

Abb. 2. Erwartete qualitative Geometrieänderungen (Newman-Projektionen) bei der orbitalsymmetrieverbotenen Dimerisierung von Ethylen (elektronischer Grundzustand, D_{2h} -Gesamtsymmetrie).

Eduktgeometrie im Anfangsstadium der symmetrieverbotenen Cyclobutanbildung aus zwei Ethylenmolekülen.

Die in den Kraftfeldrechnungen ermittelte Spannung von **1** ist wegen der unterschätzten Abstoßung zwischen den Doppelbindungen zu niedrig; dies läßt sich auch an der berechneten Hydrierwärme ($-27.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[1], Schwingungskorrekturen eingeschlossen; Hydrierung einer Doppelbindung) erkennen, die um gut 6 kcal mol^{-1} geringer ist als der gemessene Wert ($-34.15 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6a]). Ein weiteres Indiz für die beträchtliche destabilisierende Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen ist der PE-spektroskopische Befund, daß **1** um 0.52 eV leichter ionisierbar ist als das Monoolefin Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en^[6b]. Auch für das Dibenzoderivat von **1** wurden mit Kraftfeldverfahren aus ähnlichen Gründen kleinere Abstände zwischen den Benzolringen errechnet^[1] als kristallstrukturanalytisch bestimmt^[6c].

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 13. Oktober 1983 [Z 509]

- [1] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [2] Monokline Kristalle (Aceton); $F_p = 157^\circ\text{C}$; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 9.985(2)$, $b = 12.394(2)$, $c = 13.618(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.49(2)^\circ$; Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer; Strukturlösung mit direkten Methoden; Verfeinerung unter Verwendung von 2406 Reflexen mit $|F_o| > 0$; $R = 0.069$, $R_w = 0.065$ (0.052 bzw. 0.058 bei Berücksichtigung der 1905 Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$); alle kristallographischen Rechnungen mit dem Programm SHELX76. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50606, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781.
- [4] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
- [5] Siehe: N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2436.
- [6] a) R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 790. b) H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283. c) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *ibid.* **90** (1978) 297 bzw. **17** (1978) 271.

1,3-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)triazen**

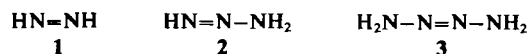
Von Nils Wiberg*, Gerd Fischer und Petros Karampatses

Während Silylderivate von Diazen **1**^[1] und 2-Tetrazen **3**^[2] wohlbekannt sind, blieben unsere Versuche zur Synthese von Silylderivaten des Triazens **2**, eines bisher nicht

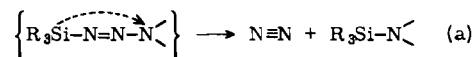
* Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. G. Fischer, P. Karampatses
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 56. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. – 55. Mitteilung: N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1005.

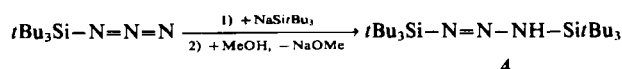
isolierten Stickstoffwasserstoffs der Reihe N_nH_n („Polyazene“), lange erfolglos^[3].



Statt eines Silyltriazens wurden jeweils nur dessen Thermolyseprodukte, Distickstoff und Silylamine, gefunden^[4].



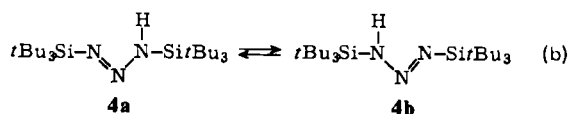
Wir konnten nunmehr durch Umsetzung von Tri-*tert*-butylsilylazid in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur zunächst mit Tri-*tert*-butylsilylnatrium^[5] und dann mit Methanol erstmals ein bis 150°C stabiles silyliertes Triazen – 1,3-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)triazen **4** – herstellen.



Offenbar ist die Triazenzerersetzung im Falle von **4** wegen der außergewöhnlichen Sperrigkeit der beiden Silylsubstituenten gehemmt.

