

- [2] N. J. Cooper, M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1557; M. Berry, K. Elmitt, M. L. H. Green, ibid. 1979, 1950.
[3] H. Werner, R. Werner, J. Organomet. Chem. 194, C7 (1980).
[4] H. Werner, R. Werner, Angew. Chem. 90, 721 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 683 (1978).
[5] G. Huttner, S. Lange, E. O. Fischer, Angew. Chem. 83, 579 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 556 (1971).
[6] J. Chatt, J. M. Davidson, J. Chem. Soc. 1965, 843.

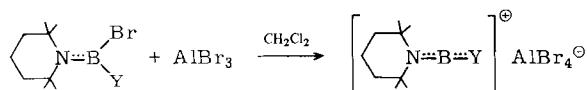
Bor-Kationen mit zweifach koordiniertem B-Atom

Von Heinrich Nöth und Rudolf Staudigl^[1]

Kationen von Bor mit der Koordinationszahl 4 entstehen bei der Aminolyse geeigneter Borhalogenide oder Mercaptoborane, bei der nucleophilen Halogenid-Verdrängung aus Amin-Borhalogenid-Addukten mit Basen sowie beim elektrophilen Hydrid-Austausch in Amin-Boranen mit Halogen in Gegenwart von Basen^[1]; ihre Salze haben die allgemeine Zusammensetzung $[R_2BLL']X$, $[RXBLL']X$, $[RBL_3]X_2$ und $[BL_4]X_3$ ($R = H$, Hal; L, L' = NH_3 , NH_2R , NR_3 , Pyridin; X = Hal). Verbindungen mit dreifach koordinierten Kationen $[X_2BL]Y$ sind hingegen bisher kaum charakterisiert^[2], zweifach koordinierte Kationen $[BX]^{\oplus}$ noch unbekannt^[3]. Formal enthalten die letztgenannten Spezies ein B-Atom mit einem Elektronenquartett; es sollte also sehr elektrophil sein und könnte einem „Superelektrophil“ entsprechen.

Bekannt ist, daß sich der Elektronenmangel in Borverbindungen über π -Rückbindungen erheblich ausgleichen läßt. Unter Ausnutzung dieses Prinzips gelang uns nun die Synthese von Salzen, deren Kationen Bor mit der Koordinationszahl 2 enthalten^[4].

Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumbromid auf eine Reihe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoborborbromiden in Dichlormethan führt zur spezifischen Abspaltung von Bromid, das als Tetrabromoaluminat abgefangen wird. Durch die Bildung dieses wenig nucleophilen Anions und wegen der sterischen sowie elektronischen Abschirmung des B-Atoms durch den sperrigen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Rest (tmp) werden zweifach koordinierte Bor-Kationen erzeugt.



$Y =$	$N(CH_3)_2$	$N(C_2H_5)_2$	C_6H_5	CH_3
Salz	(1)	(2)	(3)	(4)
$\delta(^{11}B)$	36.7	37.6	56.0	59.6
$\delta(^{27}Al)$	80.7	80.7	81	80.7
$\Delta\nu_{1/2}(^{27}Al)$	20	20	80	48
Fp [°C]	114	90–95	Zers.	Zers.

^{27}Al -NMR-Spektren bestätigen die alleinige Bildung des Anions $AlBr_4^{\ominus}$, das sich im Vergleich mit Al_2Br_6 nur durch ein wesentlich schärferes Signal auszeichnet; die bei (1) und (2) beobachtete Linienbreite $\Delta\nu_{1/2} \approx 20$ Hz entspricht einem ungestörten tetraedrischen $AlBr_4^{\ominus}$. Die ^{11}B -NMR-Signale von (1)–(4) sind gegenüber denen der Ausgangsverbindungen tmpB(Br)Y um 6–18 ppm zu tiefem Feld verschoben; ihre etwa um den Faktor 5 größere Linienbreite ist mit einer *linearen* Heteroallen-Struktur (für (1)–

(3)) in Einklang. Hierfür spricht auch die Isotopen-aufgespaltene IR-Bande bei $1850\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, die wir für (1) und (2) einer antisymmetrischen BN_2 -Streckschwingung zuordnen.

