

[2.034(2)] Å). Diese Abweichungen sind statistisch signifikant, doch noch nicht erklärbar, besonders weil die S–N-Bindungen in 1 und 2 gleich lang sind. Die SSN-Winkel in 1 und 2 sind normal.

Auffallend ist ferner die axiale Substitution der beiden Stickstoffatome. In 1 liegt ein enger Kontakt (3.33 Å) zwischen S1 und N3 eines benachbarten Moleküls vor. In 2 gibt es jedoch keine engen Kontakte; der kürzeste Abstand (N3 zu S2 in einem Nachbarmolekül) beträgt 3.74 Å. Demnach erscheint es unwahrscheinlich, daß die Packungskräfte die unerwartete axiale Substitution hervorrufen.

Alle diese Beobachtungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß 1 und 2 durch Bindungen mit wenig oder ohne π -Charakter zusammengehalten werden. Die S–N-Bindungen sind die kürzesten, die bisher in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen gefunden wurden. Die axiale Substitution könnte von der Abstoßung einsamer Elektronenpaare an benachbarten Stickstoff- und Schwefelatomen herrühren, die bei äquatorialer Stellung der einsamen Elektronenpaare am Stickstoff minimiert wird.

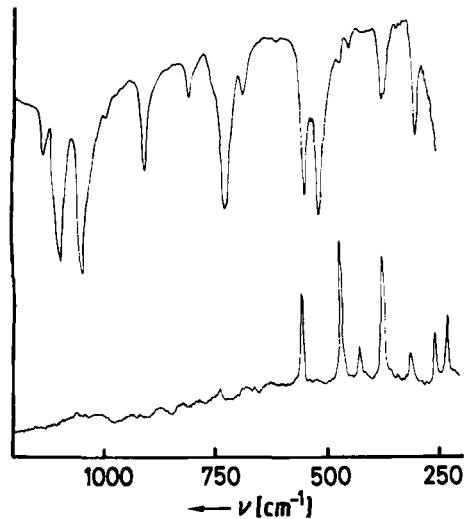


Abb. 3. Oben: IR-Spektrum, unten: Raman-Spektrum von 1.

Die Schwingungsspektroskopie hat sich bereits für den Nachweis verschiedener Ringgrößen bei S_n -Spezies als nützlich erwiesen; Abbildung 3 zeigt die IR- und Raman-Spektren von 1. Nach der Korrelation der ν_{SS} -Banden mit den S–S-Abständen in S_n -Ringen^[9] ergäbe sich ν_{SS} für 1 zu 470 cm⁻¹ (gefunden 473 cm⁻¹). Aufgrund älterer Angaben^[10] schlagen wir vor, daß die Banden bei 738 und 910 cm⁻¹ hauptsächlich ν_{SN} entsprechen. 2 bis 4 haben in diesem Bereich sehr ähnliche Spektren; 2: $\nu_{SS} = 479$, $\nu_{SN} = 730, 905$ cm⁻¹.

Arbeitsvorschrift

1: 33 mmol S_2Cl_2 in 20 mL Et_2O und 100 mmol $EtNH_2$ in 20 mL Et_2O werden innerhalb von 16 h unter Röhren in 600 mL Ether getropft. Nach Abfiltrieren von $EtNH_4Cl$ wird das Filtrat auf ca. 20 mL eingeeignet und auf -78°C abgekühlt; man erhält 1.2 g (34%) 1 als farblose Kristalle vom Fp = 37°C. 2 bis 4 werden analog synthetisiert und aus Ethanol oder Ethanol/ Et_2O umkristallisiert; 2: Fp = 138°C, Ausb. 26%; 3: Fp = 126°C, Ausb. 24%; 4: Fp = 110°C, Ausb. 16%.

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und zeigten im Massenspektrum das Molekülion. 1: m/z 214 (100%, M^+), 171 (65, S_4N^+), 108 (10, S_2N^+), 75 (15, SNE^+). IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen, Raman-Spektren mit 647.1 nm-Anregung (50 mW) mit einer rotierenden Zelle; 1, 2 und 4 waren im Laserstrahl recht stabil, 3 nicht.