Die neue Verbindung **4** läßt sich als blaßgelbe Kristalle ($F_p = 139-140^\circ\text{C}$, Subl. $110^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$) isolieren. Sie wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum (Molekülion: m/z 441) und ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, C_6D_6 ; $\delta = 1.15, 1.28$ (Si $t\text{Bu}_3$), 8.49 (NH); Flächenverhältnis 27:27:1) identifiziert. Das UV-Spektrum zeigt eine auch im Falle anderer Triazene beobachtete, intensive $\pi_n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (Hexan) = 38600 cm^{-1} ($\epsilon = 15900$); zusätzlich erscheint aber eine längerwellige, schwache Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (Hexan) = 26050 cm^{-1} ($\epsilon = 60$), die auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen ist und für einen vergleichsweise hohen Energiegehalt des n -Niveaus in **4** spricht – in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[1], wonach das obere n -Niveau einer Azogruppe beim Ersatz von an diese Gruppe gebundenen Alkyl- durch Silylsubstituenten energetisch beachtlich angehoben wird.

Aus der Koaleszenz der Protonenresonanzsignale der beiden $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen von **4** bei 55°C (THF) folgt, daß das N -gebundene Wasserstoffatom im Sinne von (b) wandert



und daß die freie Aktivierungsenthalpie dieser 1,3-Verschiebung 78 kJ bei 55°C beträgt, entsprechend einer mittleren Lebensdauer der Tautomere von ca. $1/8 \text{ s}$. Oberhalb 150°C zersetzt sich **4** unter N_2 -Eliminierung gemäß (a) zu Bis(tri-*tert*-butylsilyl)amin.

Eingegangen am 18. August,
in veränderter Fassung am 6. Oktober 1983 [Z 519]

CAS-Registry-Nummern:

4: 88211-13-6 / $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$: 69322-38-9.

- [1] N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83** (1971) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 374.
- [2] N. Wiberg, S. K. Vasisht, H. Bayer, R. Meyers, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2718; **113** (1980) 2916.
- [3] Vgl. H. J. Pracht, Dissertation, Universität München 1971, S. 71–80; N. Wiberg, W.-C. Joo, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 333, 341, 349.
- [4] Silylierte Methyl- oder Phenyltriazene des Typs $\text{MeN}=\text{N}-\text{NMe}(\text{SiR}_3)$ bzw. $\text{PhN}=\text{N}-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ konnten jedoch gewonnen werden: N. Wiberg,

H. J. Pracht, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1377, 1388, 1392, 1399; *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) 289.

[5] Das bisher unbekannte Reagens NaSiR₃ erhielten wir aus tBu₃SiBr und Na-Draht in siedendem THF. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine farblose Substanz zurück, die nach ¹H-NMR-Befund zwei Moleküle THF pro Natriumatom enthält (vermutlicher Aufbau [Na(THF)₄]⁺[Na(SiR₃)₂]⁻).

Herstellung enantiomerenreiner chiraler Alkohole durch asymmetrische Alkylierung von Glykolaten**

Von Günter Helmchen* und Reiner Wierczowski

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Propionate **1c** und **2c** der aus (+)-Campher leicht zugänglichen^[1c] chiralen Reagentien **1a** und **2a** lassen sich über Lithiumenolate mit sehr hoher Diastereoselektivität alkylieren^[1]. Wir fanden nun, daß dies auch für *O*-geschützte Glykolate wie **1b** und **2b** gilt^[2], wobei allerdings mechanistisch ein fundamentaler Unterschied zu den Propionaten besteht.

