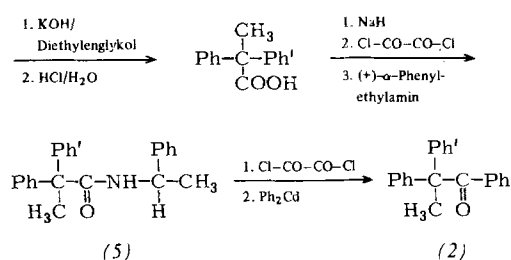
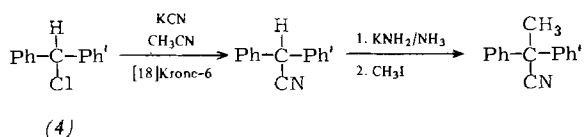


CHCl₃). Bei der gleichen Reaktion unter Atmosphärendruck entsteht dagegen optisch inaktives (2) (85%). Um sicherzustellen, daß die optische Aktivität nicht von Resten des optisch aktiven Lösungsmittels herrührt, wurde das bei hohem Druck erhaltene (2) mehrfach aus verschiedenen Lösungsmitteln (2 × Ethanol, 2 × 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



Ph = C₆H₅, Ph' = *p*-H₃CO-C₆H₄

Säulenchromatographie in die Diastereomere (5a) und (5b) zerlegt, die mit Oxalylchlorid und Diphenylcadmium die Enantiomere (2a) [[α]_D²⁵ = +16.24 (c=1.52, CHCl₃)] bzw. (2b) [[α]_D²⁵ = -16.10 (c=0.43, CHCl₃)] 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]

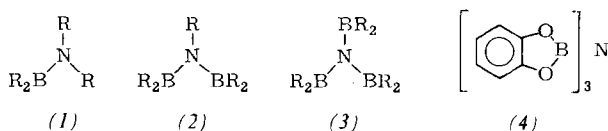
- [1] F. D. Saeva, P. E. Sharpe u. G. R. Olin, J. Am. Chem. Soc. 97, 204 (1975); L. Verbit, T. R. Halbert u. R. B. Petterson, J. Org. Chem. 40, 1649 (1975); D. Seebach u. H. O. Ovi, Angew. Chem. 87, 629 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975).
[2] W. J. Le Noble, Prog. Phys. Org. Chem. 5, 207 (1967).

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

Von Wolfgang Storch und Heinrich Nöth^[*]

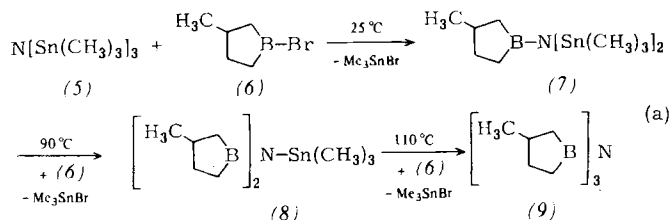
Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstag gewidmet

Alkylsubstituierte Borylamine (1) sind stabil, Diborylamine (2) zersetzen sich leicht unter Abspaltung von BR₃^[1], Tris(diorganylboryl)amine (3) waren bisher unbekannt^[2].



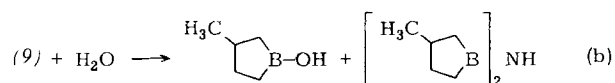
[*] Prof. Dr. H. Nöth und Dr. W. Storch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Das als existenzfähig vorausgesagte N(BF₂)₃ mit D_{3h}-Symmetrie^[3a] konnte noch nicht nachgewiesen werden^[3b]. Die B₃N-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^[4]; ein Beispiel ist die elektronenreiche Verbindung (4)^[4a]. Der zuletztgenannte Stabilisierungseffekt bewirkt bei den Bis(borolan-1-yl)aminen im Vergleich zu [(CH₃)₂B]₂NCH₃ 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 (CH₃)₃Sn-Gruppen von (5) gegen die 3-Methylborolan-yl-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) zersetzt 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) [δ¹¹B: -59.2, -64.0 bzw. -67.8 ppm; δ¹⁴N: 286, 228 bzw. 206 ppm]^[6] bestätigen die Koordinationszahl 3 für die B- und N-Atome. Die Borolan-ylgruppe entzieht trotz des elektropositiven Charakters des Bors dem N-Atom aufgrund von BN-π-Wechselwirkungen Elektronendichte, erkenntlich an der Tieffeldverschiebung des ¹⁴N-NMR-Signals des Stickstoffs sowie des ¹H-NMR-Signals der (CH₃)₃Sn-Gruppe [δ¹H: -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 Borierungsmittel^[7].

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

5 ml (6.0 g; 37 mmol) 1-Brom-3-methylborolan (6) in 15 ml Toluol tropfen bei -20°C unter Rühren zur Lösung von 6.25 g (12.4 mmol) Tris(trimethylstannyl)amin (5) in 20 ml Toluol. Nach langsamem Auftauen 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 Me₃SnBr (93%; K_p=28–30°C/10⁻² Torr) 2.6 g (9) (81%; K_p=73 bis 74°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)

(78%; $K_p=89-91^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) und (7) (75%; $K_p=117$ bis $119^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr) isolieren.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 391]

CAS-Registry-Nummern:

(5): 1068-70-8 / (6): 22086-42-6 / (7): 58485-83-9 /
(8): 58485-84-0 / (9): 58485-85-1.

[1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 22: Borverbindungen, Teil 4 (1975); H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 16, 357 (1969).

