

166.10 (C); MS (EI, 70 eV): 184 (M^+ , 17), 156 (20), 139 (69), 69 (100). Alle neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Methoden und durch hochauflöste Massenspektren und/oder Elementaranalysen charakterisiert.

Eingegangen am 25. Januar 1999 [Z12954]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1803–1805

Stichwörter: Butenolide · C-C-Kupplungen · Dianionen · Lactone · Stereoselektive Synthesen

- [1] a) Übersichten: Y. S. Rao, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 625–694; b) G. Pattenden, *Progr. Chem. Nat. Prod.* **1978**, *35*, 133–198; c) D. W. Knight, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 287–315.
[2] D. Kuhnt, T. Anke, H. Besl, M. Bross, R. Herrmann, U. Mocek, B. Steffan, W. Steglich, *J. Antibiot.* **1990**, *43*, 1413–1420.
[3] a) C. G. Gallo, C. Coronelli, A. Vigevani, G. C. Lancini, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5677–5680; b) H. Pagani, G. Lancini, G. Tamoni, C. Coronelli, *J. Antibiot.* **1973**, *26*, 1–6.
[4] a) K. Siegel, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1116–1122; b) F. Goerth, A. Umland, R. Brückner, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1055–1062; c) K. Siegel, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **1996**.
[5] a) F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1226–1228; b) J. B. Jones, J. M. Young, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 1176; c) K. Yamada, Y. Togawa, T. Kato, Y. Hirata, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5445–5451; d) S. Tsuboi, H. Wada, S. Mimura, A. Takeda, *Chem. Lett.* **1987**, 937–938; e) eine gute Stereoselektivität wurde in einem Fall bei der Herstellung von α,β -Dimethoxy- γ -alkylenbutenoliden durch β -Eliminierung festgestellt: M. A. Khan, H. Adams, *Synthesis* **1995**, 687–692.
[6] a) M. Ito, Y. Hirata, Y. Shibata, K. Tsukida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 197–199; b) C. Di Nardo, L. O. Jeronic, R. M. Lederkremer, O. Varela, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4007–4013.
[7] D. W. Knight, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1979**, 62–69.
[8] a) C. F. Ingham, R. A. Massy-Westropp, G. D. Reynolds, W. D. Thorpe, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2499–2510; b) R. A. Massy-Westropp, M. F. Price, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 333–341.
[9] a) I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1313–1322; b) G. Struve, S. Seltzer, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2109–2113; c) Lit. [1].
[10] R. W. Saalfrank, T. Lutz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1064–1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1041–1043.
[11] a) Für die Herstellung von Dianionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen siehe: L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6702–6704; b) D. Seebach, V. Ehrig, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 446–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 401–403; c) Übersichten zu Dianionen: A. Maercker, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E19d, **1993**, 448–566; d) C. M. Thompson, D. Green, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4223–4285.
[12] Cyclisierungen von Dianionen mit Dielektronophilen sind wesentlich seltener als Kondensationen mit monofunktionalen Elektronophilen: a) K. G. Bilyard, P. J. Garratt, R. Hunter, E. Lete, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4731–4736; b) R. B. Bates, B. Gordon, T. K. Highsmith, J. J. White, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2981–2987; c) K. Tanaka, H. Horiuchi, H. Yoda, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 63–70; d) A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 216–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 210–212.
[13] U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4988–4992.
[14] a) M. P. Sibi, M. Marvin, R. Sharma, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5016–5023; b) Übersicht über Weinreb-Amide: M. Mentzel, H. M. R. Hoffmann, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 517–524.
[15] a) S. G. Gilbreath, C. M. Harris, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6172–6179; b) T. A. Oster, T. M. Harris, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 1851–1854.
[16] Übersicht zur Struktur und Reaktivität von Lithiumenolaten: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654.
[17] B. Åkermark, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1695–1701.
[18] Zur Decarbonylierung bei der Cyclisierung von Glycolen mit Oxalychlorid siehe: T. Iida, T. Itaya, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10511–10530.

