

Tabelle 1. Aus den Aldehyden 1 durch Alkylierung/reduktive Aminierung via SAMP-Hydrazone hergestellte primäre Amine 5.

5	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr] [a]	Gesamt- Ausb. [%]	α ²² (unver- dünnt)	ee [%]
(S)-5a	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	75/15	63	− 8.4	> 95
(R)-5a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃		56	+ 8.1	> 90 [b]
(S)-5b [c]	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	100–110/15	52	− 9.6	> 90 [b]
(R)-5b	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃		41	+ 10.8	> 95
(S)-5c	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂	74/15	48	− 10.6[d]	> 95
(R)-5d	<i>n</i> -C ₆ H ₁₉	CH ₃	78–84/1.5	53	+ 6.7[e]	> 95
(R)-5e	C ₆ H ₅	CH ₃	90/15	61	+ 32.7[f]	95

[a] Angaben der Kurzweg-Destillation. [b] Nach NMR-spektroskopischer Bestimmung (MTPA-Amide) ee ≥ 95%. [c] Alkylierung in Tetrahydrofuran. [d] $[\alpha]_D^{25}$ (*c* = 1.8, EtOH). [e] $[\alpha]_D^{25}$ (*c* = 1.1, C₆H₆). [f] $[\alpha]_D^{25}$ (*c* = 1.0, EtOH); (S)-5e [7]: $[\alpha]_D^{25}$ = −33 (*c* = 1.0, EtOH) entsprechend 96% ee.

Aufgrund der C–C-verknüpfenden Prozedur können, je nach Wahl von Nucleophil- und Elektrophil-Baustein, beide Enantiomere eines Amins 5 durch simplen Wechsel der Priorität von R¹ und R² mit hoher Enantioselektivität hergestellt werden. Diese „entgegengesetzte Enantioselektivität durch Synthonkontrolle“ ist in Tabelle 1 am Beispiel der Enantiomerenpaare (S)-5a/(R)-5a und (S)-5b/(R)-5b demonstriert. Die absoluten Konfigurationen der neuen, optisch aktiven Amine 5a–d ergeben sich aus der bekannten Selektivität bei SAMP-Hydrason-Alkylierungen^[1]; die absolute Konfiguration von (+)-5e war bekannt^[7].

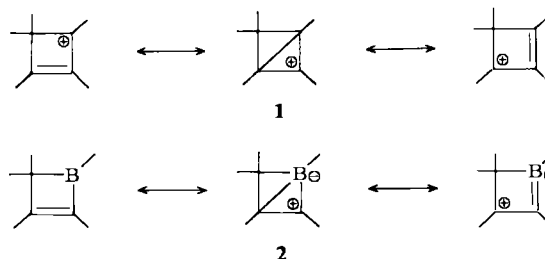
Das neue Verfahren der α -Alkylierung/reduktiven Aminierung von Aldehyden via SAMP-Hydrazone^[8] eröffnet damit einen effizienten und allgemeinen Zugang zu beiden optischen Antipoden β -substituierter Amine 5 von hoher Enantiomerenreinheit^[10,11].

Eingegangen am 15. Februar 1984 [Z 709]

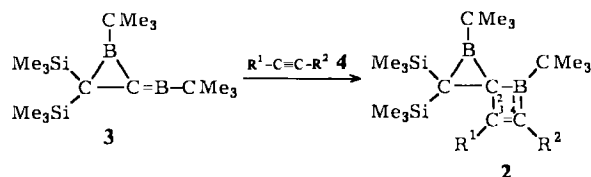
Starke 1,3-Wechselwirkung in 1,2-Dihydroboreten: Homoborirene**

Von Rolf Wehrmann, Hartmut Klusik und Armin Berndt*

Cyclobutenyl-Kationen 1 mit starker 1,3-Wechselwirkung sind als Homocyclopropenyl-Ionen^[1] beschrieben worden. Wir berichten nun über einen experimentellen Zugang zu den isoelektronischen 1,2-Dihydroboreten (Boracyclobutenen) 2, für die sich eine starke 1,3-Wechselwirkung nachweisen läßt, womit die Bezeichnung Homoborirene gerechtfertigt erscheint^[2].



