

Bis(brommethyl)-Verbindungen hergestellt^[7], während (9f) durch Diensynthese aus Anthracen und 1,1,2,2-Ethentetracarbonsäure-tetraethylester erhalten wird^[8]. Die weiteren Reaktionsschritte folgen unserer früheren Vorschrift^[1]: LiAlH₄-Reduktion von (9) in Tetrahydrofuran (THF) führt zu den Tetrolen (10), die gut kristallisierende Tetrakis(methansulfonyl)-Derivate (11) ergeben. (11) wird mit Natriumsulfid-Nonahydrat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) umgesetzt. Während im allgemeinen aus (9), Z=(CH₂)_n, die DithiaproPELLane (1a) als Hauptprodukte neben geringen Anteilen der OxathiaproPELLane (1b) entstehen, ist das Produktverhältnis bei DiheteroproPELLanen (2)–(4) anders (siehe Tabelle 2). Ripoll^[9] erhielt in DMSO bei der analogen Reaktion aus (11f) weder das DithiaproPELLan (4a)

Tabelle 2. Ausbeuten [%] an (1a, b), n = 1–5, (2a, b), (3a, b, c) und (4a, b, c) aus (11).

	Dithia- propellan (a)	Oxathia- propellan (b)	Dioxa- propellan (c)	Lit.
(1), n = 1	70	3.5	—	[1a, b]
(1), n = 2	74	1.0	—	[1a, b]
(1), n = 3	77	6.5	—	[1a, b]
(1), n = 4	49	5.2	—	[1b]
(1), n = 5	68	10	—	[1b]
(2)	25	2.4	—	[7b]
(3)	10	35	4.9	
(4) in DMSO	3.7	2.6	82	
(4) in HMPA	4.5	54	24	

noch das OxathiaproPELLan (4b), sondern in sehr hoher Ausbeute nur das DioxaproPELLan (4c). Die unterschiedlichen Ergebnisse sind vermutlich auf wechselnden Wassergehalt in Lösungsmittel und Reagens zurückzuführen.

Eingegangen am 1. Dezember 1980,
ergänzt am 1. September 1981 [Z 898]

- [1] a) K. Weinges, A. Wiesenhütter, Justus Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971); b) K. Weinges, K. Klessing, R. Kolb, Chem. Ber. 106, 2298 (1973).
[2] a) K. Weinges, K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974); 109, 793 (1976); K. Weinges, K. Klessing, H. Baake, ibid. 109, 796 (1976); b) K. Weinges, H. Baake, ibid. 110, 1601 (1977).
[3] a) K. Weinges, J. Pill, K. Klessing, G. Schilling, Chem. Ber. 110, 2969 (1977); b) K. Weinges, H. Baake, H. Distler, K. Klessing, R. Kolb, G. Schilling, ibid. 110, 2978 (1977).
[4] S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones, J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5815 (1977).
[5] H. Baake, Dissertation, Universität Heidelberg 1977.
[6] H.-D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, Angew. Chem. 93, 695 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 677 (1981).
[7] a) J. Jamrozik, Monatsh. Chem. 111, 643 (1980); b) P. Günther, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1978; c) L. V. Dvorken, R. B. Smith, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 80, 486 (1958).
[8] J. L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2567.
[9] G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 996.
[10] G. C. Johnson, R. G. Bergman, Tetrahedron Lett. 1979, 2093.

Neue fünfgliedrige C₂BNSi-Ringe^[**]

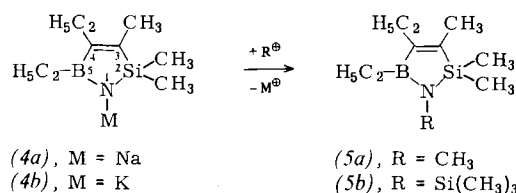
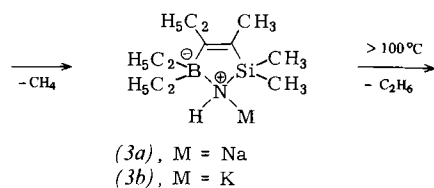
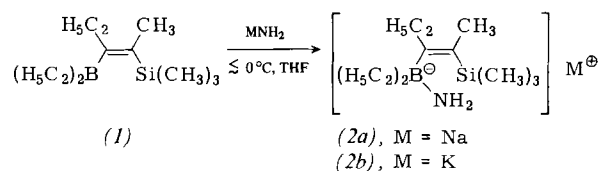
Von Roland Köster und Günter Seidel^[*]

