

Die Röntgen-Strukturanalyse des stabilen Umlagerungsprodukts (4) oder (4') ermöglicht nun die Entscheidung zugunsten der Alternative (4) und bestätigt zugleich, daß die beiden Umlagerungsschritte (1) → (2) suprafacial verlaufen, da sich die Oxogruppe am Phosphor auf der gleichen Seite der Ringebene befindet wie die aus (2) durch Cycloaddition neu entstandene carbocyclische Brücke.

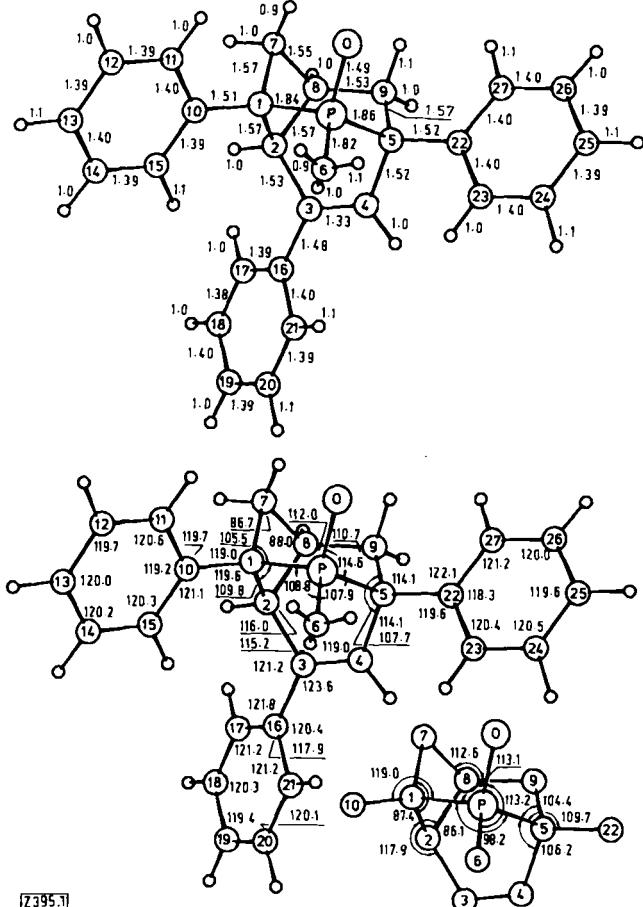


Abb. 1. Molekülstruktur von (4) mit Bindungslängen [Å] (oben) und -winkeln [°] (unten); Standardabweichungen im Mittel 0.004 Å (außer C—H: 0.04 Å) bzw. 0.3°. Die Bindungslängen sind nicht korrigiert. Atome, die nur mit einer Zahl bezeichnet sind, sind C-Atome.

(4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit $a=9.940$, $b=12.164$, $c=10.660$ Å; $\alpha=82.11$, $\beta=115.25$, $\gamma=110.25^\circ$; $Z=2$; $d_{\text{ber.}}=1.21 \text{ g cm}^{-3}$. Auf einem automatischen Nonius-Vierkreis-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung) wurden von einem Einkristall (ca. $0.5 \times 0.5 \times 0.2$ mm) 2931 unabhängige Reflexe vermessen, davon 2555 mit meßbarer Intensität, $F_0 \geq \delta(F_0)$. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (Programm MULTAN^[5]) gelöst. Aus einer E-Fourier-Synthese mit 350 phasierten Reflexen ($E \geq 1.60$) konnten die Koordinaten aller Atome (außer H) entnommen werden. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome P, O und C sowie mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome konvergierte bei $R=4.3\%$ (beobachtete Reflexe).

Das tricyclische Molekülgerüst von (4) ist konformativ starr. Bindungslängen und -winkel (vgl. Abb. 1) stimmen weitgehend mit den Werten analoger Baugruppen überein^[6]. Die Bindungswinkel des Vierrings sind kleiner als 90° ; die starke Faltung (Diederwinkel 35.6°) ist auf die gespannte Brücke zwischen C-8 und C-5 zurückzuführen.