Für die Röntgen-Strukturanalysen geeignete Kristalle von 1 wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in Et_2O bei -15°C gewonnen; Kristalle von 2 wurden aus Et_2O /Ethanol erhalten.

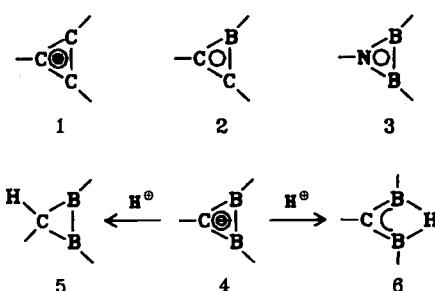
Eingegangen am 9. April,
ergänzt am 10. Juni 1985 [Z 1251]

- [1] H. G. Heal: *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*. Academic Press, New York 1980.
- [2] M. Becke-Goehring, H. Jenne, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1149.
- [3] 1: P_1 , $a = 5.936(2)$, $b = 6.458(1)$, $c = 6.478(2)$ Å, $\alpha = 75.27(1)$, $\beta = 73.92(2)$, $\gamma = 88.41(2)^\circ$, $V = 230.5(1)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{ber.} = 1.63$ g cm⁻³, $\mu(Cu_K\alpha) = 88$ cm⁻¹. - 2: P_2/a , $a = 9.567(2)$, $b = 9.699(2)$, $c = 16.983(4)$ Å, $\beta = 92.70(2)^\circ$, $V = 1574$ Å³, $Z = 4$. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die jeweils auf einem kristallographischen Symmetriezentrum angeordnet sind; $\rho_{ber.} = 1.43$ g cm⁻³, $\mu(Cu_K\alpha) = 54$ cm⁻¹. Nicolet-R3m-Diffraktometer, CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan. Strukturlösung für 1 und 2 mit direkten Methoden; anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome. 426 bzw. 1711 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe [$\theta \leq 50^\circ$ bzw. $\leq 55^\circ$, $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$], $R = 0.025$, $R_w = 0.027$ bzw. $R = 0.053$, $R_e = 0.062$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [4] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₄N₄H₄*: 1.674 Å; R. L. Sass, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 497.
- [5] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S_nNH*: 1.676 Å; H. J. Hecht, R. Reinhardt, R. Steudel, H. Bradaczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 43.
- [6] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S_n–NH–S–NH*: 1.672 Å; H. J. Postma, F. Van Bolhuis, A. Vos, *Acta Crystallogr.* B 27 (1971) 2480.
- [7] Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₃–NH–S₂–NH*: 1.680 Å; P. F. Van Bolhuis, A. Vos, *Acta Crystallogr.* B 29 (1973) 915.
- [8] Als Mittelwert für den S–N-Abstand in *cyclo-S₄–NH–S₂–NH* wurden 1.724 Å mitgeteilt; J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 305 (1960) 190; später [6, 7] wurde dieser Wert für einen Irrtum aufgrund von Fehlordnung gehalten.
- [9] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 149.
- [10] A. J. Banister, L. F. Moore, J. S. Padley, *Spectrochim. Acta A* 23 (1967) 2705.

Diboriranide und ein 1,3-Diboraallyl-System mit B–H–B-Brücke**

Von Rolf Wehrmann, Harald Meyer und Armin Berndt*
Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Diboriranide 4 sind isoelektronisch mit den 2 π -Arenen 1–3^[1]; die Protonierung von 4 könnte zu Diboriranen 5 oder zu 1,3-Diboraallyl-Systemen mit B–H–B-Brücke 6^[2] führen. Für unsubstituiertes 5 wurde planare Geometrie am Ring-C-Atom, für das entsprechende 6 eine gegenüber 5 erheblich (31.7 kcal/mol) geringere Energie berechnet^[3]. Wir berichten hier über die Synthese der ersten Derivate von 4 und 6.