Durch eine neuartige Ringschlußreaktion gelang es uns, neue fünfgliedrige Heterocyclen herzustellen. Das aus Na-

[*] Prof. Dr. R. Köster, Chem.-Ing. G. Seidel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz I, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Borverbindungen, 51. Mitteilung. – 50. Mitteilung: R. Köster, W. Fenzl, F. J. Levelt, Liebigs Ann. Chem. 1981, 734.

trium-triethyl-1-propinyl-borat mit Chlor(trimethyl)silan leicht zugängliche (E)-Diethyl(2-trimethylsilyl-2-penten-3-yl)boran (1)^[1] läßt sich einfach in die N-metallierten Pentaalkyl-Δ³-1,2,5-azasilaboroline (4) sowie in das N-methylierte oder N-trimethylsilylierte Δ³-1,2,5-Azasilaborolin (5a) bzw. (5b) umwandeln.



Wird (1) in Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) bei ≤ 0 °C mit Natrium- oder Kaliumamid umgesetzt, so bilden sich die thermisch instabilen, ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Alkalimetall-amino(triorgano)borate (2a) bzw. (2b). (2a) spaltet in THF oberhalb von 25 °C und (2b) bereits bei ca. 0 °C infolge Aminolyse eines Methylrests der Trimethylsilylgruppe genau ein Äquivalent Methan ab. Diese unerwartete, zügig und vollkommen einheitlich verlaufende Reaktion liefert in 90 bzw. 94% Ausbeute die bisher unbekannten fünfgliedrigen Heterocyclen (3a), Fp > 120 °C (Zers.), bzw. (3b), Fp = 76 °C^[2]. Lithiumamid reagiert mit (1) nicht analog zu Verbindungen vom Typ (3).

Oberhalb von 100 °C wandeln sich (3a) und (3b) unter Freisetzung von genau einem Äquivalent Ethan quantitativ in (4a) bzw. (4b)^[2] um, die unzersetzt bei 154–156 bzw. bei 262 °C schmelzende, farblose Feststoffe sind.

Die intramolekulare Aminolyse der Borate (2) findet ausschließlich an der SiC-Bindung und nicht – wie sonst üblich – an der BC-Bindung statt. Die Regiospezifität der Aminolyse ist auf die cis-Stellung der Trimethylsilylgruppe in den Boraten (2) zurückzuführen, denn Silylgruppenfreie Dialkyl(amino)-substituierte Vinyl-borate werden thermisch bevorzugt an der BC_{vinyl}-Bindung gespalten^[3].

(4a) und (4b) reagieren mit Elektrophilen, z. B. mit Iodmethan oder Chlor(trimethyl)silan, leicht in sehr guten Ausbeuten (80–90%) zu den unzersetzt destillierbaren Heterocyclen (5a) bzw. (5b)^[2].

(4) und (5) eignen sich zur Herstellung von Verbindungen mit Übergangsmetallen^[3].

Arbeitsvorschrift

(3a): Zur Suspension von 1.9 g (49 mmol) Natriumamid in 80 mL THF tropft man innerhalb von 0.5 h bei 0 °C 8 g (38 mmol) (1)^[1], läßt noch ca. 1 h rühren [(2a), ¹¹B-NMR: δ = –7.8] und entfernt dann das Kühlbad. Beim Erwärmen auf über 25 °C (bis zum Sieden) entwickeln sich inner-

halb von 1.5 h 852 mL (100%) Methan. Nach Abfiltrieren von ca. 0.9 g, Einengen bei 12 Torr und Trocknen (10^{-3} Torr/60°C) erhält man 8 g (90%) (3a). – IR (Nujol): $\nu_{\text{NH}} = 3355, 3300$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1535 \text{ cm}^{-1}$; ^{11}B -NMR: $\delta = -2.3$ ($\Delta = 65 \text{ Hz}$).

(4a): 50.8 g (218 mmol) (3a) werden auf 120 bis 130°C erhitzt, wobei innerhalb von ca. 2 h 4.8 L (98%) Ethan frei werden. Es bleiben 44 g (99%) (4a) zurück. – IR (Nujol): $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550 \text{ cm}^{-1}$; ^{11}B -NMR: $\delta = 48$.

