

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte, J [Hz]) der Ketone (2), (3), (4) und (21).

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
(2)	3.72 (7(9)-H), 3.69 (2(4)-H), 3.61 (1(5)-H); $[J_{1,2} + J_{1,4}] \approx 1$, $J_{1,9} = 4.5$	194.9, 55.1, 54.1, 50.5
(3)	3.73 (7(9)-H), 3.53 (2(4)-H), 3.67 (1(5)-H); $[J_{1,2} + J_{1,4}] \approx 1$, $J_{1,9} = 4.5$	200.5, 58.0, 54.6, 52.8
(4)	3.75, 3.69, 3.56, 3.52, 3.48, 3.42; $J = 1.5$, 1.7, 2.4, 3.5, 4.8, 4.8	199.6, 58.4, 55.9, 53.7, 52.9, 52.8, 52.2
(21)	4.59 (6-H), 4.27 (1-H), 3.96 (7-H), 3.63 (9-H), 3.62 (4-H), 3.17 (2-H); $J_{1,2} = 1$, $J_{2,4} = 4.0$, $J_{4,6} = 1.5$, $J_{7,9} = 3.0$, $J_{1,9} = J_{6,7} = 0$	200.6, 79.9, 70.7, 54.1, 52.6, 52.0, 51.5

Eingegangen am 28. November 1979 [Z 408]

[1] H. Prinzbach, Ch. Rücker, H. Fritz, Angew. Chem. 91, 646 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 611 (1979).

[2] H. Prinzbach, W. Seppelt, H. Fritz, Angew. Chem. 89, 174 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 198 (1977). Das für (5) [dort (3)] formulierte Gleichgewicht mit seinem *trans*-Isomer erwies sich als Irrtum, womit die ausschließliche Bildung von *cis*-Derivaten erklärlich wird. Dieses *trans*-Isomer von (5) wurde inzwischen auf unabhängigem Weg hergestellt; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.01$ (6(7)-H), 3.74 (1(3)-H), 3.57 (5(8)-H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 200.0$ (C-2), 128.9 (C-6(7)), 59.3 (C-1(3)), 50.5 (C-5(8)); W. Seppelt, Dissertation, Universität Freiburg 1980.

[3] H. Prinzbach, Ch. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976).

[4] R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritzsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler, H. Prinzbach, Chem. Ber. 112, 3347 (1979), zit. Lit.

[5] S. J. Angyal, P. T. Gilham, J. Chem. Soc. 1957, 3691.

[6] Der Umweg über (26) lohnt sich für die Herstellung von (2), da die Oxidation mit 80% Ausbeute gelingt.

[7] Die neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren; die für die Ketone (2)–(4) und (21) in Tabelle 1 aufgeführten NMR-Daten belegen für (2)/(3) auch die Schwierigkeit der spektroskopischen Unterscheidung.

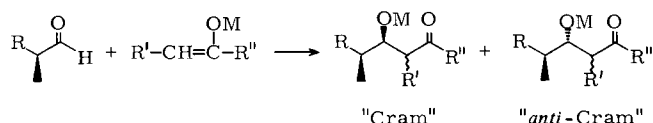
Erhöhung der 1,2-asymmetrischen Induktion bei C—C-Verknüpfungen durch Verwendung chiraler 2-Butenylboronsäureester^[**]

Von Reinhard W. Hoffmann und Hans-Joachim Zeiß^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

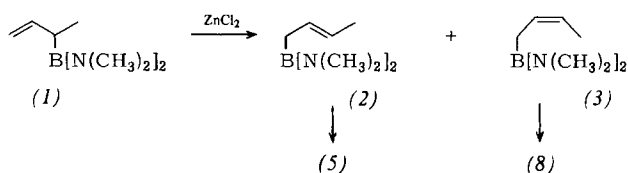
Dem Aufbau von β -Methylalkanolen durch aldolartige C—C-Verknüpfung kommt bei der Synthese von Makroli-

den und verwandten Strukturen zentrale Bedeutung zu^[1]. Dabei stellt sich das mit der Cram-Regel^[2] verbundene Problem der 1,2-asymmetrischen Induktion:



