TMS): δ = 3.92 (s, 4H), 6.44 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 7$, $^5J = 1.9$ Hz, 2H), 6.52 (dd, 2H, $^3J_{\text{cis}} = 7$, $^5J = 1.9$ Hz), 7.2 (m, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 29.2, 123.1, 126.0, 127.6, 127.7, 127.9, 137.5; $^{77}\text{Se-NMR}$ (57 MHz): δ = 315; MS (70 eV): m/z : 394 [M^+].

1b: Zu einer Suspension von **23b** (0.98 g, 2.8 mmol) in flüssigem NH_3 (70 mL) wurde bei –78 °C Lithium (0.2 g, 28 mmol) in kleinen Stücken zugegeben. Die blaue Lösung wurde 1.5 h bei –60 °C gerührt, mit MeOH hydrolysiert und Ammoniak abdestilliert. Zur Entfernung des Toluols wurde der farblose Rückstand in entgaster wäßriger 10proz. KOH-Lösung (150 mL) gelöst und mit entgastem Hexan (3 × 20 mL) extrahiert. Die wäßrige Lösung wurde mit Hexan (70 mL) überschichtet, und Sauerstoff wurde solange vorsichtig in die Lösung eingeleitet, bis die Hexanphase rot wurde. Es wurde erneut mit frischem Hexan (2 × 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, Hexadecan (15 mL) wurde zugegeben und das Hexan abgedampft (Wasserstrahlvakuum, 15 °C). Nach Zugabe von CDCl_3 (2 mL) konnten alle flüchtigen Bestandteile bei 0.02 Torr in einer mit flüssigen N_2 gekühlten Kühlfalle gesammelt werden (Abbildung 1). Ausbeute 68% (tiefrote Lösung; NMR-Analyse mit 1,4-Dioxan als internem Standard). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 6.10 (m, 2H, H3,6), 6.27 (m, 2H, H4,5; AA'BB'-Multiplets mit $^3J_{3,4/5,6} = 9.1$, $^4J_{3,5/6,4} = 0$, $^3J_{4,5} = 5.1$, $^5J_{3,6} = 1.9$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 112.8 (C3,6), 132.2 (C4,5); $^{77}\text{Se-NMR}$ (57 MHz, Me_2Se): δ = 119; UV (Hexan): λ_{max} = 504 nm (ϵ = 107); GC-MS (70 eV): m/z : 212 [M^+].

23c: Analog zur Herstellung von **23b** wurden BnSeNa (aus 8.55 g, 25 mmol BnSeSeBn) und BnSnNa (aus 6.2 g, 50 mmol α -Sulfanyltoluol und 150 mmol NaOMe in 120 mL MeOH) mit **22b** (7.0 g, 36 mmol) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Ein Niederschlag (10.8 g) aus **23a–c** im Verhältnis 1:1:2 bildete sich bei 0 °C. Die Oxidation von 1.22 g dieses Gemisches in THF (11 mL) mit 30proz. H_2O_2 (0.6 mL) bei Raumtemperatur lieferte nach einer Reaktionszeit von 2 h **24** (0.33 g) als Niederschlag, dessen Struktur durch $^{77}\text{Se-NMR}$ (δ = 878) und FT-IR (Film; ν = 785 cm^{-1} , $\text{Se}=\text{O}$) bestätigt wurde. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Silicagel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 19/1) gereinigt und gab **25** (400 mg, 61%) als Feststoff ($^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 867; FT-IR: ν = 802 cm^{-1}). Die anschließende Reduktion (16 h) von **25** (1.1 mmol) mit Natriumthiosulfat (0.7 mL, 1M) gelöst in MeOH (10 mL) lieferte **23c** (292 mg, 77%) als farblose Nadeln. Schmp. 120–121 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 3.89 (s, 2H, SCH_2Ph), 3.92 (s, 2H, SeCH_2Ph), 6.05 (d, 1H, $^3J = 9.6$ Hz, $\text{SCH}=\text{CH}$), 6.17 (dd, 1H, $^3J = 10.3$, 9.6 Hz, $\text{SCH}=\text{CH}$), 6.40 (d, 1H, $^3J = 9.4$ Hz, $\text{SeCH}=\text{CH}$), 6.64 (dd, 1H, $^3J = 10.3$, 9.4 Hz, $\text{SeCH}=\text{CH}$), 7.2–7.3 (m, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 30.1 (SCH_2Ph), 38.1 (SeCH_2Ph), 124.6 ($\text{SCH}=\text{CH}$), 126.8 ($\text{SeCH}=\text{CH}$), 127.7 ($\text{SCH}=\text{CH}$), 128.3 ($\text{SeCH}=\text{CH}$), 128.6, 128.8, 128.8, 130.2 (Ph); $^{77}\text{Se-NMR}$ (57 MHz): δ = 312; GC-MS (70 eV): m/z : 346 [M^+].