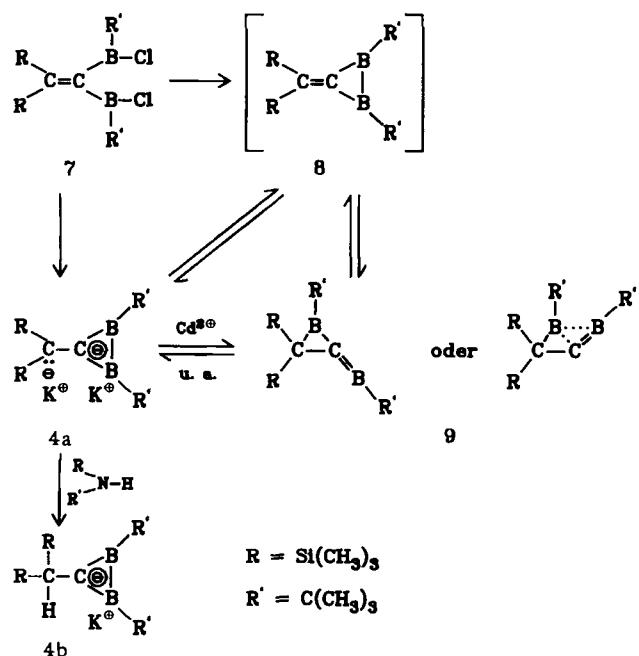


[*] Prof. Dr. A. Berndt, R. Wehrmann, H. Meyer
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

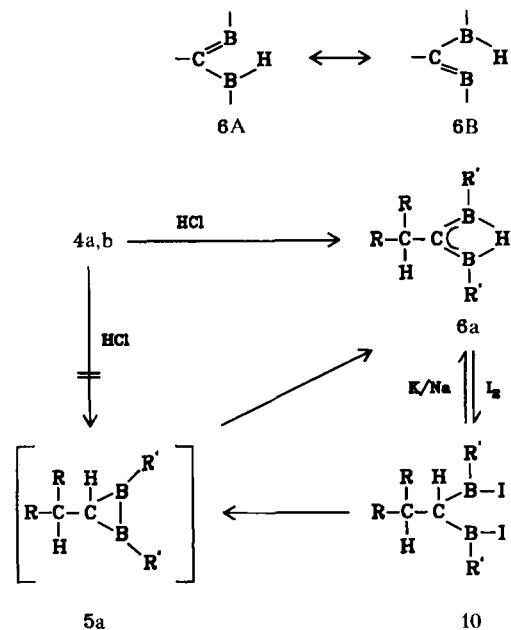
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Das Diboriranid **4a** entsteht bei der Umsetzung des Dichlorids **7**^[4] mit vier Äquivalenten Kalium oder K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran (THF). Oxidation von **4a** mit CdCl₂ führt zum Borandiyl-boriran **9**^[5,6], das auch aus **7** und zwei Äquivalenten K/Na-Legierung in Pentan zugänglich ist. Bei der Reduktion von **9** mit K/Na-Legierung in Pentan entsteht **4a** in ca. 20% Ausbeute^[7]. Diese Reaktionen lassen sich zwanglos mit dem Methylendiboriran **8** als gemeinsamer Zwischenstufe erklären.

Umsetzung von **4a** mit der sehr schwachen Säure *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin führt zum Diboriranid **4b**.



Die Strukturen **4a** und **4b** ergeben sich aus ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ²⁹Si-NMR-Spektren^[8]; sie sind in Einklang mit Bildung und Umsetzungen dieser Verbindungen. Die chemische Verschiebung der Boratome ($\delta^{(11)}\text{B}$ =39 bzw. 45) ähnelt der in Boriren **2** (36–49)^[9]. Die Ring-C-Atome ($\delta^{(13)}\text{C}$ =162 bzw. 148) sind gegenüber denen in Boriren mit positiver Partialladung an diesen Atomen

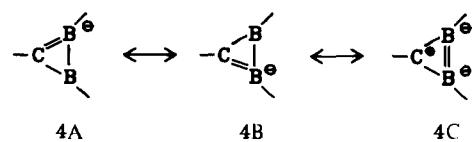


($\delta^{(13)}\text{C}$ =180–195)^[9] abgeschirmt. In Abwesenheit von Lösungsmitteln, die als Protonendonoren fungieren können (THF), ist **4a** bemerkenswert thermostabil: Fünfstündiges Erhitzen des festen Salzes auf 150°C führt zu keiner NMR-spektroskopisch meßbaren Veränderung.