Die bisher erzielten Diastereoselektivitäten lagen mit wenigen Ausnahmen im Bereich von 0.8–4:1^[3]. Eine Verbesserung sollte dadurch möglich sein, daß man den normalerweise verwendeten optisch aktiven Aldehyd nicht mit einem achiralen, sondern mit einem chiralen Reagens umsetzt^[4]. Wir untersuchten deswegen den Einfluß einer derartigen Modifizierung^[5] auf die Reaktion von 2-Methylbutyraldehyd (4) mit 2-Butenylboronsäureestern^[6].

1-Methylallylboronsäure-bis(dimethylamid) (1) wurde durch 80 h Erhitzen mit 10 Gew.-% ZnCl_2 auf 150°C zu einem 7:3-Gemisch der 2-Butenylboronsäure-bis(dimethylamide) (2) ($K_p = 98.3^\circ\text{C}/100$ Torr) und (3) ($K_p = 101^\circ\text{C}/100$ Torr) isomerisiert^[7]. Nach Trennung an einer 1m-Drehbandkolonne wurden (2) und (3) mit (+)-2-*exo*,3-*exo*-Dihydroxy-3-*endo*-phenyl-bornan^[5] quantitativ in die chiralen



Reagentien (–)-(5) und (–)-(8) umgewandelt. Bei der Reaktion von racemischem 2-Methylbutyraldehyd (4) mit dem (*E*)-Butenylboronsäureester (5) entstanden (wie in ^[5]) in 95% Ausbeute die beiden isomeren 3,5-Dimethyl-1-hepten-4-ole (6) und (7), deren Verhältnis durch Gaschromatographie bestimmt wurde. Beide Isomere müßten bezüglich C-3/C-4 *threo*-konfiguriert sein^[6]. Die Zuordnung der relativen Konfiguration von C-4/C-5 gelang nach Hydrieren der Doppelbindung anhand der ^{13}C -NMR-Spektren, da das Hydrierungsprodukt von (7) eine Symmetrieebene aufweist. Die aus (4) und (8) entstehenden *erythro*-Produkte (9) und (10) wurden entsprechend bestimmt und zugeordnet.

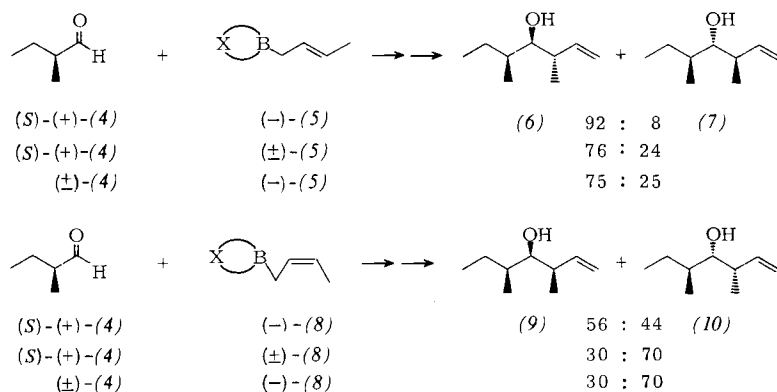
Bei der Umsetzung von racemischem (5) mit dem (*S*)-(+)-Aldehyd (4)^[8] entstanden die isomeren Alkohole im Verhältnis 3:1, wobei das „Cram“-Produkt (6) überwog. Bei Verwendung von chiralem (5) stieg die Diastereoselektivität auf ca. 11:1, weil hier die Tendenz zur bevorzugten Bildung des Cram-Produktes und die Tendenz des Reagens zur Bildung eines an C-4 (*R*)-konfigurierten Alkohols^[5] kooperieren. Dieser Befund demonstriert die Verstärkung der Diastereoselektivität, die durch ein chirales Reagens bewirkt werden kann. Aus dem Diastereomerenverhältnis 3:1 der Umsetzung des racemischen Aldehyds mit dem chiralen Reagens (5) kann man folgern, daß der (*R*)-(–)-Aldehyd die Enantiomere von (6) und (7) im Verhältnis 1.4:1 ergibt, weil nunmehr Cram-Präferenz und chirale Steuerung des Reagens einander entgegenwirken.