Eingegangen am 13. Januar 1976 [Z 395]

[1] O. Schaffer u. K. Dimroth, Angew. Chem. 87, 136 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 112 (1975).

- [2] P. Fahrni u. H. Schmid, Helv. Chim. Acta 42, 1102 (1959); H. J. Hansen u. H. Schmid, Chem. Br. 5, 111 (1969).
- [3] J. Zsindely u. H. Schmid, Helv. Chim. Acta 51, 1510 (1968).
- [4] Ch. A. Cupas, W. Schumann u. W. E. Heyd, J. Am. Chem. Soc. 92, 3237 (1970).
- [5] G. Germain, P. Main u. M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971).
- [6] Mazar-Ul-Roque u. C. N. Caughlan, Chem. Commun. 1968, 1228; T. N. Margulis, Acta Crystallogr. 19, 857 (1965).

Enantioselektive Wagner-Meerwein-Umlagerung in chiralen Lösungsmitteln unter hohem Druck^[**]

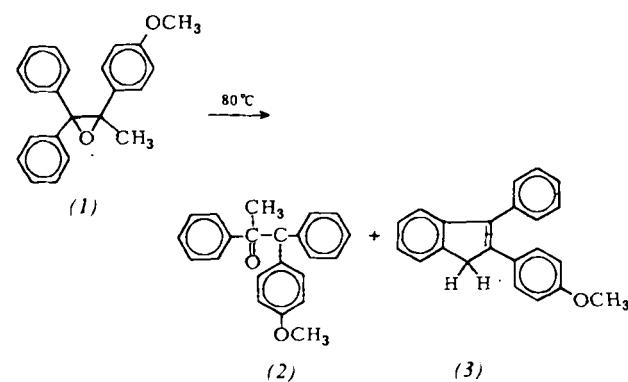
Von Hans Plieninger und H. P. Kraemer^[*]

Professor Karl Freudenberg zum 90. Geburtstag gewidmet

Es sind nur wenige enantioselektive Reaktionen bekannt, die in einem chiralen Medium ablaufen, das seinerseits nicht in die Reaktion eingreift^[1]. Unser Ziel war es festzustellen, ob sich enantioselektive Synthesen durch Anwendung hoher Drücke in einem chiralen Medium induzieren lassen.

Wir gingen dabei von der Tatsache aus, daß die Reaktionen, bei denen im Übergangszustand zumindest partielle Ladungen auftreten, unter hohem Druck (ca. 10^4 bar) ein stark negatives Aktivierungsvolumen haben^[2]. Diese „Elektrostriktion“ beruht auf einer verstärkten Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit den partiell geladenen Atomen der am Übergangszustand beteiligten Moleküle. Bei Verwendung eines chiralen Lösungsmittels sowie eines Ausgangsmoleküls mit einer prochiralen funktionellen Gruppe sollten unter hohem Druck zwei diastereomere Übergangszustände entstehen, deren unterschiedlicher Energieinhalt lediglich auf der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel beruht und damit eine Funktion des Druckes sein sollte.

Wir untersuchten die Umlagerung des racemischen 1-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-2,2-diphenyloxirans (1) in L-(-)-Weinsäure-diethylester bei Atmosphärendruck sowie bei 10^4



bar. Das Hauptprodukt 2-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylpropiophenon (2) konnte nach Hydrolyse des L-(-)-Weinsäureesters leicht von dem daneben entstandenen 2-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-inden (3) durch Chromatographie abgetrennt werden. Die Strukturen von (2) und (3) wurden $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalysen gesichert. Das Verhältnis von (2) zu (3) wird durch den Druck stark zugunsten von (3) verschoben.