Propionate ergeben bei der Metallierung (–80°C) mit Lithiumcyclohexylisopropylamid (LICA) in Tetrahydrofuran (THF) hochselektiv (*Z*)-, in THF-Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) (4:1) bevorzugt (*E*)-Enolate^[1c], die zu Produkten mit inverser Konfiguration an C-2' alkyliert werden. Bei den *O*-Benzylglykolaten **1b** und **2b** erhielten wir unter beiden Bedingungen nahezu gleiche Produktverteilungen (Tabelle 1). Aus der Konfiguration (C-2')

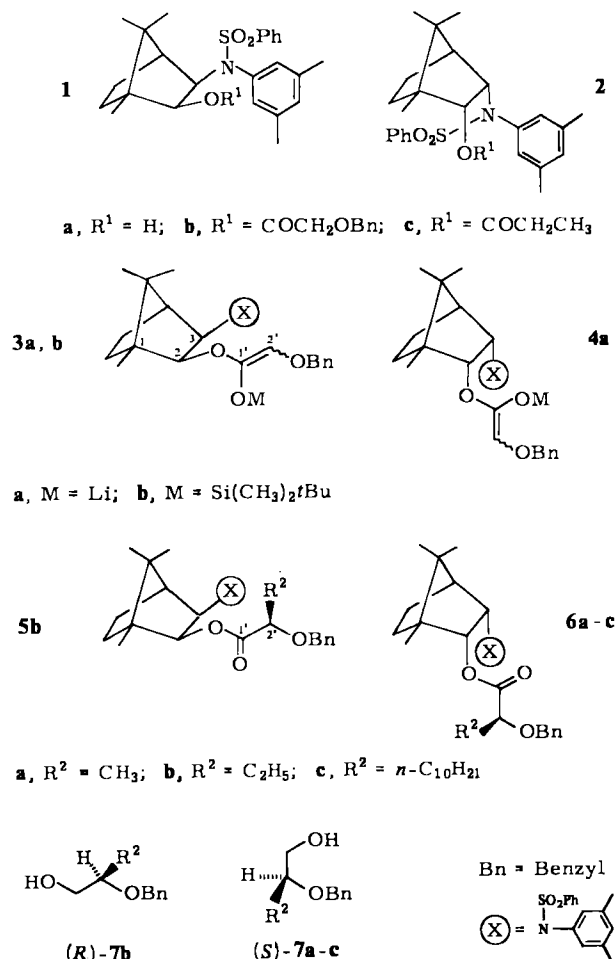
Tabelle 1. Umsetzung der Ester **1b** und **2b** über Lithiumenolate mit Alkylierungsmitteln R²–I zu den Estern **5** und **6** und Reduktion des jeweils überwiegenden Diastereomers mit LiAlH₄ (THF) zu den Alkoholen **7**. Metallierung: LICA (–80°C) in THF (A) oder THF-HMPT 4:1 (B); Alkylierung bei –63 bis –40°C (A) oder –63°C (B).

Edukt	R ²	Solvens	Diastereoselektivität d _s [%] [a]	Hauptprodukt	5/6 Ausb. [%] [b]	7 Ausb. [%] [c]	7 Konfigur.
1b	C ₂ H ₅	A	87.5	(2' <i>R</i>)- 5b	80 (94)	—	—
1b	C ₂ H ₅	B	92.5	(2' <i>R</i>)- 5b	86	95 [d]	(–)(<i>R</i>)
2b	CH ₃	A	88	(2' <i>S</i>)- 6a	—	—	—
2b	CH ₃	B	91	(2' <i>S</i>)- 6a	97	95	(+)(<i>S</i>) [e]
2b	C ₂ H ₅	A	88	(2' <i>S</i>)- 6b	75 (88)	—	—
2b	C ₂ H ₅	B	94.5	(2' <i>S</i>)- 6b	86 (87)	95 [f]	(+)(<i>S</i>)
2b	n-C ₁₀ H ₂₁	A	91	(2' <i>S</i>)- 6c	82 (95)	—	—
2b	n-C ₁₀ H ₂₁	B	93	(2' <i>S</i>)- 6c	82 (98)	96 [g]	(+)(<i>S</i>)