Bei der Reaktion des racemischen (*Z*)-2-Butenylboronsäureesters (8) mit dem (*S*)-(+)-Aldehyd (4) überwog das *anti*-Cram-Produkt (10) mit 2.3:1. Durch das chirale Reagens (8) ließ sich der Anteil an (9) zwar erhöhen, eine Überkompensation der *anti*-Cram-Präferenz gelang jedoch nicht. Umge-

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. H.-J. Zeiß

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

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



kehrt sollten sich bei der Umsetzung von (R)-(-)-2-Methylbutyraldehyd mit (8) *anti*-Cram-Präferenz und chirale Steuerung wieder verstärken. In der Tat läßt sich aus den Daten der Umsetzung von racemischem (4) mit chiralem (8) eine entsprechende Selektivität von 20:1 ableiten! Insgesamt erkennt man, daß die Selektivität durch das chirale Reagens bisher nur zugunsten eines von zwei möglichen Diastereomeren ausreichend erhöht werden konnte.

Weiterhin ist die *anti*-Cram-Präferenz bei der Umsetzung von (8) mit (4) bemerkenswert: Eine derartige *anti*-Cram-Präferenz wurde bisher nur bei der Addition von (Z)-Enolborinaten beobachtet^[3d], nicht jedoch bei der von Lithium-(Z)-enolaten^[3a]. Möglicherweise rührt dies von den bei Bor-Reagentien kompakteren cyclischen Übergangszuständen^[10] her; Molekülmodelle zeigen, daß für (8) der *anti*-Cram-, für (5) der Cram-Übergangszustand weniger gehindert ist.

Eingegangen am 13. Dezember 1979 [Z 410]

- [1] C. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, *Angew. Chem.* 89, 602 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 585 (1977).
- [2] Siehe z. B.: N. Trong-Anh, O. Eisenstein, *Nouveau J. Chim.* 1, 61 (1977), dort weitere Lit.
- [3] a) C. T. Buse, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8109 (1977); b) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, *ibid.* 101, 259 (1979), dort Fußnote 15; c) A. I. Meyers, D. M. Roland, D. L. Comins, R. Henning, M. P. Fleming, K. Shimizu, *ibid.* 101, 4732 (1979); d) M. Hirama, D. S. Garvey, L. D.-L. Lu, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3937.
- [4] Das Prinzip der doppelten Stereodifferenzierung (Y. Izumi, A. Tai: *Stereodifferentiating Reactions*, Academic Press, New York 1977, S. 247) wurde kürzlich auf ein ähnliches Problem angewendet: C. H. Heathcock, C. T. White, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7076 (1979).
- [5] T. Herold, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 90, 822 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 768 (1978); R. W. Hoffmann, W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4653.
- [6] R. W. Hoffmann, H. J. Zeiß, *Angew. Chem.* 91, 329 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 306 (1979).
- [7] K. G. Hancock, J. D. Kramer, *J. Organomet. Chem.* 64, C29 (1974).
- [8] Der nach [9a] aus enantiomerenreinem (Mosher-Bestimmung [9b]) (S)-(-)-2-Methyl-1-butanol ($[\alpha]_D^{25} = -5.76^\circ$ (unverdünnt)) dargestellte Aldehyd zeigte einen Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +32.5^\circ$ (unverdünnt) (34.5° [9a]). Reduktion mit BH_3/THF [9c] ergab wiederum enantiomerenreinen Alkohol.
- [9] a) W. Kirmse, H. Arold, *Chem. Ber.* 104, 1800 (1971); b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 512 (1973); c) D. Enders, H. Eichenaer, *Chem. Ber.* 112, 2933 (1979).
- [10] D. A. Evans, E. Vogel, J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6120 (1979).