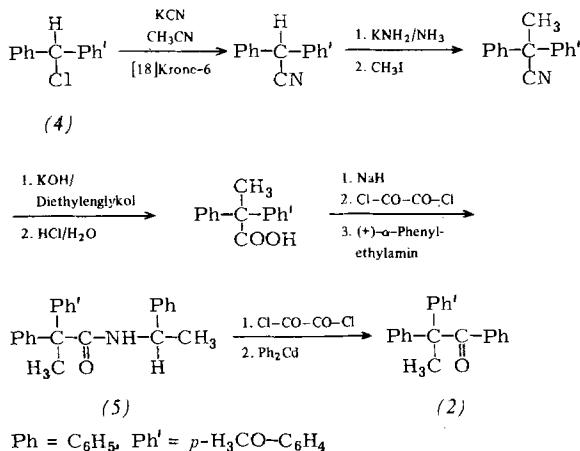
Die unter hohem Druck (10^4 bar) erhaltene Verbindung (2) (57 %) erwies sich als optisch aktiv; $[\alpha]_{D}^{25} = -1.1^\circ$ ($c=3.5$;

[*] Prof. Dr. H. Plieninger und Dipl.-Chem. H. P. Kraemer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld, 6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

CHCl_3). Bei der gleichen Reaktion unter Atmosphärendruck entsteht dagegen optisch inaktives (2) (85%). Um sicherzustellen, daß die optische Aktivität nicht von Resten des optisch aktiven Lösungsmittels herrührt, wurde das bei hohem Druck erhaltene (2) mehrfach aus verschiedenen Lösungsmitteln ($2 \times$ Ethanol, $2 \times$ Ligroin) umkristallisiert.

Um das Ausmaß der asymmetrischen Induktion bestimmen zu können, stellten wir beide Enantiomere der Verbindung (2) in optisch reiner Form aus racemischem 4-(α -Chlorbenzyl)anisol (4) her [eine Racematspaltung von (2) gelang nicht]. Verbindung (5) (siehe Formelschema) wurde durch



Säulenchromatographie in die Diastereomere (5a) und (5b) zerlegt, die mit Oxalychlorid und Diphenylcadmium die Enantiomere (2a) [$[\alpha]_{D}^{25} = +16.24$ ($c=1.52, \text{CHCl}_3$)] bzw. (2b) [$[\alpha]_{D}^{25} = -16.10$ ($c=0.43, \text{CHCl}_3$)] ergaben.

Die beim Hochdruckversuch in L-(–)-Weinsäureester gefundene asymmetrische Induktion entspricht einer optischen Ausbeute von $p=6.7\%$. In anderen chiralen Lösungsmitteln, z. B. Menthol oder Fenchon, entsteht ebenfalls stark optisch aktives (2), das aber noch auf Reinheit geprüft werden muß. Es liegt damit unseres Wissens die erste ausschließlich durch Druck bewirkte enantioselektive Synthese in einem chiralen Medium vor.

Eingegangen am 15. Januar 1976 [Z 386]

[1] F. D. Saeva, P. E. Sharpe u. G. R. Olin, J. Am. Chem. Soc. 97, 204 (1975); L. Verbit, T. R. Halbert u. R. B. Petterson, J. Org. Chem. 40, 1649 (1975); D. Seebach u. Hok An Oei, Angew. Chem. 87, 629 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975).

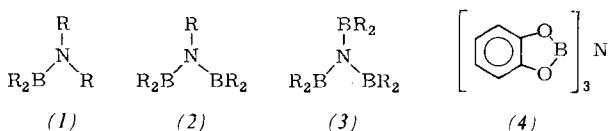
[2] W. J. Le Noble, Prog. Phys. Org. Chem. 5, 207 (1967).

Tris(3-methylborolan-1-yl)amin, ein elektronenarmes Triborylamin

Von Wolfgang Storch und Heinrich Nöth^[*]

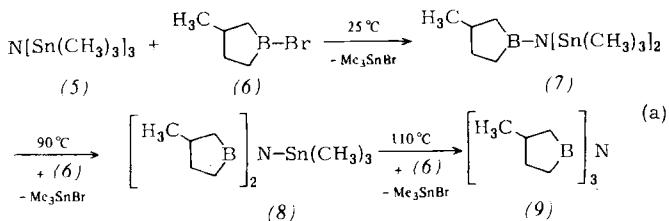
Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Alkylsubstituierte Borylamine (1) sind stabil, Diborylamine (2) zersetzen sich leicht unter Abspaltung von BR_3 ^[1], Tris(diorganylboryl)amine (3) waren bisher unbekannt^[2].