Das Hexacarbaboran **arachno-C₆B₆H₁₂** und ein methyliertes Pentacarbaboran **arachno-CH₃C₅B₇H₁₂**: Bereiche mit beginnenden Kohlenwasserstoffeigenschaften in Boranclustern**

Bohumír Grüner, Tomáš Jelínek, Zbyněk Plzák, John D. Kennedy, Daniel L. Ormsby, Robert Greatrex und Bohumil Štíbr*

Die Grundstruktur der Kohlenwasserstoffe weist Elemente des Diamant- oder des Graphitgitters oder Kombinationen aus beiden mit peripher gebundenem Wasserstoff auf. Allen Polyborangerüsten liegen die käfigartigen Dreieckspolyeder zugrunde, deren Eckpunkte mit untereinander verbundenen BH-Einheiten besetzt sind. Bei gemischten Hydriden treten Zwischenstufen dieser Strukturtypen auf, und es besteht ein großes Interesse, zu erfahren, welcher Strukturtyp begünstigt oder benachteiligt wird, wenn das Kohlenstoff/Bor-Verhältnis verändert wird. Gibt es bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einen abrupten Übergang vom Borancluster zum Kohlenwasserstoffskelett oder werden vielmehr Bereiche mit Kohlenwasserstoff- bzw. Boraneigenschaften nach und nach im gleichen Molekül auftreten? Dieses Verhalten ist möglicherweise bei einem C/B-Verhältnis von ungefähr eins zu erwarten.

Das hoch substituierte Carboran **C₆B₆H₆Et₆** **1** hat die zwölfeckige polyedrische Trommel-Struktur **I**.^[1] Dies ist formal eine *arachno*-Struktur, die aus dem geschlossenen 14eckigen 1:6:6:1-*D*_{6d}-Polyeder **II** durch Entfernen der apikal sechsfach gebundenen Eckpunkte erhalten wird. Wir dagegen berichten hier, daß die unsubstituierte Verbindung **C₆B₆H₁₂** **2** eine davon deutlich abweichende μ -6,9-(CH=CH)-*arachno*-5,6,8,10-C₄B₁₀-Struktur (Abbildung 1) aufweist, in der ein zehneckiger *arachno*-C₄B₆-Cluster durch eine Ethylengruppe mit Kohlenwasserstoffeigenschaften überbrückt wird (Struktur **III**). Dies ist ebenfalls formal eine zwölfeckige polyedrische *arachno*-Struktur, die aus dem geschlossenen 14eckigen 2:2:2:4:2:2-C_{2v}-Polyeder **IV** durch Entfernen zweier sechsfach gebundener Eckpunkte entsteht.

2 wurde neben den bereit beschriebenen Tetracarbaboranen^[2] und anderen Carboranen durch die Umsetzung von 4,5-C₂B₇H₉ mit Acetylen in Et₂O in Gegenwart von 0.1 Äquiva-

[*] Dr. B. Štíbr, Dr. B. Grüner, T. Jelínek, Dr. Z. Plzák
Institute of Inorganic Chemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
25068 Řež (Tschechische Republik)
Fax: (+42) 02-20941502
E-mail: stibr@iic.cz

Dr. J. D. Kennedy, D. L. Ormsby, Dr. R. Greatrex
The School of Chemistry
University of Leeds, Leeds LS2 9JT (Großbritannien)

[**] 37. Mitteilung der Řež-Leeds Anglo-Czech Polyhedral Collaboration (ACPC). Diese Arbeit wurde von der Grant Agency der Tschechischen Republik (Grant 203/97/0060), vom britischen EPSRC (Grant GR/F/43215 und GR/J/56929) und von der Royal Society (London) gefördert. Wir danken Dr. Christoph van Wullen und Dr. Mike Schmidt für die Bereitstellung der Software und Simon Barrett für die Hilfe bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

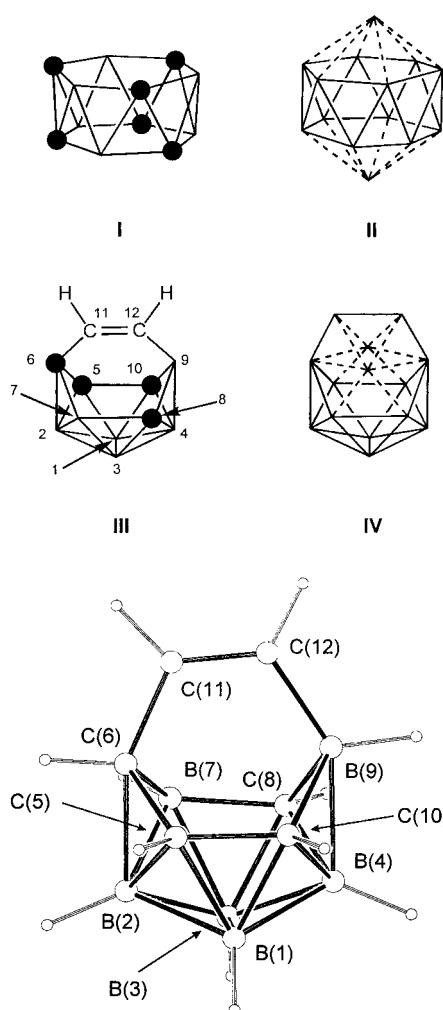


Abbildung 1. Die auf dem MP2/6-31G*-Niveau minimierte Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Abstände [Å]: C(5)-C(6) 1.551, C(6)-B(7) 1.773, B(7)-C(8) 1.576, C(8)-B(9) 1.760, B(9)-C(10) 1.739, C(10)-C(5) 1.497, C(6)-C(11) 1.507, B(9)-C(12) 1.575, C(11)-C(12) 1.337.