1c: Analog zur Synthese von **1b** mit Natrium statt Lithium. Ausbeute 56% (tieffarben Lösung; NMR-Analyse mit 1,4-Dioxan als internem Standard). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 25 °C, TMS): δ = 6.00 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}} = 7.9$, $^5J = 1.7$ Hz), 6.26–6.29 (m, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = 114.0 ($\text{SeCH}=\text{CH}$), 119.3 ($\text{SCH}=\text{CH}$), 129.7 ($\text{SCH}=\text{CH}$), 132.0 ($\text{SeCH}=\text{CH}$);

$^{77}\text{Se-NMR}$ (57 MHz, Me_2Se): δ = 228; UV (Hexan): λ_{max} = 488 nm; GC-MS (70 eV): m/z : 164 [M^+].

Eingegangen am 11. Januar, veränderte Fassung am 8. März 1999 [Z 12890/12891] International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed. 1999*, 38, 1604–1607

Stichwörter: Alkine • Photolyse • Schwefelheterocyclen • Selen • Titan

- [1] a) W. Schroth, F. Billig, G. Reinhold, *Z. Chem.* **1965**, 5, 352–353; b) W. Schroth, F. Billig, H. Langguth, *Z. Chem.* **1965**, 5, 353–354; c) W. Schroth, F. Billig, G. Reinhold, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 685–686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 698–699.
- [2] a) J. T. Mortensen, J. S. Sørensen, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 2392–2394; b) F. Bohlmann, K.-M. Kleine, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3081–3086.
- [3] a) H. Viola, R. Winkler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E9a, S. 209–249; b) E. Block, R. DeOrazio, C. Guo, J. Page, R. S. Sheridan, J. Toscano, G. H. N. Towers, C.-X. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4719–4720; c) J. Z. Gillies, C. W. Gillies, E. A. Cotter, E. Block, R. DeOrazio, *J. Mol. Spectros.* **1996**, 180, 139–144; d) R. S. Glass, J. R. Pollard, T. B. Schroeder, D. L. Lichtenberger, E. Block, R. DeOrazio, C. Guo, M. Thiruvazhi, *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elements* **1997**, 120/121, 439–440; e) W. Schroth, E. Hintzsche, H. Jordan, T. Jende, R. Spitzner, I. Thondorf, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7509–7528; f) R. Huisgen, I. Kalwinsh, J. R. Morán, H. Nöth, J. Rapp, *Ann. Chem.* **1997**, 1677–1684; g) W. Schroth, R. Spitzner, C. Bruhn, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2365–2371; h) Y. Wang, M. Koreeda, T. Chatterji, K. S. Gates, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8644–8645, zit. Lit.
- [4] a) „Light-Activated Pest Control“: S. M. Ellis, F. Balza, P. Constabel, J. B. Hudson, G. H. N. Towers, *ACS Symp. Ser.* **1995**, 616, 165–178; b) J. E. Page, M. A. Huffman, V. Smith, G. H. N. Towers, *J. Chem. Ecol.* **1997**, 23, 2211–2226; c) G. Guillet, B. J. R. Philogene, J. O'Meara, T. Durst, J. T. Arnason, *Phytochemistry* **1997**, 46, 495–498; d) S. S. De Viala, B. B. Brodi, E. Rodriguez, D. M. Gibson, *J. Nematol.* **1998**, 30, 192–200.
- [5] a) H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4261–4264; b) H. Urabe, T. Takeda, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1253–1256; c) H. Urabe, K. Suzuki, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10014–10027; d) D. Hideura, H. Urabe, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 271–272; e) S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10060–10062.
- [6] X. Jia, Y. Zhang, X. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8833–8834.
- [7] a) X. Zhang, Dissertation, SUNY-Albany (USA), **1997** (1,2-Dithiin-1-oxide und -1,1-dioxide); b) Y. Wang, M. Koreeda, *Synlett* **1996**, 885–886 (1,2-Dithiin-1-oxide); c) M. Bard, J. C. Meslin, H. Quiniou, *Chem. Commun.* **1973**, 672 (1,2-Dithiin-1,1-dioxide); d) F. Balza, G. H. N. Towers, *Phytochemistry* **1990**, 29, 2901–2904 (natürliche vorkommende 1,2-Dithiin-1-oxid).
- [8] J. Yin, W. M. Jones, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4395–4406.
- [9] a) P. T. Meinke, G. A. Kraft, A. Guram, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3632–3634; b) D. H. R. Barton, D. Bridon, Y. Herve, P. Potier, J. Thierry, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1986**, 42, 4983–4990.
- [10] Selenoseleninate: a) H. J. Reich, C. A. Hoeger, W. W. Willis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2936–2937; b) H. J. Reich, C. A. Hoeger, W. W. Willis, Jr. *Tetrahedron* **1985**, 41, 4771–4779; c) A. Ishii, S. Matsubayashi, T. Takahashi, J. Nakayama, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1084–1085.
- [11] a) E. Block, C. Guo, M. Thiruvazhi, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9403–9404; b) M. Koreeda, Y. Wang, *Synlett* **1994**, 201–203.
- [12] Photoelektronenspektroskopische und detaillierte photochemische Studien mit **1b** und **1c** werden an anderer Stelle beschrieben werden.
- [13] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): **26a**: δ = 6.98 (dd, 1H, $^3J = 9.5$, 4.7 Hz, $\text{S(O)CH}=\text{CH}$), 7.03–7.08 (m, 2H, $\text{SCH}=\text{CH}$), 7.18 (dd, 1H, $^3J = 9.5$, $^5J = 1.1$ Hz, $\text{S(O)CH}=\text{CH}$); **26b**: δ = 6.87 (dd, 1H, $^3J = 10.2$, $^5J = 0.9$ Hz, $\text{SeCH}=\text{CH}$), 6.95 (dd, 1H, $^3J = 10.2$, 7.2 Hz, $\text{SeCH}=\text{CH}$), 7.11

