

doch liegt hier unseres Wissens der erste Fall vor, bei dem *beide* Gäste eines 2:1-Komplexes mit 18C6 die Nestbildung dem sogenannten^[10] „Aufsitzen“ (perching arrangement) vorziehen^[12]. Ein interessantes, nicht weniger wichtiges und nicht notwendigerweise statistisch signifikantes Merkmal dieses unerwarteten H-Bindungsmusters besteht darin, daß die H-C-H-Winkel der Methylgruppe von normalen Tetraederwerten auf 102° verkleinert sind^[13]. Dadurch können die H-Atome tiefer in den 18C6-Wirt eindringen, ohne daß die C-Atome der Me- und Me'-Gruppen einander zu nahe kommen ($C(Me) \cdots C(Me') = 4.10 \text{ \AA}$). Eine weitere Auswirkung der Nestbildung der beiden Gäste ist eine unübliche, fast senkrechte Anordnung der C-O- und H-O-Vektoren zu den entsprechenden COC-Ebenen ($\theta_C = 78^\circ$; $\theta_H = 82^\circ$). Aus dem gleichen Grund sind die *näheren* Dreiecke aus O-Atomen zu den positiv geladenen Gast-Ionen hin orientiert ($\theta_C = 6^\circ$; $\theta_P = 14^\circ$; $C(Me, Me') \cdots O = 3.36 \text{ \AA}$; $P, P' \cdots O = 4.6 \text{ \AA}$). Auf diese Weise wird der 2:1-Komplex möglicherweise etwas elektrostatisch stabilisiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von $[Ph_3PMe][PF_6]$ in CD_2Cl_2 (Me-Dublett bei $\delta = 2.77$) ist identisch mit dem des 2:1-Komplexes^[7]. Diese Beobachtung könnte zwar als Hinweis auf beträchtliche Dissoziation des 2:1-Komplexes in CD_2Cl_2 -Lösung interpretiert werden, doch ist es aufschlußreich, daß das ¹H-NMR-Spektrum von $[Ph_3PMe][PF_6]$ in Abwesenheit und in Gegenwart von 18C6 (Molverhältnis 1:1) in CD_2Cl_2 - C_6D_6 (1:1) das Methyl-dublett bei $\delta = 2.45$ bzw. 2.42 zeigt. Darüber hinaus verschiebt sich das Dublett in Gegenwart von weiterem 18C6 (Molverhältnis 1:2) nach noch höherem Feld ($\delta = 2.38$); dies deutet an, daß die Bindung schwach ist. Diese Hochfeldverschiebung des Methylsignals bei der Komplexbildung steht in markantem Gegensatz^[14] zu den Tieffeldverschiebungen, die für die meisten H-gebundenen Systeme charakteristisch sind. Diese Verschiebung könnte jedoch auch kleine Änderungen in den relativen Orientierungen der Phenyl- und Methylgruppen bei der Annäherung des Kronenethers an das Gast-Kation widerspiegeln. Unter solchen Umständen werden intramolekulare Ringstromeffekte die beobachteten chemischen Verschiebungen der Methylgruppe im $[Ph_3PMe]^+$ -Ion beeinflussen.

Eingegangen am 18. Juni 1984 [Z 888]

[1] *Top. Curr. Chem.* 109 (1983).

[2] Bei Alkylammonium-Ionen nimmt die Stärke von Komplexen in MeOH in der Reihenfolge $NH_4^+ > RNH_3^+ > R_2NH_2^+ > R_3NH^+$ ab (R. M. Izatt, N. E. Izatt, B. E. Rossiter, J. Christensen, B. L. Haymore, *Science* 199 (1978) 994), und zwar so weit, daß Makrocyclen vom 18C6-Typ keine R_4N^+ -Ionen mehr binden (B. Roland, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5269). Stickstoff-Ylide sind aber nicht annähernd so beständig wie ihre Phosphor-Gegenstücke; einige Eigenheiten der ¹H-NMR-Spektren von Alkylphosphoniumsalzen ($R_4P^+X^-$ mit $X = Cl, Br, I$) sind ermutigenderweise bereits durch Bildung von $C-H \cdots X$ -Wasserstoffbrücken interpretiert worden (L. V. Nesterov, N. A. Aleksandrova, I. D. Temyachev, A. A. Musina, R. G. Gainullina, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 1259; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 117 203 f).