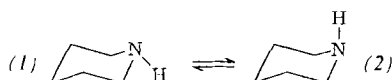
- [2] ^1H -NMR-Daten der Reaktionsprodukte von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ weisen unter anderem auf instabiles $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_3\text{N}$ hin; H. Vahrenkamp, Dissertation, Universität München 1967.
[3] a) A. D. Buckingham, Proc. Chem. Soc. London 1962, 351; b) R. G. Geanangel, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3697 (1970).
[4] a) M. F. Lappert u. G. Srivastava, Proc. Chem. Soc. London 1964, 120; b) H. Nöth u. W. Regnet, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 1 (1967); D. Nölle, H. Nöth u. W. Winterstein, ibid. 406, 235 (1974).
[5] R. Köster u. D. Iwasaki, Adv. Chem. Ser. 42, 148 (1964); H. Nöth u. W. Storch, Chem. Ber., im Druck.
[6] Werte bezogen auf die externen Standards $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und gesättigte wäßrige NaNO_3 -Lösung.
[7] H. Nöth u. W. Storch, noch unveröffentlicht.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

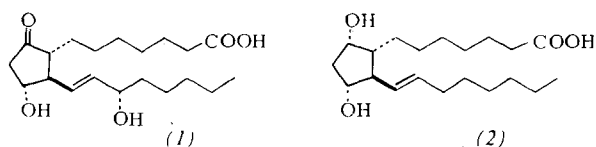
Mit der Konformation von Piperidin befassen sich I. D. Blackburne, A. R. Katritzky und Y. Takeuchi. Bei Piperidin war umstritten, ob die äquatoriale Form (1) oder die axiale Form (2) bevorzugt ist (Bootformen brauchen nicht berücksichtigt zu werden). Bei den analogen Verbindungen mit P, S^+ , Se^+



oder Te^+ statt N überwiegt die axiale Form. Nach neueren Erkenntnissen ist in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 und Cyclohexan das Gleichgewicht zugunsten der äquatorialen Form verschoben; $\Delta G^\circ = 0.4 \pm 0.2$ kcal/mol. In Lösungsmitteln, die Wasserstoffbrücken bilden, z. B. Methanol, ist die Lage weniger klar. – Außerdem wird kurz auf Piperidin-Derivate mit einem zusätzlichen Heteroatom im Ring eingegangen. [Conformation of Piperidine and of Derivatives with Additional Ring Heteroatoms. Acc. Chem. Res. 8, 300–306 (1975); 71 Zitate]

[Rd 826 –L]

Die Prostaglandine bezeichnet E. W. Horton in seinem Aufsatz als „Heilmittel von morgen“. Die zuerst aus Schafsdrüsen isolierten Verbindungen Prostaglandin E_1 (1) und $\text{F}_{1\alpha}$ (2) lassen sich chemisch in viele ähnliche Stoffe umwandeln, von denen die meisten inzwischen auch in der Natur entdeckt

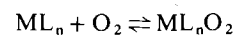


wurden. Sie wirken auf die glatte Muskulatur und wurden u. a. zur Einleitung der Geburt, zur Verhinderung der Magensaftsekretion und zur Entspannung der Atemmuskulatur verwendet. Die Prostaglandin-Biosynthese wird durch Aspirin und pharmakologisch verwandte Stoffe blockiert. Auf diesem Effekt scheint die Wirkung von Aspirin, Indomethacin, Buta-

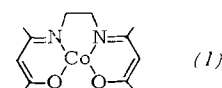
zolidin usw. zu beruhen. Derzeit wird insbesondere die Synthese von Prostaglandinen mit selektiver Wirkung angestrebt. [Prostaglandins – Tomorrow's Drugs. Chem. Soc. Rev. 4, 589–600 (1975); 44 Zitate]

[Rd 839 –F]

Mit biologisch interessanten synthetischen Sauerstoff-Überträgern befassen sich F. Basolo, B. M. Hoffman und J. A. Ibers. „Sauerstoff-Überträger“ sind Systeme, die 1:1-Komplexe mit dem O_2 -Molekül bilden und in denen weder das Metall (M) noch der Ligand (L) irreversibel oxidiert werden:



Ausgangspunkt der Untersuchungen waren Komplexe zwischen Cobalt(II) und Schiff-Basen, z. B. (1), die O_2 im Verhältnis 1:1 aufnehmen. Studien an O_2 -Co(Porphyrin)-Komplexen und die Gewinnung von Hämoglobin mit Co anstelle von Fe schlossen sich an. Mit diesen Komplexen läßt sich



z. B. die Rolle des Globins beim Sauerstofftransport untersuchen. [Synthetic Oxygen Carriers of Biological Interest. Acc. Chem. Res. 8, 384–392 (1975); 75 Zitate]

[Rd 835 –L]

Über Rydberg-Zustände berichtet R. S. Mulliken in einer Übersicht. Ein umfassendes Verständnis der Elektronenspektren und der Photochemie von Atomen und Molekülen setzt die Kenntnis der Spektren von Rydberg-Zuständen voraus. Rydberg-Zustände werden beim Vorgang der Ionisierung durchlaufen und sind auch für Reaktionen in der oberen Atmosphäre von Bedeutung. Bei Atomen und Molekülen mit hoher Ionisierungsenergie liegen die Rydberg-Spektren im Vakuum-UV; bei Spezies mit niedrigerer Ionisierungsenergie reichen sie ins nahe UV hinein. Speziell besprochen werden u. a. H_2^+ als Prototyp eines Moleküls sowie Rydberg-Zustände in zweiatomigen Molekülen wie N_2 und NO. [Rydberg States and Rydbergization. Acc. Chem. Res. 9, 7–12 (1976); 13 Zitate]

[Rd 844 –L]

Den Rohstoffen als Basis vor allem der chemischen Industrie ist ein ganzes Heft der Zeitschrift „Science“ gewidmet. Mehr als 30 Autoren äußern ihre Gedanken über die zukünftige Ver-