(5a): Zur Lösung von 30.3 g (149 mmol) (4a) in 250 mL THF tropft man innerhalb von ca. 50 min 24.2 g (171 mmol) Iodmethan, wobei ca. 45°C erreicht werden. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß und Filtration von 18.2 g NaI wird das Lösungsmittel bei 12 Torr abdestilliert. Es werden neben 5.3 g Rückstand 25.3 g (87%) (5a) erhalten; $K_{\text{p}12} = 67\text{--}68^\circ\text{C}$. – IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1560 \text{ cm}^{-1}$; ^{11}B -NMR: $\delta = 46.4$ ($\Delta = 190 \text{ Hz}$).

Eingegangen am 11. März 1981 [Z 896]

[1] P. Binger, R. Köster, *Synthesis* 1973, 309; R. Köster, L. A. Hagelee, *ibid.* 1976, 118.

[2] Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen (3), (4) und (5) sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektren gesichert.

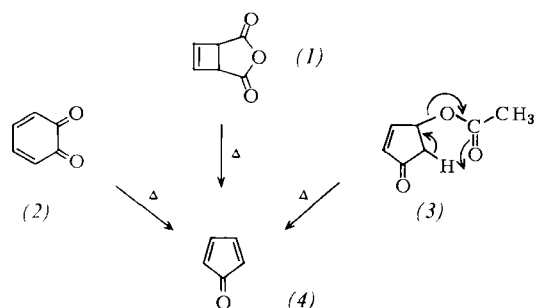
[3] R. Köster, G. Seidel, unveröffentlichte Ergebnisse.

Trimethylsilylierte Cyclopentadienone^[**]

Von Günther Maier, Hans Werner Lage und Hans Peter Reisenauer^[*]

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Die synthetische Nutzung von unsubstituiertem Cyclopentadienon (4) wird durch seine große Tendenz zur Dimerisierung erschwert. Monomeres (4) ist nur durch Matrixisolation^[1] – z. B. in Kombination mit der Vakuumblitzpyrolyse von (1), (2) oder (3)^[2] – in Substanz faßbar^[3]. Besser geeignet als Synthesebausteine sollten trimethylsilylierte Derivate von (4) sein, deren Schutzgruppen sich hinterher einfach abspalten lassen. Eine jüngst publizierte Arbeit dieser Zielrichtung^[4] veranlaßt uns, über Ergebnisse von Versuchen zu berichten, bei denen wir über silylierte Vorstufen einen Zugang zum unsubstituierten Tetrahedran^[5] anstreben.



Trimethylsilylmaleinsäureanhydrid (6) ist zugänglich durch Addition von Trimethylsilan an Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester^[6a] in Gegenwart von $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[6b] und Erhitzen des Primäraddukts auf 190°C. Belichtung von (6) und Bis(trimethylsilyl)acetylen (5)^[7a] in Aceton liefert glatt^[7b] Anhydrid (7). Dessen Photo-

fragmentierung bei direkter Bestrahlung führt zu den stellungsisomeren Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienonen (8) und (9)^[8] (Tabelle 1). Während (8) bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche vollständig dimerisiert, ist (9) unter diesen Bedingungen stabil.