[3] F. Vögtle, E. Weber in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups. Supplement E: The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups, and their Sulphur Analogues*, Wiley, Chichester 1980, S. 59; F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107.

[4] J. A. Bandy, M. R. Truter, F. Vögtle, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1568.

[5] J. A. A. de Boer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. Hummel, F. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4073.

[6] A. Elbasyouny, H. J. Brügge, K. von Deuten, M. Dickel, A. Knöchel, K. U. Koch, J. Kopf, D. Melzer, G. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6568.

[7] Experimentelles: 64 mg (0.151 mmol) $[Ph_3PMe][PF_6]$ und 20 mg (0.075 mmol) 18C6 werden in möglichst wenig warmem MeOH gelöst; durch Dampfdiffusion mit Petrolether lassen sich lange nadelförmige Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse erhalten (P. G. Jones, *Chem. Br.* 17 (1981) 222). Nach 16 h werden die Kristalle abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und getrocknet. Ausbeute 62 mg (75%), $F_p = 141-143^\circ C$; ¹H-

NMR (CD_2Cl_2); $\delta = 2.77$ (6H, d, $J(PH) = 12 \text{ Hz}$, Me), 3.59 (24H, s, OCH_2), 7.55-7.94 (30H, m, Ph).

[8] Der Komplex ist rhomboedrisch, $a = 11.592(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 71.39(2)^\circ$, $U = 1357 \text{ \AA}^3$, R_3^2 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ver}} = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$, Nicolet-R3m-Diffraktometer mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans. Die Struktur wurde durch die Schweratommethode gelöst. Methyl-H-Atome wurden in einer ΔF -Karte deutlich lokalisiert und isotrop verfeinert; die verbleibenden Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop bis $R = 0.064$ ($R_w = 0.079$) verfeinert (1192 unabhängige Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, $\theta \leq 58^\circ$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

[9] Das PF_6^- -Ion befindet sich auf einer kristallographischen dreizähligen Achse und ist nur an einem kurzen intermolekularen Kontakt (3.25 Å) zwischen einem der F-Atome und einem Phenyl-C-Atom beteiligt; der H \cdots F-Abstand beträgt 2.65 Å.

[10] D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 43.

[11] K. N. Trueblood, C. B. Knobler, D. S. Lawrence, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1355.

[12] Das doppelte Aufsitzen (perching) ist durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse bei mehreren 2:1-Komplexen von CH-aciden neutralen Gästen (z. B. Me_2SO_2 [4] und $MeNO_2$ [5]) mit 18C6 nachgewiesen worden.

[13] Außer daß die P-C(Ph)-Bindung etwas länger (1.796 Å) als die P-C(Me)-Bindung ist (1.779 Å), ähnelt die Struktur des Gast-Kations sehr der für das $[Ph_3PMe]^+$ -Ion mitgeteilten Struktur (siehe z. B. F. J. Hollander, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2262; R. E. Cramer, D. M. Ho, W. van Doorne, J. A. Ibers, T. Norton, M. Kashiwagi, *ibid.* 20 (1981) 2457).

[14] Das Me-Dublett tritt im ¹H-NMR-Spektrum von $[Ph_3PMe]Br$ in CD_2Cl_2 - C_6D_6 (1:1) bei $\delta = 3.18$ auf und zeigt damit eine starke C-H \cdots Br-Wasserstoffbindung an.

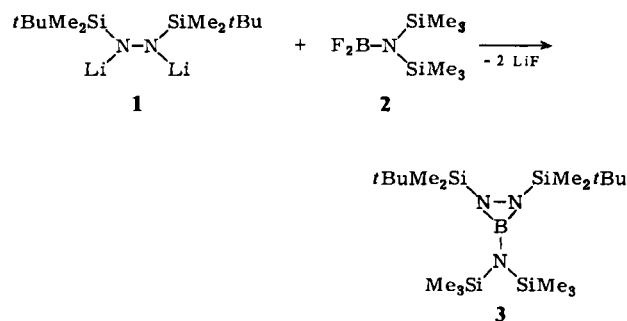
Diazaboracyclopropan**

Von Uwe Klingebiel*

Gespannte Bor-Phosphor^[1-3] und Bor-Kohlenstoff-Dreiringsysteme^[4-6] konnten in den letzten Jahren synthetisiert werden. Unter den gut untersuchten Bor-Stickstoff-Heterocyclen^[7,8] fehlte bisher ein derartiger BN_2 -Dreiring, der hier vorgestellt wird.