Weitere Protonierung von **4b** mit Bis(trimethylsilyl)amin oder Umsetzung von **4a** oder **4b** mit gasförmigem HCl führt nicht zum Diboriran **5a**, sondern zum isomeren **6a**^[8]: Das Signal des C-Atoms, das die beiden Boratome trägt, ist im gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum kein Dublett, sondern ein Singulett. Auch seine Lage ($\delta=128$) ist nicht mit **5a**, wohl aber mit **6a** zu vereinbaren. Die H-Brücke zwischen den Boratomen von **6a** folgt aus der charakteristischen^[10] breiten IR-Bande bei 1580 cm⁻¹, die im deuterierten **6a** (Umsetzung von **4b** mit (Me₃Si)₂N-D) nach 1185 cm⁻¹ verschoben ist. Das Auftreten von zwei Signalen für die *tert*-Butylgruppen beim Abkühlen von **6a** führen wir auf behinderte Rotation der (Me₃Si)₂CH-Gruppe^[11] ($\Delta G^+=13.4$ kcal/mol) zurück. Gegen eine Deutung im Sinne eines sich rasch einstellenden Gleichgewichts zwischen **6A** und **6B** spricht das Fehlen einer IR- oder Raman-Bande im Bereich von B=C-Doppelbindungen^[5,6b]. **6A** und **6B** sind nur mesomere Grenzformeln von **6a**, in welchem zwei π -Elektronen über die drei Zentren B–C–B delokalisiert sind; somit ist ein 1,3-Diboraallyl-System realisiert. Die B–H–B-Brücke in **6a** ist die erste 3-Zentren-2-Elektronen- σ -Bindung mit insgesamt nur dreifach koordinierten Boratomen. Das NMR-Signal des Protons der B–H–B-Brücke erscheint im Bereich von Vinylprotonen bei $\delta=4.9$ (gesichert durch ²H-NMR-Spektroskopie der deuterierten Verbindung). Signale der Protonen von BH₂B-Brücken mit vierfach koordinierten Boratomen liegen bei $\delta=-0.5$ bis 1.5^[11].

6a reagiert weder mit der starken Base **4a** noch mit K/Na-Legierung noch mit starken Mineralsäuren (HCl, HBF₄ in Ether). Mit Iod setzt es sich glatt zu **10**^[8] um, wobei der Wasserstoff vom Bor zum Kohlenstoff wandert (Dublett im gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta=47.7$). Die Enthalogenierung von **10** mit K/Na-Legierung führt nicht zum primär zu erwartenden Diboriran **5a**, sondern zurück zu **6a**. Offensichtlich lagert sich **5a** rasch in **6a** um.

Die Bildung von **6a** anstelle von **5a** auf zwei unabhängigen Wegen bestätigt das Ergebnis der Rechnungen^[3], nach denen die unsubstituierte Diboraallylverbindung **6** mit B–H–B-Brücke erheblich stabiler ist als das entsprechende Diboriran **5**.



Trotz der negativen Ladung der Diboriranide **4a** und **4b** ist ihr Ring-C-Atom mit $\delta=162$ bzw. 148 gegenüber dem von **6a** (128) *entschirmt*. Dies deutet auf nennenswerte Beteiligung der Grenzstruktur **4C** und damit beträchtlichen Doppelbindungscharakter der B–B-Bindung, der sich auch aus Rechnungen^[2] ergibt.