(dd, 1H, $^3J=10.2$, 7.24 Hz, Se(O)CH=CH), 7.24 (dd, 1H, $^3J=10.2$, $^5J=0.9$ Hz, Se(O)CH=CH); **26c**: $\delta=6.81$ (d, 1H, $^3J=8.4$ Hz, SCH=CH), 7.01 (dd, 1H, $^3J=8.4$, 9.6 Hz, SCH=CH), 7.22 (d, 1H, $^3J=9$ Hz, Se(O)CH=CH), 7.36 (dd, 1H, $^3J=9$, 9.6 Hz, Se(O)CH=CH).

[14] UV-Spektrum von 1,2-Diselenan: C. Djerassi, H. Wolf, E. Bunnenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4552–4561.

[15] N. P. Luthra, J. Odom in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1986**, S. 189–241.

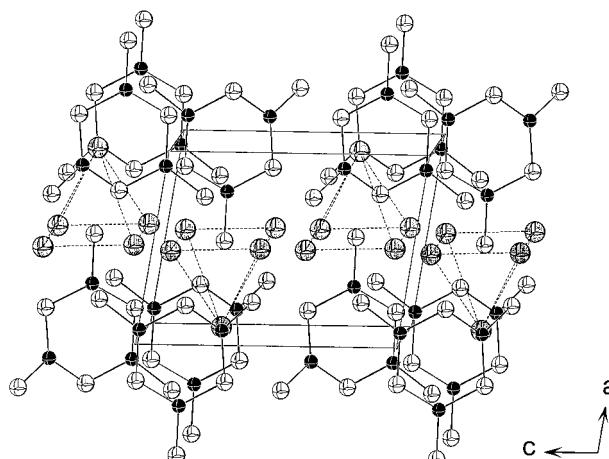


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Ce) mit sechsgliedrigen B_3N_6 -Ringen.

Lanthanoidnitridoborate mit sechsgliedrigen B_3N_6 -Ringen: $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ **

Olaf Reckeweg und H.-Jürgen Meyer*

Nitridoborate der Lanthanoide enthalten BN_x -Einheiten, in denen Bor analog zur Struktur des hexagonalen Bornitrids (α -BN) zur Bildung der Koordinationszahl drei tendiert. Die Koordinationszahl vier ist nur durch die kubische Form von Bornitrid belegt (β -BN). Die Koordinationszahl zwei tritt in Verbindungen vom Typ $\text{A}_3(\text{BN}_2)_2$ mit $\text{A}=\text{Ca}$, Sr oder Ba auf,^[1] die mit hexagonalem Bornitrid unter Druck ein Eutektikum bilden und dabei die Umwandlung von α -BN in dessen kubische Modifikation (β -BN) begünstigen.^[2] Die im $\text{A}_3(\text{BN}_2)_2$ -Strukturtyp vorliegenden BN_2^{3-} -Ionen (16 Elektronen) sind isoelektronisch und isostrukturell zu CO_2 . Analoge Zuordnungen lassen sich für die Paare BN_3^{6-} (24 Elektronen)^[3] und CO_3^{2-} sowie $\text{B}_2\text{N}_4^{8-}$ (34 Elektronen) und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ treffen.