Gleich den Dihalogensilanen^[8,9] reagieren Dihalogenborane^[8,10] mit lithiierten Hydrazinen bevorzugt zu sechsgliedrigen Ringen. Bei Einsatz des voluminösen Di-*tert*-butyldifluorsilans gelang kürzlich die Synthese eines SiN_2 -Dreirings. Die Präparation eines BN_2 -Dreirings sollte ebenfalls durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen und dem Boratom begünstigt werden.

Erwartungsgemäß entsteht bei der Reaktion des doppelt lithiierten *N,N'*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazins 1 mit Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran 2 in guten Ausbeuten das Diazaboracyclopropan (1,2-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-[bis(trimethylsilyl)amino]diazaboriridin) 3.



[*] Prof. Dr. U. Klingebiel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Zur Strukturaufklärung des BN_2 -Ringsystems wurde außer der CH-Elementaranalyse eine kryoskopische Molmassenbestimmung in Cyclohexan ($M_r = 432$) durchgeführt; auch in Lösung kann also ein Dimer, ein B_2N_4 -Ring-system^[10], ausgeschlossen werden. Da es bisher nicht gelang, geeignete Einkristalle für eine Röntgen-Strukturuntersuchung zu isolieren, stützen sich Aussagen über die Konfiguration dieses BN_2 -Rings auf NMR-Daten. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta = 27.2$) tritt im Bereich des sp^2 -hybridisierten Bors auf. Ebenso ist der Stickstoff – wohl zum Teil wegen der gebundenen Silylgruppen – sp^2 -hybridisiert; die ^{14}N -NMR-Verschiebung wird bei $\delta = -329$ (rel. CH_3NO_2) beobachtet. Die scharfen ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale zeigen äquivalente Substituenten in der Ringebene an. Die ^{29}Si -NMR-Signale liegen im zu erwartenden Bereich.

Somit unterscheiden sich die NMR-Befunde dieses silyl- und silylaminsubstituierten Dreirings von denen eines ebenfalls kürzlich synthetisierten BN_2 -Rings, der am Stickstoff Isopropylgruppen trägt^[11].

Arbeitsvorschrift

0.05 mol **1** in 200 mL *n*-Hexan werden auf -30°C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 4 h mit 0.05 mol **2** in 150 mL *n*-Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird durch Abzentrifugieren vom ausgefallenen LiF getrennt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen und anschließend das bereits ausgefallene **3** durch Aufnahme in wenig *n*-Hexan bei Raumtemperatur und Ausfällen bei -30°C gereinigt. Ausbeute: 10.5 g (85%); $\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z 429 (15) M^+ (mit theoretischer B-Isotopenverteilung), 414 (5) ($M^+ - \text{CH}_3$), 372 (100) ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$); ^1H -NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta = 0.10$ (SiMe_2), 0.26 (SiMe_3), 0.97 (CMe_3); ^{11}B -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext.): $\delta = 27.2$; ^{13}C -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): $\delta = -3.34$ (SiMe_2), 3.24 (SiMe_3), 19.72 (SiCMe_3), 27.26 [$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$]; ^{14}N -NMR (CDCl_3 , CH_3NO_2 ext.): $\delta = -329$; ^{29}Si -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): $\delta = 7.25$ ($\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$), 12.88 (SiMe_3).

Eingegangen am 26. Juni,
ergänzt am 24. Juli 1984 [Z 901]

- [1] M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 355.
- [2] M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 18.
- [3] M. Feher, R. Fröhlich, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 31.
- [4] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.
- [5] C. Habben, A. Meller, IMEBORON V: 5. *Int. Symp. Boron Chem., Abstr. CA4* (1983) 9.
- [6] C. Poes, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 313.
- [7] B. Maouche, J. Gayoso, *Int. J. Quantum Chem.* 1983, 891.
- [8] J. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London 1970.
- [9] J. Hluchy, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 301; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 750.
- [10] K. Barlos, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 407, 125; H. Nöth, W. Winterstein, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2469.
- [11] F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

Asymmetrische mikrosomale Epoxidierung einfacher prochiraler Olefine**

Von Volker Schurig* und Dorothee Wistuba

Enzyme können als hochstereoselektive Katalysatoren sowohl zwischen enantiotopen Gruppen und Halbräumen prochiraler Moleküle (*Produkt-Enantioselektivität*) als auch zwischen Enantiomeren racemischer Gemische (*Substrat-Enantioselektivität*) unterscheiden^[1].