lenten 1,8-Di(methylamino)naphthalin unter scharfen Bedingungen (wiederholte Zugabe von Acetylen, 120 °C, 48 h) erhalten. Die Umsetzung mit Methylpropionat bei Raumtemperatur führte dagegen zu zehneckigen Tricarbaboranen.^[3] Die Struktur von **2** wurde durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit den Ergebnissen von Ab-initio-II/IGLO/MP2/6-31G*-Rechnungen ermittelt.^[4, 5] Andere Strukturen, einschließlich der eines asymmetrischen Analogons der Trommel-Struktur **I**, konnten ausgeschlossen werden. Die Verbindung ist ein Beispiel für ein unsubstituiertes *arachno*-C₆B₆H₁₂-Carboran, und die Synthese anderer Isomere erscheint durchaus möglich. Anhand der unterschiedlichen Cluster **I** und **III** wird deutlich, daß die Strukturen der Carborane im Übergangsbereich, wo Kohlenwasserstoff- und Boraneigenschaften zusammen auftreten oder wechseln, entscheidend von den Cluster-Substituenten, dem C/B-Verhältnis im Gerüst und der relativen Anordnung der B- und C-Atome im Molekül abhängig sind.

In Einklang mit dieser Aussage steht die zwölfeckige Struktur des ersten Pentacarbaboranclusters CH₃C₅B₇H₁₂ **3**, der als weiteres Produkt der oben genannten Reaktion isoliert wurde. Auch die Struktur von **3** (Abbildung 2) wurde durch

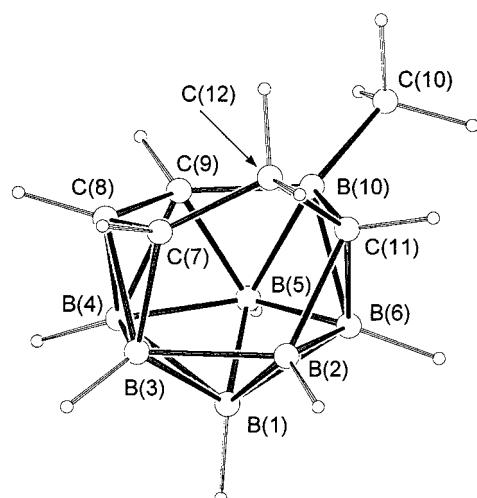
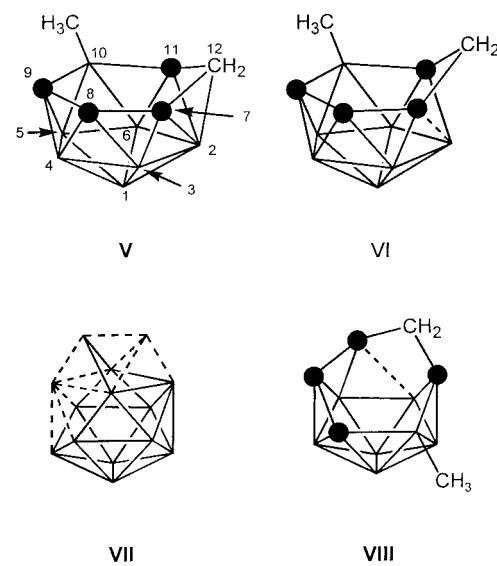


Abbildung 2. Die auf dem MP2/6-31G*-Niveau minimierte Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Abstände [Å]: C(7)-C(8) 1.484, C(8)-C(9) 1.531, C(9)-B(10) 1.630, B(10)-C(11) 1.650, C(11)-C(12) 1.532, C(12)-C(7) 1.505, B(2)-C(12) 2.304, B(2)-C(7) 2.222.