Das 2-*tert*-Butylborandiyl-boriran 3^[3] reagiert unterhalb −50°C mit 2-Butin 4a bzw. 3,3-Dimethyl-1-butin 4b zu den 1,2-Dihydroboreten 2a bzw. 2b^[4]. Die Addition von 4b erfolgt regioselektiv so, daß die *tert*-Butylgruppe der sterischen Hinderung durch eine Trimethylsilylgruppe am Dreiring ausweicht. Die Struktur der Verbindungen 2a und 2b ergibt sich aus ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren^[5].



a: R¹ = R² = Me; b: R¹ = H, R² = CMe₃; c: R¹ = R² = Ph

Auf die starke 1,3-Wechselwirkung in 2a und 2b ist aus der deutlichen Abschirmung der Boratome im Vierring (δ = 34.5 bzw. 40), der Abschirmung (δ = 143.2 bzw. 135.1) und Verbreiterung der Signale der C³-Atome bei 25°C, die eine Bindungsbeziehung zu B¹ anzeigt, und aus der Entschirmung der C⁴-Atome (δ = 185.5 bzw. 195.0) zu schließen. Bei normaler Wechselwirkung mit einer konjugierten Doppelbindung ist für das Boratom B¹ eine chemische Verschiebung von ca. 75, für das nicht an Bor gebundene C³ ein bei 25°C scharfes Signal bei ca. 175 und für das an Bor gebundene C⁴ eine chemische Verschiebung von ca. 140 ppm zu erwarten^[6].

Beim Diphenylderivat 2c^[3,4] ist weder die ¹¹B-NMR-Verschiebung noch die Verbreiterung des Signals von C³ bei 25°C experimentell zu erfassen, die chemische Verschiebung von C⁴, δ = 180.1, zeigt jedoch auch hier eine starke 1,3-Wechselwirkung an.

Die ¹³C-NMR-Verschiebung von C⁴ in 2a (δ = 185.5) ähnelt ebenso verblüffend der Verschiebung bei einem vergleichbar substituierten Homocyclopropenyl-Ion (δ = 186.2)^[1b] wie die der Ring-C-Atome mit *tert*-Butylsubstituenten in Borirenen der beim Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Ion^[7].

[*] Prof. Dr. A. Berndt, R. Wehrmann, Dr. H. Klusik
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Übersicht: D. Enders, „Alkylation of Chiral Hydrazones“, in J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 275–339.

[2] a) D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2933; b) D. Enders, H. Eichenauer, U. Baus, H. Schubert, K. A. M. Kremer, *Tetrahedron* 40 (1984), im Druck.

[3] D. Enders, K. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4967.

[4] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, noch unveröffentlicht.

[5] SAMP und sein Enantiomer RAMP sind auch kommerziell erhältlich.

[6] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 512.

[7] H. Biere, C. Rufer, H. Ahrens, O. Loge, E. Schröder, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 716.

[8] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 20 mmol LDA (aus 12.5 mL 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 2.9 mL Diisopropylamin) in 20 mL Ether gibt man unter Argon bei 0°C 20 mmol (S)-2 [2] und rührt 4–5 h. Nach Abkühlung auf −120°C versetzt man tropfenweise mit R²X, rührt noch 3 h und läßt dann auf Raumtemperatur (RT) kommen. Übliche Aufarbeitung und Destillation liefert die Hydrazone 3, die man in 50 mL Ether löst und unter Argon bei 0°C mit zwei Äquivalenten CB versetzt. Aufwärmen auf RT in 12 h, Waschen mit Wasser und mehrmals mit 1 N NaOH, Trocknen über MgSO₄, Einengen und Kurzweg-Destillation ergibt die Hydrazone 4. Diese werden in 50 mL Methanol gelöst und 24 h in einem Parr-Hydrierungsapparat mit frisch bereitetem, alkalischem Raney-Nickel [9]/H₂ (3.5–3.8 bar, 20–40°C) hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird eingeeignet, mit 50 mL Ether aufgenommen, erneut filtriert, mit 1.5 Äquivalenten *p*-Nitrobenzaldehyd versetzt und 12 h bei RT gerührt. Die gebildeten Schiff-Basen (R_f > 0.9) werden von (S)-6 (R_f < 0.2 → Recycling) säulenchromatographisch (SiO₂, Ether) abgetrennt; ihre etherische Lösung (50 mL) wird 2 h mit 50 mL 1 N HCl gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit 50 mL Ether überschichtet und mit KOH-Plättchen alkalisch gemacht. Nach dem Ausschütteln trocknet man die Etherphase über MgSO₄, engt ein und destilliert die Amine.

[9] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.

[10] Alle neuen Verbindungen zeigten korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (IR, ¹H-NMR, MS).

[11] Enantioselektive Synthese von α -substituierten Aminen durch asymmetrische Reduktion von SAMP/RAMP-Hydrazonen oder CN-Addition an diese Verbindungen: D. Enders et al., noch unveröffentlicht.