Die Heteroallen-Struktur von (1) wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Eine Projektion auf die a/c -Ebene der monoklin kristallisierenden Verbindung (Abb. 1) zeigt ein lineares NBN -Gerüst ($\not\propto NBN$ $176(3)^{\circ}$) und orthogonale Stellung der C_2N -Ebenen (88°) zueinander. Mit $130(4)$ pm scheint einer der beiden BN-Abstände von allen bisher bekannten der kürzeste zu sein^[5].

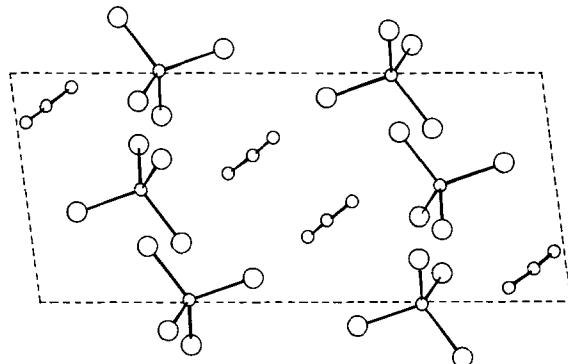


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von (1), Projektion auf die a/c -Ebene, ohne C-Gerüstatome der Tetramethylpiperidino- und Dimethylamino-Liganden am Bor-Kation. Der kürzeste Br...B-Abstand beträgt 412 pm. Somit besteht keine Wechselwirkung zwischen B- und Br-Atomen.

Im Salz (4) kommt dem B-Atom des Kations formal höchstens ein Elektronensextett zu. Verglichen mit (1) und (2) ist diese Verbindung thermisch weniger stabil. Die Kristalle zersetzen sich rasch bei Raumtemperatur; in CH_2Cl_2 ist die Zersetzung bei Raumtemperatur langsam genug, um einwandfreie NMR-Spektren registrieren zu können. Wenig Raum beanspruchende Nucleophile wie Br^{\ominus} (aus $[(C_4H_9)_4N]Br$) reagieren mit den neuen Bor-Kationen, z. B. von (1), zum Edukt^[6].

Die Stabilisierung dieser Kationen des Bors durch sterische und elektronische Faktoren ist offensichtlich effektiver als beim monomeren Iminoboran $C_6F_5—B\equiv N—C_4H_9$ mit ebenfalls zweifach koordiniertem B-Atom^[7], das im Gegensatz zu (1)–(4) dimerisiert.

Arbeitsvorschrift

Diethylamino(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)bor(1+)–tetrabromoaluminat (3): Zu 2.24 g tmp(Et_2N) BBR in 12 mL CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren bei $-20^{\circ}C$ portionsweise 1.92 g $AlBr_3$. Die klare Lösung wird zunächst auf Raumtemperatur erwärmt. Langsames Abkühlen auf $-78^{\circ}C$ liefert kristallines (3), rasches Abkühlen hingegen nicht ganz reines (3) als farbloses Öl. Ausbeute 3.7 g (90%), Fp = 90–95 °C, rasche Zersetzung bei $130^{\circ}C$. Die Äquivalentleitfähigkeit einer 1.415 M Lösung in CH_2Cl_2 bei $20^{\circ}C$ wurde zu $31.1\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2$ bestimmt. (3) ist nur wenig hydrolyseempfindlich^[8].

Eingegangen am 7. August 1980,
in geänderter Fassung am 18. Mai 1981 [Z 855]

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 37, Borverbindungen, Teil 10 (1976); zit. Lit.
[2] A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, Tetrahedron Lett. 1965, 3925; H. Nöth, P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 297 (1963).
[3] J. M. Davidson, C. M. French, J. Chem. Soc. 1958, 114; D. Armstrong, P. J. Perkins, ibid. A 1966, 1026.
[4] J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry werden über die Charakterisierung von Bis(diisopropylamino)bor-tetrachloroaluminat berichten: R. W. Parry, persönliche Mitteilung, Mai 1981.