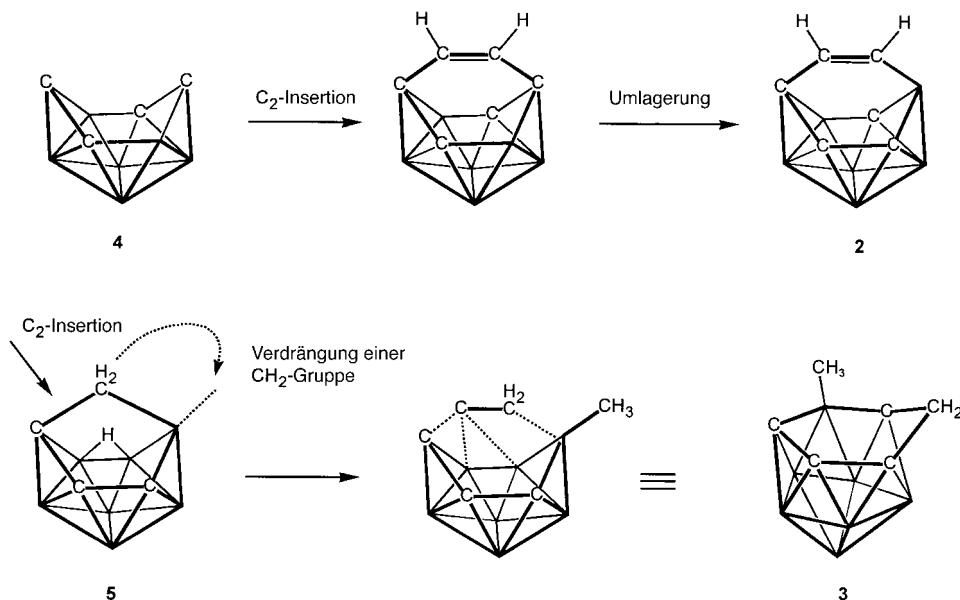
Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit den Ergebnissen von Ab-initio-II/IGLO/MP2/6-31G*-Rechnungen aufgeklärt.^[4, 5] Dadurch, daß in **3** das C/B-Verhältnis der Gerüstatome kleiner ist als im Hexacarbaboran **2** und ein Boratom einen Methylsubstituenten trägt, ist der Polyedercharakter in **3** ausgeprägter als in **2**. Das Molekülgerüst von **3** ähnelt dem zwölfeckigen Polyeder **V**, ist aber wahrscheinlich eher, wie in **VI** dargestellt, ein elfeckiger *arachno*-C₄B₇-Cluster mit Methylenbrücke. Der Cluster **3** ist somit als 10-CH₃-μ-7,11-(CH₂)-*arachno*-7,8,9,11-C₄B₆H₁₀ zu bezeichnen; d.h., während der Bereich mit Kohlenwasserstoffeigenschaften in **2** eine C₂H₂-Einheit ist, besteht er in **3** nur aus einer CH₂-Einheit. An sich weist **3** ebenfalls eine zwölfeckige *arachno*-Struktur auf, die aus dem 2:2:2:4:2:2-C_{2v}-Polyeder durch Entfernen zweier nicht benachbarter Skelettatome hervorgeht (**VII**). Aber der B(2)-C(7)-Abstand ist leicht



verlängert (2.22 Å, gestrichelte Linien in **VI** und **VIII**), so daß der von B(2)-B(3)-C(7)-C(12)-C(11) gebildete Fünfring in Wirklichkeit als offene Fläche vorliegt (Abbildung 2).

Die Strukturen **VIII** und **III** bilden zwei aufeinanderfolgende Stufen in der Entwicklung eines zwei C-Atome umfassenden Kohlenwasserstoffbereichs bei ansteigendem C/B-Verhältnis der Gerüstatome. In umgekehrter Reihenfolge sind **III** und **VIII** aufeinanderfolgende Stufen beim Einbau einer Acetyleneinheit in ein Borangerüst, dies hat vermutlich eine Bedeutung für den Mechanismus. Wie in Schema 1 dargestellt, könnten **2** und **3** aus den in der Reaktionsmischung vorliegenden zehn- und elfeckigen Carboranen **4** und **5** durch C₂-Einschub entstanden sein. Die Bildung von **3** ist mit einer Verdrängung des ursprünglichen CH₂-Eckpunktes in eine Substituentenposition verbunden.

2 und **3** sind die ersten unsubstituierten Hexacarbaboran- bzw. zwölfeckigen Pentacarbaborancluster. Sie zeigen neue Aspekte des Übergangs zwischen Kohlenwasserstoffgerüsten und geschlossenen Boranclustern auf. Versuche, weitere kohlenstoffreiche Carborane, die bei der Reaktion in Spuren auftraten, isolieren zu können, sind im Gange.



Schema 1. Vorgeschlagene Mechanismen für die Bildung von **2** und **3**.