2a und **2b** wandeln sich langsamer als **2c**^[3] in Produkte noch unbekannter Struktur um. Die geringe Beständigkeit von **2a–2c** ist in Einklang mit Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen^[8], nach denen das unsubstituierte spirocyclische **2** ein besonders energiereiches C₄B₂H₆-System darstellt.

Eingegangen am 21. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 20. Februar 1984 [Z 661]

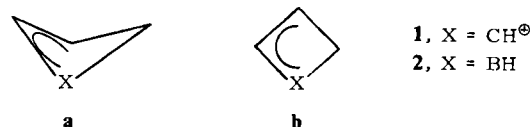
- [1] a) A. E. Lodder, J. W. Haan, L. J. M. Ven, H. M. Buck, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 92 (1973) 1040; b) G. A. Olah, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4327.
- [2] Eine auf der Elektronendichte basierende Definition der Homoaromatizität wurde kürzlich angegeben: D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5069. Danach liegt in **1** sowie **2** mit starker 1,3-Wechselwirkung keine 1,3-Bindung vor, jedoch eine große Dichtekonzentration zwischen den wechselwirkenden Zentren; vgl. D. Cremer, J. Gauß, P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* 96 (1984) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 5.
- [3] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.
- [4] Herstellung der Homoborirene: **2a**: Zur auf –50 bis –60°C gekühlten Lösung von 100 mg (0.33 mmol) **3** in Pentan gibt man ca. 300 mg (5.5 mmol) **4a**, läßt auf +20°C erwärmen und zieht an der Ölpumpe überschüssiges **4a** sowie Pentan ab. – **2b**: In einem NMR-Rohr werden zur auf –50 bis –60°C gekühlten Lösung von 100 mg (0.33 mmol) **3** in ca. 0.7 mL CDCl₃ ca. 40 mg (0.5 mmol) **4b** gegeben; NMR-Messung dieser Probe bei –40°C. – **2c**: Analog **2b** aus 25 mg (0.08 mmol) **3** und 15 mg (0.08 mmol) **4c**; Umsetzung im NMR-Spektrometer bei –30°C innerhalb 1 h.
- [5] **2a**: farblose Flüssigkeit, Zersetzung bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2} \approx 7$ d); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05, 1.76 (q, ³J = 0.7 Hz, je 3 H, MeC=C), 1.20, 0.93 (s, je 9 H, tBu), 0.09, 0.06 (s, je 9 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, –35°C): δ = 185.5 (s, 1 C, C=CB, breit), 143.2 (s, 1 C, C=CB), 53.6 (s, 1 C, BCB, breit), 29.9, 28.1 (q, je 3 C, tBu), 27.7 (s, 1 C, CSi₂, breit), 23.3, 20.8 (s, je 1 C, CMe₃, breit), 16.4, 15.7 (q, je 1 C, Me), 3.4, 2.5 (q, je 3 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 83 (1 B, BCSi₂), 34.5 (1 B, BC=C). – **2b**: farblose Flüssigkeit, Zersetzung bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2} \approx 12$ h); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.71 (s, 1 H, HC=C), 1.16, 1.11, 0.95 (s, je 9 H, tBu), 0.05, 0.04 (s, je 9 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, –40°C): δ = 195.0 (s, 1 C, C=CB, breit), 135.1 (d, ¹J(CH) = 165.5 Hz, 1 C, HC=C), 56.5 (s, 1 C, BCB, breit), 33.5 (s, 1 C, C–CMe₃), 30.6, 30.1, 27.9 (q, je 3 C, tBu), 23.2, 20.0 (s, je 1 C, B–CMe₃, breit), 3.8, 2.4 (q, je 3 C, SiMe₃), das Signal für CSi₂ muß unter dem Signal bei 27.9 liegen; ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 81 (1 B, BCSi₂), 40 (BC=C).
- [6] Y. Yamamoto, I. Moritani, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3434; K. Schlüter, Dissertation, Universität Marburg 1980; G. E. Herberich, B. Hessner, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C23. Wir danken Prof. G. E. Herberich, Aachen, für die Mitteilung der ¹³C-NMR-Daten von 2,3-Dihydroborolen.
- [7] C. Pies, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 313.
- [8] P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, persönliche Mitteilung.