Eingegangen am 8. Mai,
in veränderter Fassung am 1. Juli 1985 [Z 1296]

[1] F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1533, zit. Lit.

[2] In [3] wird **6** mit zusätzlicher σ -Bindung zwischen den Boratomen und cyclischer Delokalisierung der π -Elektronen formuliert. Gegen eine

Struktur mit vierfach koordiniertem Bor sprechen die NMR-Daten von **6a**. Inzwischen hat Prof. Schleyer uns informiert, daß weitere ab-initio-Rechnungen (6-31G*) für unsubstituiertes **6** eine Dreizentren-B—H—B-Brücke mit einer nur schwachen B—B-Bindung (Abstand 1.736 Å) und einen kurzen C—B-Abstand von 1.432 Å ergeben haben. Für unsubstituiertes **4** wurden Bindungslängen von 1.463 Å (C—B) und 1.600 Å (B—B) berechnet, die beträchtlichen Doppelbindungscharakter und damit cyclische Delokalisierung (Aromatizität) anzeigen.

- [3] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4843.
- [4] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 1042.
- [5] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- [6] a) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 825; b) G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521.
- [7] Die Struktur der übrigen Produkte konnte noch nicht ermittelt werden.
- [8] Spektren von **4a** und **4b** in D_6 THF, von **6a** und **10** in CDCl₃; δ -Werte. **4a**: gelb-orange Kristalle, Fp (Zers.) > 200°C, Ausb. 82%; ¹H-NMR: 1.07 (s, 18 H, tBu), 0.01 (s, 18 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (-35°C): 161.7 (br. s, 1 C, BCB), 36.4 (s, 1 C, CSi₂), 35.2 (q, 6 C, C(CH₃)₃), 23.4 (br. s, 2 C, CMe₃), 4.7 (q, 6 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR: 39; ²⁹Si-NMR: -18.3. - **4b**: Ausb. > 90% (¹³C-NMR-spektroskopisch); ¹H-NMR: 1.4 (s, 1 H, HCSi₂), 0.91 (s, 18 H, tBu), -0.09 (s, 18 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (-30°C): 147.8 (br. s, 1 C, BCB), 33.7 (q, 6 C, C(CH₃)₃), 26.8 (d, 1 C, HCSi₂), ¹J(CH) = 94 Hz, 22.6 (br. s, 2 C, CMe₃), 1.2 (q, 6 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR: 45; ²⁹Si-NMR: -0.6. - **6a**: farblose Flüssigkeit, Kp = $68^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, Ausb. > 85% (¹³C-NMR-spektroskopisch); ¹H-NMR: 4.9 (br., 1 H, B—H—B), 1.75 (s, 1 H, HCSi₂), 1.09 (s, 18 H, tBu), 0.00 (s, 18 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (-38°C): 128 (br. s, 1 C, BCB), 30.1, 29.7 (q, je 3 C, C(CH₃)₃), 19.9, 18.9 (br. s, je 1 C, CMe₃), 18.4 (dd, 1 C, HCSi₂), ¹J(CH) = 110.4 Hz, Fernkopplung: 13 Hz, -0.3 (q, 6 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR: 27; ²⁹Si-NMR: -0.9; MS (28 eV): m/z 308 (M^+ , 95%), 251 ($M^+ - 57$, 51%), -10: farblose Kristalle, Zers. bei RT ($t_{1/2} \approx 1$ h), Ausb. quantitativ (¹³C-NMR-spektroskopisch); ¹H-NMR: 3.43 (d, 1 H, HCB, ³J(HH) = 2 Hz), 1.13 (s, 18 H, tBu), 0.93 (d, 1 H, HCSi₂), ³J(HH) = 2 Hz, 0.24 (s, 18 H, SiMe₃); ¹³C-NMR (-35°C): 47.7 (br. d, 1 C, ¹J(CH) = 102 Hz), 33.7 (br. s, 2 C, CMe₃), 29.2 (q, 6 C, C(CH₃)₃), 17.2 (d, 1 C, HCSi₂), ¹J(CH) = 103 Hz, 3.7 (q, 6 C, SiMe₃); ¹¹B-NMR: 83.
- [9] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 313; C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2531.
- [10] B. Wrackmeyer, R. Köster in Houben-Weyl-Müller: *Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/3c, Thieme, Stuttgart 1984, S. 440, 444.
- [11] In 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)ethan beträgt die Rotationsbarriere $\Delta G_{3,3}^{\ddagger} = 18.8$ kcal/mol: S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2073.