Perfluor- und Perchlordisulfen^[**]

Von Rolf Seelinger und Wolfgang Sundermeyer^[*]

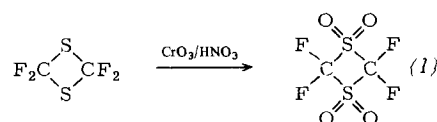
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Während das zuerst durch Dehydrohalogenierung von Mesylchlorid mit Trimethylamin synthetisierte 1,3-Dithie-

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. R. Seelinger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

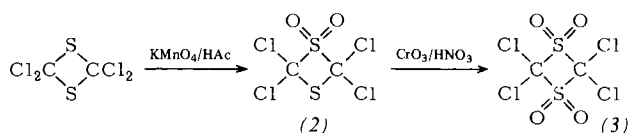
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

tan-1,1,3,3-tetraoxid („Disulfen“) schon länger bekannt ist^[1], war es bisher nicht gelungen, die entsprechende Perfluorverbindung (1) als kleinstes perfluoriertes cyclisches Disulfon zu erhalten^[2]. Nach erfolglosen Versuchen zur Elektrofluorierung von Disulfen^[3] konnten wir nun 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (1) durch Umsetzung von Tetrafluor-1,3-dithietan mit überschüssigem Chromtrioxid in siedender rauchender Salpetersäure herstellen.



Das durch Sublimation isolierbare weiße kristalline Oxidationsprodukt (Fp = 134 °C, Subl.) hat einen eigenartig moderigen Geruch. Die ungewöhnlich hohe Symmetrie des Moleküls (1) (planarer Ring, F- und O-Atome jeweils in einer Ebene senkrecht zueinander und zur Ringebene) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt^[4] und erklärt den hohen Dampfdruck. Elementaranalyse, Massenspektrum ($m/e = 228$, M^+ , 5%), ¹⁹F-NMR- (Singulett bei $\delta = 95.9$ rel. CFCl_3 int.) und IR-Daten (1401 vs, 1255 vs, 1201 vs, 1174 vs, 853 vs, 718 s, 522 vs, 510 m und 482 cm^{-1} s) bestätigen die Konstitution der hydrolyseempfindlichen Verbindung, die sich in Tetrachlormethan, Eisessig und Acetonitril löst. Als Nebenprodukt der Synthese von (1) erhielten wir auch das 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid^[2].

Die analoge Umsetzung von Tetrachlor-1,3-dithietan (dimeres Thiophosgen) gelingt auf diese Weise wegen rascher Hydrolyse nicht, doch ergab die Reaktion mit Kaliumpermanganat in Eisessig das aus Petrolether umkristallisierbare (Fp = 89.5 °C) weiße, ebenfalls leicht zu sublimierende 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (2) mit 60% Ausbeute.



Aus dem 1,1-Dioxid (2) [Röntgen-Strukturanalyse^[4]; IR: 1372 vs (Sulfongruppe), 1180 vs, 873 m, 820 vs, 696 vs, 558 vs, 535 vs, 398 m und 355 cm^{-1} m] wird oberhalb 120 °C Tetrachlorethylen abgespalten. Bei längerem Aufbewahren läßt sich die Bildung eines geringen Anteils des isomeren 1,3-Dioxids nachweisen (Massenspektrum; IR-Bande bei 1255 cm^{-1}), welches wir jedoch noch nicht rein isolieren konnten. Das nicht halogenierte 1,3-Dithietan-1,3-dioxid ist bekannt^[5].

(2) ist in rauchender Salpetersäure löslich und reagiert darin mit CrO_3 zum 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-