1,2-Dihydroboret: Struktur eines potentiell homoaromatischen Systems**

Von Dieter Cremer*, Jürgen Gauß,
Paul von Ragué Schleyer und Peter H. M. Budzelaar

Experimentelle sowie theoretische Untersuchungen an Cyclobutenyl-Kationen **1** ergaben, daß aufgrund relativ starker 1,3-Wechselwirkungen die nicht-planare Form **1a** gegenüber der planaren Form **1b** bevorzugt wird^[1–3]. Wir zeigen nun anhand quantenchemischer Modellrechnun-

gen, daß für mit **1** isoelektronische 1,2-Dihydroborete wie **2** ähnliche strukturelle Verhältnisse zu erwarten sind.



Eine vollständige Geometrieoptimierung von **2** mit der MINDO/3-Methode^[4] führt zur nicht-planaren Form **2a**, die um 6.1 (5.3) kcal/mol stabiler ist als **2b**^[5]. Der entsprechende Wert für **1** beträgt 9.8 kcal/mol^[3] (experimenteller Wert: 8.4 kcal/mol^[11]).

Die Überprüfung der für **2a** ermittelten Gleichgewichtsstruktur durch ab-initio-Rechnungen vom Hartree-Fock(HF)-Typ mit erweiterter 6-31G*-Basis^[6] führt zu den in Abbildung 1 zusammengefaßten Strukturdaten. Danach unterscheidet sich der Faltwinkel α von **2a** (152°, vgl. Abb. 1) nur wenig von dem für **1a** berechneten Wert 148° (HF/6-31G*^[3]; exp.: 148.5°^[2]). Der 1,3-Abstand ist mit 1.90 Å etwas größer als der in **1a** (HF/6-31G*: 1.79 Å^[3]; exp.: 1.78 Å^[2]). Die relativ lange B1C4-Bindung und die relativ kurze C3C4-Bindung deuten an, daß die Delokalisation der beiden π -Elektronen im Bereich B1C4C3 nicht voll ausgeprägt ist^[7].

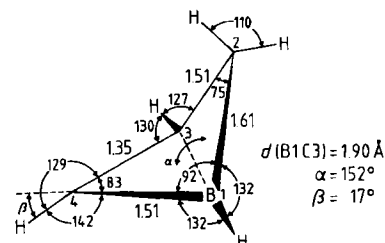


Abb. 1. Berechnete Strukturparameter des 1,2-Dihydroborets **2a** (alle Angaben nach 6-31G*-Rechnungen; Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]). Der Faltwinkel α ist der Winkel zwischen den Ebenen B1C2C3 und C3C4B1. Der Winkel β mißt die Abweichung des Bindungsvektors C4H von der Ebene B1C4C3. Weitere Parameter sind B1H = 1.19, C4H = 1.07, C3H = 1.07, C2H = 1.08 Å, \angle C2C3C4 = 103°.

Das Ausmaß der 1,3-Wechselwirkung läßt sich durch Analyse der Einelektronendichteverteilung $\rho(r)$ bestimmen^[8]. Beim Übergang von **2b** nach **2a** steigt $\rho(r)$ zwischen B1 und C3 um 20% an; zugleich wächst die Bruttopopulation von B1 und C3, während die von C4 abnimmt. Die Konzentration von $\rho(r)$ im Bereich X1C3 (X = B) ist, obgleich deutlich ausgeprägt, geringer als im Falle von **1a** (X = C⁺). Dieser Befund ist zusammen mit der berechneten Inversionsbarriere von **2a** ein Indiz für die im Vergleich zu **1** schwächere 1,3-Wechselwirkung. Sowohl bei **1** als auch bei **2** führt die Konzentration von $\rho(r)$ zwischen den wechselwirkenden Atomen nicht wie beim Homotropylium-Ion^[8] zu einem Sattelpunkt der Elektronendichteverteilung^[9].

Im Rahmen eines mittels $\rho(r)$ exakt definierten Modells der Homokonjugation kann es sich bei **2** ebensowenig wie bei **1** um eine voll ausgebildete homoaromatische 1,3-Bindung handeln^[8]; will man jedoch durch den Begriff *Homoaromatizität* lediglich qualitativ eine Veränderung struktureller und spektroskopischer Eigenschaften gegenüber einem beliebigen Referenzzustand angeben, ohne dabei eine quantitative Abgrenzung von bindenden und nichtbindenden 1,3-Wechselwirkungen anzustreben, so ist **2** ebenso wie **1** als homoaromatisch zu bezeichnen^[10].

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Cremer, J. Gauß
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. P. H. M. Budzelaar
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P. H. M. B. dankt der Niederländischen Organisation für Reinwissenschaftliche Forschung (Z. W. O.) für Unterstützung.