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. R. Staudigl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

- [5] Raumgruppe $P2_1/n$, $a=767.8(4)$, $b=1456(1)$, $c=1791(1)$ pm, $\beta=97.25(4)^\circ$, $Z=4$. Verfeinerung bis $R_1=0.104$. Die nicht sonderlich gute Strukturbestimmung wird zum Teil durch die bisher nur geringe Qualität der Einkristalle beeinträchtigt. Daher ist eine Diskussion der Bindungslängen nicht ratsam. Über Konstitution und Geometrie lässt die Kristallstrukturanalyse aber eindeutige Aussagen zu. Sie bestätigt insbesondere die aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Befunde. Ortskoordinaten und Parameter der Temperaturfaktoren sind beim Cambridge Crystallography Data Center abrufbar.
- [6] Die vollständige Beschreibung unserer Ergebnisse soll in Inorg. Chem. zusammen mit den Resultaten von Parry et al. [4] erscheinen.
- [7] P. J. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, Chem. Ber. 112, 3811 (1979).
- [8] Alle Verbindungen (1)–(4) wurden durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{27}Al) charakterisiert.

Synthese von enantiomerenreinen (*R*)- und (*S*)- α -Hydroxyketonen und vicinalen Diolen; asymmetrische nucleophile Carbamoylierung^[**]

Von Dieter Enders und Hermann Lotter^[†]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von maskierten nucleophilen Acylierungsmitteln gehört in der organischen Synthese zum Repertoire^[1]. Auch Reagentien zur direkten nucleophilen Acylierung gewinnen zunehmend an Bedeutung^[2]. Während enzymatische Varianten der Cyanhydrin-Synthese und die Acyloinaddition zum Teil bereits erfolgreich genutzt wurden^[3], stehen allgemein anwendbare Methoden zur *asymmetrischen CC-Verknüpfung* mit chiralen Carbonyl-d¹-Reagentien^[4] noch nicht zur Verfügung^[5].

Gibt man Lithium-tetramethylpiperid (Li-TMP) bei -100°C zu einem Gemisch aus Keton (1) und chiralem Formamid (2) in Tetrahydrofuran (THF), Ether und *n*-Pentan = 4 : 4 : 1, so erhält man unter asymmetrischer nucleophiler Carbamoylierung in guten Ausbeuten die α -Hydroxycarbonylamide (3). Die intermediär gebildeten chiralen Carbamyllithium-Verbindungen des Typs (4), $\text{R}=\text{CH}_3$, sind hochreaktiv und die Diastereomerenüberschüsse in den Hydroxyamiden (3) nur gering ($de=5\text{--}20\%$)^[6]. Die Hydroxyamide lassen sich jedoch problemlos durch einfache Säulenchromatographie oder schneller durch präparative Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) in die reinen Diastereomere (*SS*)-(3) und

(*SR*)-(3) trennen. Dies ermöglicht durch anschließende Umsetzung mit Methylolithium die Herstellung der enantiomerenreinen α -Hydroxyketone (5) und der vicinalen Diole (6), und zwar jeweils beider Enantiomere (siehe Tabelle 1).

Die Methylolithium-Spaltung der Amide (3) gelingt in allen Fällen vollständig; je nach Reaktionsbedingungen kann viel Hydroxyketon (5) oder viel Diol (6) erhalten werden^[7]. (5) und (6) werden durch Säulenchromatographie getrennt.

Da die Diole (6) kristallin sind, können auch bei Verzicht auf eine Diastereomeren-Trennung bereits nach zweimaliger Umkristallisation (*n*-Pantan) ee-Werte von > 90% erreicht werden.