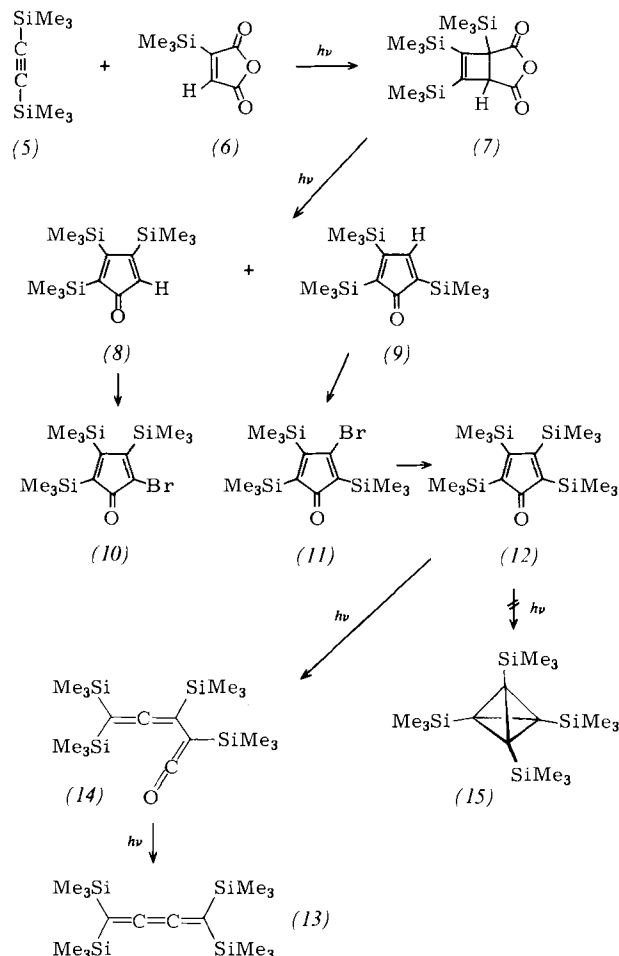


Tabelle 1. Angaben über die Verbindungen (6)–(12): Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften. IR [cm^{-1}]; NMR (CDCl_3): δ -Werte rel. TMS (alle Signale sind Singulets); UV (Cyclohexan) [nm] (ϵ). Alle Substanzen gaben korrekte Elementaranalysen.

(6): 65%; farbloses Öl, $K_{\text{p}} = 50^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ Torr}$. – IR (Film): 1853, 1815, 1760 (Anhydrid); ^1H -NMR: $\delta = 0.13$ (9H), 6.72 (1H); ^{13}C -NMR: 2.42, 145.28, 157.54, 166.98, 169.80

(7): 80%; farblose Kristalle, $\text{Fp} = 54^\circ\text{C}$. – IR (Film): 1840, 1760 (Anhydrid); ^1H -NMR: 0.24 (27H), 3.72 (1H); ^{13}C -NMR: 0.77, 2.36, 2.60, 55.55, 58.80, 170.35, 172.58, 177.16 (2C); UV: 220 (1290), 240 (850)

(8): 32%; orangefarbenes Öl. – IR (Film): 1690 (C=O); ^1H -NMR: 0.27 (18H), 0.35 (9H), 5.80 (1H); ^{13}C -NMR: 0.47, 1.38, 1.61, 133.30, 143.61, 169.18, 174.87, 210.16; UV: 230 (sh), 395 (190)

(9): 13%; orangefarbene Kristalle, $\text{Fp} = 36\text{--}37^\circ\text{C}$. – IR (Film): 1690 (C=O), 1570 (C=C); ^1H -NMR: 0.16 (9H), 0.22 (9H), 0.28 (9H), 7.28 (1H); ^{13}C -NMR: $\delta = -1.28, -0.15, 0.84, 133.23, 145.86, 160.60, 167.61, 210.61$; UV: 227 (1040), 400 (180)

(10): 17%; rote Kristalle, $\text{Fp} = 81\text{--}83^\circ\text{C}$. – IR (CDCl_3): 1700 (C=O), 1530 (C=C); ^1H -NMR: 0.25 (9H), 0.35 (9H), 0.40 (9H); ^{13}C -NMR: 0.31, 0.76, 1.64, 129.13, 145.65, 162.66, 181.34, 198.31; UV: 250 (sh), 445 (350)

(11): 41%; gelborange Kristalle, $\text{Fp} = 50^\circ\text{C}$. – IR (CDCl_3): 1685 (C=O), 1545 (C=C); ^1H -NMR: 0.30 (18H), 0.46 (9H); ^{13}C -NMR: 0.77, 1.66, 2.23, 130.65, 148.57, 161.49, 168.40, 206.06; UV: 250 (6590), 405 (495)

(12): 49%; orange Kristalle, $\text{Fp} = 132\text{--}133^\circ\text{C}$. – IR (KI): 1670 (C=O); ^1H -NMR: 0.24 (18H), 0.35 (18H); ^{13}C -NMR: 1.13, 2.36, 146.82, 181.09, 204.81; UV: 423 (290)

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. H. W. Lage, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Bromaddition an (8) mit Pyridiniumperbromid bei -78°C in Pentan und nachfolgende Dehydrobromierung mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en gibt 2-Brom-3,4,5-