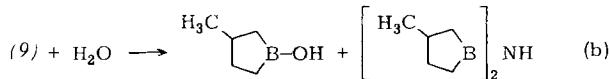
[*] Prof. Dr. H. Nöth und Dr. W. Storch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Das als existenzfähig vorausgesagte $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ mit D_{3h} -Symmetrie^[3a] konnte noch nicht nachgewiesen werden^[3b]. Die B_3N -Gerüsteinheit eines Triborylamins läßt sich jedoch aufbauen, wenn die Boratome zur π -Rückbindung fähige Substituenten aufweisen und durch Einbau in ein Ringsystem eine 1,3-nucleophile Umlagerung erschwert wird^[4a]; ein Beispiel ist die elektronenreiche Verbindung (4)^[4a]. Der zuletzt genannte Stabilisierungseffekt bewirkt bei den Bis(borolan-1-yl)aminen im Vergleich zu $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ eine Anhebung der Zersetzungsschwelle auf über 150°C ^[5]. Er ermöglichte uns nun auch die Synthese des elektronenarmen Triborylamins (9) vom Typ (3) nach Gleichung (a), wobei exaktes Einhalten von Stöchiometrie und Temperatur den schrittweisen Austausch der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen von (5) gegen die 3-Methylborolanyl-Gruppe zuläßt.



Die mit fortschreitender Sn—N-Spaltung notwendige höhere Temperatur und längere Reaktionsdauer ist ein Indiz für die in der Reihe (5)–(9) zu erwartende Basizitätsabnahme des Stickstoffs.

Die Produkte (7)–(9) wurden durch Elementaranalyse und NMR-, IR- sowie Massenspektren charakterisiert. (9) zerstellt sich langsam bei 180°C . Feuchtigkeitsspuren bewirken rasche Umsetzung nach Gl. (b). Auch (7) und (8) sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich.



Die NMR-Daten der 3-Methylborolan-1-ylamine (7), (8) und (9) [${}^1\text{B}$: $-59.2, -64.0$ bzw. -67.8 ppm ; ${}^{14}\text{N}$: 286, 228 bzw. 206 ppm]^[6] bestätigen die Koordinationszahl 3 für die B- und N-Atome. Die Borolanylgruppe entzieht trotz des elektropositiven Charakters des Bors dem N-Atom aufgrund von BN- π -Wechselwirkungen Elektronendichte, erkennbar an der Tieffeldverschiebung des ${}^{14}\text{N}$ -NMR-Signals des Stickstoffs sowie des ${}^1\text{H}$ -NMR-Signals der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe [$\delta^1\text{H}$: -0.16 (5), -0.26 (7) und -0.35 ppm (8)].

Als Folge der geringen π -Elektronendichte an den drei Boratomen und der Labilität ihrer B—N-Bindungen ist (9) ein kräftiges Borierungsagens!^[7]

Tris(3-methylborolan-1-yl)amin (9)

5 ml (6.0 g; 37 mmol) 1-Brom-3-methylborolan (6) in 15 ml Toluol tropften bei -20°C unter Röhren zur Lösung von 6.25 g (12.4 mmol) Tris(trimethylstannyl)amin (5) in 20 ml Toluol. Nach langsamem Aufstauen wurde 7 h unter Rückfluß erhitzt und sodann alles Flüchtige im Hochvakuum abgezogen. Fraktionierende Destillation des Rückstands (10 cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonne) ergab neben 8.4 g Me_3SnBr (93%; $K_p = 28\text{--}30^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) 2.6 g (9) (81%; $K_p = 73$ bis $74^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr). (9) ist eine wasserklare, viskose, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit.

Bei analogen Umsetzungen von (5) mit (6) in Toluol unter modifizierten Bedingungen [Molverhältnis 1:2 bzw. 1:1; Reaktion bei 90°C (4 h) bzw. Raumtemperatur (2 h)] ließen sich die Trimethylstannyl(3-methylborolan-1-yl)amine (8)