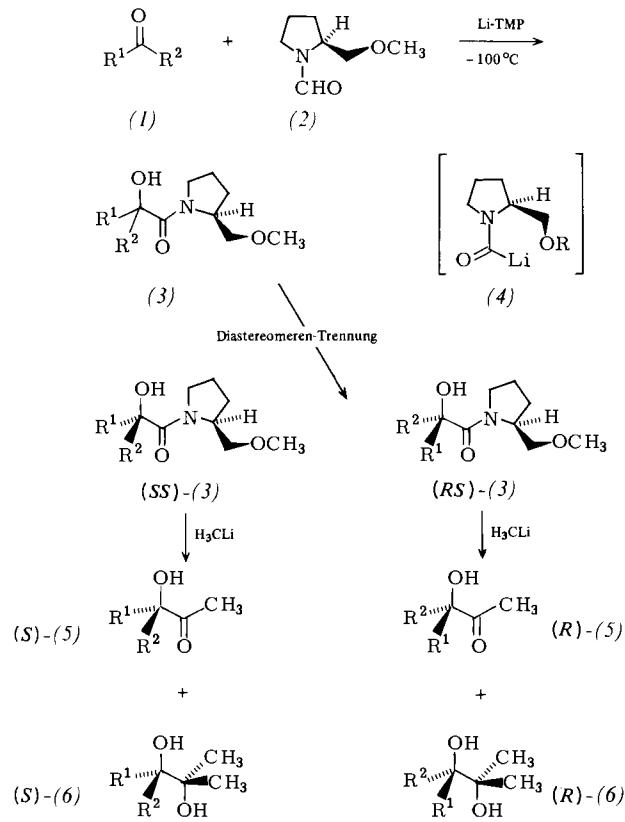


Tabelle 1. Durch Kombination asymmetrische CC-Verknüpfung/chromatographische Diastereomeren-Trennung hergestellte Hydroxyamide (3) sowie enantiomerenreine [a] α -Hydroxyketone (5) und vicinale Diole (6).

R^1	R^2	(3) Ausb. [%] [b]	(RS)-/(SS)-(3)		Kp [°C] [c]	(R)-/(S)-(5)		Fp [°C] [c]	(R)-/(S)-(6)	
			Fp [°C] Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$] [c]	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c, C_6H_6)		$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c, EtOH)	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c, EtOH)		$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c, EtOH)	
(a)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	80 (90)	90–91 113/0.1	— 47.8 (1.8) + 22.5 (1.5)	81–82/15 89/25	— 49.9 (1.8) + 51.0 (1.7)	48.5–49.5 48.0–48.5	— 13.3 (2.5) + 13.1 (1.8)	
(b) [d]	C ₆ H ₅	CH ₃	71 (84)	108.5–109 82–83	— 103.2 (2.2) — 15.5 (2.3)	99–102/5 103–105/5	+ 152.1 (2.0) — 150.6 (2.1)	60.5–61.5 60.0–61.0	+ 19.8 (2.8) + 19.6 (1.7) [e]	
(c)	C ₆ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	77 (80)	84.5–85 80.5–81	— 82.5 (2.3) — 30.1 (2.3)	94–95/2 96–98/2	+ 298.7 (1.8) [f] + 302.2 (1.9) [f]	75.0–76.0 75.0–75.5	+ 44.8 (2.4) + 44.7 (2.4)	

[a] NMR-spektroskopisch mit dem chiralen Verschiebungssreagens Tris[3-(heptafluor-1-hydroxybutyriden)-(+)-campheroatoeuropium(III) überprüft ($ee \geq 97\%$). [b] In Klammern Rohausbeute. [c] Oftentemperatur bei Kugelrohrdestillation. [d] Durch Röntgen-Strukturanalyse des Hydroxyamids und Vergleich mit Literaturangaben [e] gelingt die Zuordnung der absoluten Konfiguration [obere Zeile: (RS)-(3), (R)-(5) und (R)-(6); untere Zeile: (SS)-(3), (S)-(5) und (S)-(6)]. [e] D. J. Cram, L. K. Gaston, H. Jäger, J. Am. Chem. Soc. 83, 2183 (1961): $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +20.34$ ($c=3.2$, EtOH), (S)-Konfiguration. [f] In Benzol; (5c) zeigt in Ethanol Mutarotation.

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. H. Lotter
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit (Teil der geplanten Dissertation von H. L.) wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa, Hanau, unterstützt. Teilweise 1980 vorgetragen (u. a. Chemiedozententagung, Erlangen, ACS-Meeting, Las Vegas, und Arbeitsgruppe Organische Chemie, Bad Nauheim).

Die Hydrolyse der Amide (3) zu den Säuren gelingt allerdings nur unter recht drastischen Bedingungen (Kochen mit konz. HCl); z. B. wurde so 2-Hydroxy-2-methyl-3-phenylpropionsäure in 67% Ausbeute aus (3), $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$, erhalten.

Die hier beschriebene Variante – CC-Verknüpfung, gefolgt von chromatographischer Diastereomeren-Trennung