[a] Definition siehe [2b]. [b] Gesamtausbeute an chromatographisch (MPLC) rein isolierten Estern **5** oder **6**; Werte in Klammern: Ausbeute korrigiert, da Edukt teilweise rückgewonnen. [c] Ausbeute bezogen auf diastereomerenreines **5** oder **6**. [d] [α]_D²⁵ –21.4 (c=5.5, Benzol), [α]_D²⁵ –24.2 (c=2.6, Benzol); vgl. M. Asami, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1983, 93: [α]_D²⁵ –16.55 (c=5.07, Benzol) für (R)-**7b**. [e] 3,5-Dinitrobenzoat: [α]_D²⁵ +35.7 (c=2.44, Benzol); vgl. K. Mislow, R. E. O'Brien, H. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1940: [α]_D²⁵ +35 (c=2.0, Benzol) für das 3,5-Dinitrobenzoat von (+)(*S*)-**7a**. [f] [α]_D²⁵ +24.2 (c=2.4, Benzol). [g] [α]_D²⁵ +17.5 (c=1.0, Chloroform); vgl. C. Fuganti, P. Grasselli, S. Servi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1285: [α]_D²⁵ +17.1 bzw. –17.5 (c=1.1, Chloroform) für (+)(*S*)- bzw. (–)(*R*)-**7c** (Konzentration: persönliche Mitteilung S. Servi).

der jeweils überwiegenden Produkte, (2'*R*)-**5b** bzw. (2'*S*)-**6a-c** folgt, daß die Enolate **3a** bzw. **4a** in der (*E*)-Konfiguration vorliegen, wenn man Vorderseitenangriff des Elektrophils R²–I sowie eine Enolatkonformation [Gruppie-

rung H–(C-2)–O–(C-1')–O] entsprechend den Formelbildern annimmt (vgl. ^[1b,c]). Die bevorzugte Bildung des gleichen Enolats^[3] unter beiden Bedingungen wurde bei **1b** durch Umsetzung des Enolats **3a** mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (–63 bis 0°C) zum Ketenacetal **3b** belegt, das ¹H-NMR-spektroskopisch^[4] zu ca. 90% einheitlich ist.



Die Hauptprodukte (2'*R*)-**5b** und (2'*S*)-**6a-c** lassen sich präparativ durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) leicht von den jeweiligen C-2'-Epimeren trennen und sind kristallin; ihre Reduktion (LiAlH₄/THF) ergibt die Alkohole **7**, die vermutlich enantiomerenrein sind, da Ester mit LiAlH₄ erfahrungsgemäß racemisierungsfrei reduziert werden und die optischen Drehungen bei **7a** und **7c** mit zuverlässigen Referenzwerten übereinstimmen.

Die partiell geschützten 1,2-Diole **7** sind vielseitig verwertbare Bausteine für Naturstoffsynthesen. Ferner sei angemerkt, daß bei der Glykolat-Alkylierung relativ zur Aldol-Addition das hydroxylierte C-Atom umgepolt ist; das Glykolat ist also ein d¹-Ethanol-Syntheseäquivalent^[5], das für Synthesen unter „acyclischer Kontrolle der Stereochemie“ interessante Möglichkeiten eröffnet.

Eingegangen am 10. August 1983 [Z 511]

[*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. R. Wierczowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. Ein Teil der Resultate wurde in Vorträgen (G. H.) behandelt (Bürgenstock-Konferenz, 27. 4. 1982; Sheffield-Stereochemistry-Konferenz, 16. 12. 1982).

[1] a) E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1137; b) R. Schmieder, G. Grotmeier, G. Helmchen, A. Selim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 207; c) G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Tauber, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3213.

[2] a) Umsetzungen von achiralen Glykolat-Enolaten mit Elektrophilen sind mehrfach beschrieben worden, siehe z. B. G. Stork, A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4074; b) asymmetrische Synthesen mit Lithiumenolaten von cyclischen Ester-acetalen α-substituierter „Glykolsäuren“ (Milchsäure, Mandelsäure), die sich aber nur zum Aufbau spezieller ter-