Zu den interessanten Eigenschaften von Nitridoboraten der Lanthanoide zählen kleine Metall-Metall-Abstände und elektrische oder magnetische Eigenschaften. Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ weisen für Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd)^[4] ein Elektron pro Formeleinheit im Leitungsband auf.^[5] Diese Verbindungen sowie $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ wurden als schwarze, kristalline Substanzen erhalten. Die Kristalle von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ waren farblos.

Die Strukturen der isostrukturellen Titelverbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}$ oder Ce) enthalten den sechsgliedrigen B_3N_6 -Ring mit drei exocyclischen Stickstoffatomen, der als ein Fragment aus einer Schicht der hexagonalen Struktur von BN angesehen werden kann. Die triklinen Kristallstrukturen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ sind recht kompliziert aus Lanthanoidatomen und B_3N_6 -Ringen aufgebaut (Abbildung 1).^[6] Die B_3N_6 -Einheiten sind in Schichten bei $x=0$ und 1 angeordnet. Zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen Ln -Atome in der Struk-

tur bilden gewellte Schichten (in der Nähe von $x=0.5$), die vom dritten Ln -Atom abwechselnd von oben und von unten überdacht sind. Daraus resultieren verzerrt quadratisch-pyramidalen Anordnungen der Metallatome. In jeder dieser Anordnungen liegt ein exocyclisches N-Atom ($5 \times d(\text{La-N}) = 255$ – 265 pm, $5 \times d(\text{Ce-N}) = 252$ – 263 pm) der B_3N_6 -Ringe. Derartige quadratisch-pyramidalen Metallkappen sind für die Koordinierungen endständiger N-Atome verschiedenster Nitridoborationen typisch.^[5, 7] Die kürzesten Ln - Ln -Abstände von 355 pm für $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ und von 350 pm für $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ sind kleiner als diejenigen in den reinen Metallen (deren kürzeste Abstände bei 375 pm für La und bei 365 pm für Ce liegen). Ebenfalls kurze Metallabstände treten in den verwandten Strukturen LnBN_2 der kleineren Lanthanoiden ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm , Gd) auf, deren Strukturen auf einem anderen Packungsprinzip beruhen.^[7] Das Nitridoborat-Teilgitter dieser Strukturen besteht aus B_3N_6 -Einheiten, die gemäß der Schichtenfolge von α -BN zu $^1[\text{B}_3\text{N}_6]^\infty$ -Säulen gestapelt sind.

Wie die berechnete elektronische Struktur von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ zeigt, sollten die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ mit Ln^{3+} -Ionen (transparente) Isolatoren mit Bandlücken in der Größenordnung von 4 eV sein (Abbildung 2).^[8] Die von uns erhaltenen Kristalle der Lanthanverbindung sind farblos, aber die der Cerverbindung sind schwarz. Als Erklärung für diese Beobachtung könnte die Annahme dienen, daß die Cerionen nicht die Konfiguration für Ce^{3+} ($[\text{Xe}]4\text{f}^15\text{d}^0$), sondern den Zustand $\text{Ce}^{4+}(\text{e}^-)$ ($[\text{Xe}]4\text{f}^05\text{d}^1$) einnehmen. Gemäß dieser Annahme würde sich das zusätzliche Elektron im Leitungsband befinden. Die erwarteten Ionenradien (für die Koordinationszahl acht) betragen für La^{3+} 118 pm und für Ce^{3+} 114 pm.^[9] Der deutlich kleinere Erwartungswert von 97 pm für Ce^{4+} läßt sich in der Struktur von $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ nicht zuordnen, da die Ce-Nichtmetall-Abstände in $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ um 1–5 pm kürzer sind als die korrespondierenden Abstände in $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$. Als Indikator für den Valenzzustand kann statt der effektiven Ionengröße auch das Zellvolumen dienen. Die Verringerung des Molvolumens im Trend der Lanthanoidenkontraktion von LaBN_2 ($V_m=30.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) nach CeBN_2 ($V_m=29.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) ist aber nicht stark genug, um eine Schrumpfung durch die Beteiligung der $[\text{Xe}]4\text{f}^05\text{d}^1$ -Konfigu-

[*] Prof. Dr. H.-J. Meyer

Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Fax: (+49) 7071-29-5702
E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Dr. O. Reckeweg
Box 91, Baker Laboratory, Department of Chemistry
Cornell University, Ithaca, NY 14853–1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Sachmittel unterstützt. Wir danken Frau B. Dollmann und der Fa. Stoe (Darmstadt) für die Datensammlung mit dem IPDS.