[*] Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. D. Wistuba
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. A. Wendel, Tübingen, für die Mikrosomen.

Bei der Metabolisierung von Xenobiotica mit aromatischen und olefinischen Doppelbindungen im endoplasmatischen Reticulum der Leberzelle werden reaktive Oxirane (Epoxide) enantioselektiv gebildet. So epoxidieren Cytochrom-P-450-abhängige Monooxygenasen mit hoher Enantioselektivität aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe^[2]. Die asymmetrische Epoxidierung prochiraler Olefine (Styrol, 1-Octen) ist ebenfalls bekannt^[3]. Die gebildeten reaktiven Oxirane weisen oft ein hohes mutagenes und carcinogenes Potential auf, das häufig von der Enantiomerenzusammensetzung und der absoluten Konfiguration abhängt^[4]. Die bisher für die Untersuchung der Enantioselektivität verwendeten Methoden zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit^[5] sind aufwendig und ungenau.

Wir fanden, daß Monooxygenasen bei der mikrosomalen Epoxidierung kleiner, aliphatischer, unfunktionalisierter, prochiraler Olefine **1** zwischen den enantiotopen Halbräumen der Doppelbindung unterscheiden können; dabei hängt das Ausmaß der Produkt-Enantioselektivität kritisch von der Struktur der Olefine ab. Zur schnellen und präzisen Bestimmung von Enantiomerenüberschuß und absoluter Konfiguration der gebildeten Oxirane **2** wurde die Komplexierungsgaschromatographie^[6] angewendet. Mit dieser Methode lassen sich auch hochflüchtige, schwer isolierbare Oxirane derivatisierungsfrei im Nanogramm-Maßstab durch Dampfphaseanalyse über den Inkubationsansätzen zuverlässig analysieren. Dabei gelingt es auch, die enantioselektive Umwandlung kontinuierlich ohne Reaktionsabbruch zu verfolgen; dies ist zur Unterscheidung zwischen Produkt- und Substrat-Enantioselektivität erforderlich.

Wir untersuchten die Produkt-Enantioselektivität der enzymkatalysierten aeroben Epoxidierung prochiraler Olefine **1** zu Oxiranen **2** mit Lebermikrosomen männlicher, Phenobarbital-induzierter Wistar-Ratten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[7]. Ein repräsentatives Komplexierungsgaschromatogramm zeigt Abbildung 1.

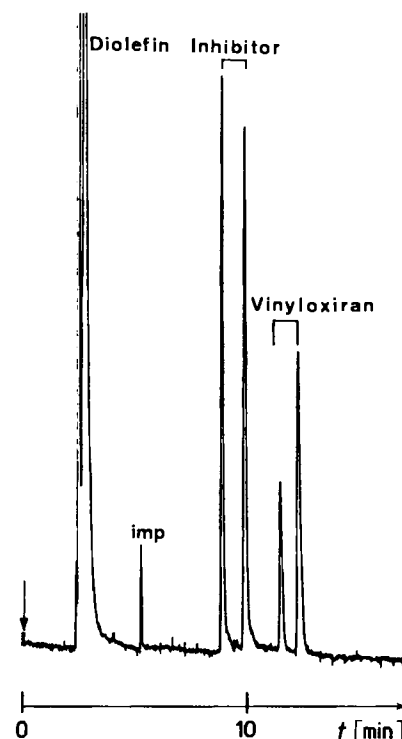


Abb. 1. Nachweis der enantioselektiven mikrosomalen Epoxidierung von 1,3-Butadien (= „Diölefin“) **1c** zu Vinyloxiran **2c**. Erstes Enantiomerenpaar: 2-(Trichlormethyl)oxiran (Inhibitor). Zweites Enantiomerenpaar: Vinyloxiran (e.e.: 40% (S)). imp = Verunreinigung. Säule: 40 m \times 0.25 mm desaktivierte Glaskapillare belegt mit 0.125 m Nickel-bis(3-heptafluorbutyryl-1(R)-campherat) **6** in OV 101. 70°C , 2 bar N_2 .