Experimentelles

arachno-4,5-C₂B₇H₁₃ (5 mmol) wurde in 30 mL Et₂O in Gegenwart von 1,8-Di(methylamino)naphthalin (0,5 mmol) mit Acetylen im Überschuß umgesetzt (Edelstahlgefäß, 120 °C, wiederholte Zugabe von Acetylen, 48 h). Die Lösung wurde anschließend filtriert, und das Lösungsmittel wurde verdampft. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch aus 5proz. wässriger HCl (20 mL) und Hexan (30 mL) extrahiert. Die Hexanphase wurde abgetrennt und eingedampft. Der Rückstand wurde durch wiederholte präparative HPLC (Hexan) gereinigt. Das komplexe Carborangemisch konnte in viele Fraktionen getrennt werden. Folgende Carborane wurden bisher rein isoliert: *nido*-C₄B₆H₁₀ (1 %),^[2] *nido*-C₄B₇H₁₁ (2 %),^[2] **2** (3 %), *arachno*-C₄B₇H₁₃ (10 %)^[2] und **3** (4 %) (Reihenfolge nach steigendem *k'*-Wert); sie wurden NMR-spektroskopisch identifiziert. Die neuen Carborane **2** und **3** wurden als weiße, wachsartige Feststoffe erhalten, die unter Stickstoff stabil sind.

NMR-Daten von **2**: gemessene Werte (CDCl₃, 294–297 K): δ(¹¹B) (δ(¹H)); ¹J_{B,H}): BH(1) – 30.5 (+1.20; 164 Hz), BH(2) +0.4 (+3.17; 171 Hz), BH(3) – 29.6 (+1.74; 165 Hz), BH(4) +4.5 (+2.75; 156 Hz), BH(7) +3.8 (+3.53; 170 Hz), BH(9) – 22.8 (+2.28; 121 Hz); CH-Signale bei δ(¹H) = +7.12,

+6.82, +2.92 (2H, fallen zufällig zusammen), +2.75, +2.49, +2.13; berechnete Werte (II/IGLO//MP2/6-31G*):^[4, 5] δ(¹¹B) (Δδ): B(1) – 29.8 (–0.7), B(2) +2.4 (+2.0), B(3) – 31.6 (+2.0), B(4) +8.5 (–4.0), B(7) +5.7 (–1.9), B(9) – 24.1 (+1.3); IR (KBr): ν = 3059, 2987 cm^{–1} (CH=CH ?); MS (70 eV): m/z (%): 150 (25) [M⁺], 148 (100) [M⁺ – H₂].

NMR-Daten von **3**: gemessene Werte (CDCl₃, 294–297 K): δ(¹¹B) (δ(¹H)); ¹J_{B,H}): BH(1) – 39.7 (+0.52; 148 Hz), BH(2) +32.4 (+5.04; 170 Hz), BH(3) – 31.1 (+0.61; 160 Hz), BH(4) +0.4 (+3.53; 170 Hz), BH(5) – 5.5 (+2.70; J wegen Überlappung nicht meßbar), BH(6) – 7.9 (+1.81; 157 Hz), BCH₃(10) – 5.2 (CH₃ bei +0.28); CH-Signale bei δ(¹H) = +3.05, +2.90, +2.67, +1.87, +1.39 und +1.25; berechnete Werte (II/IGLO//MP2/6-31G*):^[4, 5] δ(¹¹B) (Δδ): B(1) – 42.1 (–2.4), B(2) +33.9 (+1.5), B(3) – 31.5 (–0.4), B(4) – 2.5 (+2.1), B(5) – 5.3 (–0.2), B(6) – 4.4 (–3.5), B(10) – 7.8 (–2.6); MS (70 eV): m/z (%): 164 (38) [M⁺], 162 (100) [M⁺ – H₂].

Eingegangen am 1. Dezember 1998 [Z 12735]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1806–1808

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Bor • Carborane • NMR-Spektroskopie

- [1] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hoffman, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1329–1331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1245–1247.
- [2] a) B. Štíbr, T. Jelínek, Z. Janoušek, S. Heřmánek, E. Drdáková, Z. Plzák, J. Plešek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1106–1107; b) B. Štíbr, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, J. Plešek, *Polyhedron* **1988**, *7*, 669–670.
- [3] A. Wille, L. G. Sneddon, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 1214–1228.
- [4] IGLO: a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basis Principles and Progress*, Vol. 23, Springer, Berlin, **1990**, S. 165; d) U. Meier, C. van Wüllen, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 551.
- [5] GAMESS: M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.