Allylierung von Aldehyden unter Veretherung mit Dialkoxydichlorotitan und Allyltrimethylsilan; eine asymmetrische Variante der Sakurai-Reaktion**

Von René Imwinkelried und Dieter Seebach*

Professor Hans Mussو zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Herstellung von Homoallylalkoholen durch TiCl₄-vermittelte Allylierung von Aldehyden und Ketonen mit Allyltrimethylsilan wurde bereits 1976 von Sakurai et al. beschrieben^[1]. Wir konnten nun zeigen, daß sich Dialkoxydichlorotitan-Reagentien unter diesen Bedingungen grundlegend anders als TiCl₄ verhalten. Werden Aldehyde bei -75°C ^[2] mit 1.1 Äquiv. Dialkoxydichlorotitan und anschließend mit 1.2 Äquiv. Allyltrimethylsilan umgesetzt, so können die Homoallylether **1** in hohen Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 1). Die Reagenzien lassen sich durch Mischen von äquimolaren Mengen käuflichem Ti(OR)₄ (R' = C₆H₅, CH(CH₃)₂) und TiCl₄^[3] oder durch Umsetzung von 2 Äquiv. LiOR' mit TiCl₄ bequem in situ herstellen.

Bei dieser einstufigen Homoallylethersynthese^[4,5] wird das Carbonylsauerstoffatom des Aldehyds gegen eine Alk-

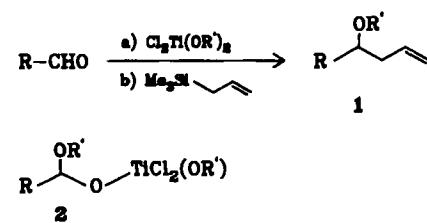


Tabelle 1. Herstellung von Homoallylethern **1** (CH₂Cl₂, -75°C , 30 min; -75 bis $+20^\circ\text{C}$).

R	R'	Ausb. [%]
1a	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
1b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
1c	C ₆ H ₅	CH ₂ —CH=CH ₂
1d	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂

oxy- und eine Allylgruppe ausgetauscht^[6]. Wir nehmen an, daß im ersten Schritt eine Alkoxygruppe an den Aldehyd addiert wird. Im entstandenen Halbacetal-Derivat **2** wird anschließend das ursprüngliche (titanierte) Aldehydsauerstoffatom durch eine Allylgruppe ersetzt. Durch basische Hydrolyse von **2** konnte der Aldehyd R—CHO vollständig zurückgewonnen werden; dies deutet an, daß intermediär nicht ein Acetal R—CH(OR')₂^[5] gebildet wird.

Die Synthese von Homoallylethern **3** mit chiralen, nicht racemischen Alkoxygruppen und anschließende Ether-spaltung sollte den Zugang zu optisch aktiven Homoallylalkoholen **4** ermöglichen. So ergab die Umsetzung von (S)-(—)-1-Phenylethanol (96% ee)^[7] unter den oben angegebenen Bedingungen die Homoallylether **3** mit ca. 90% Diastereoselektivität^[8] (Tabelle 2). Die analoge Reaktion

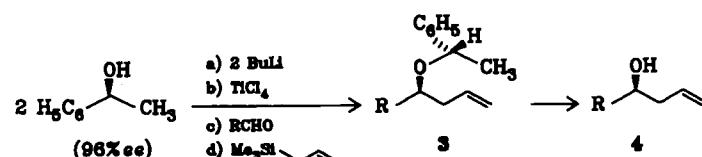
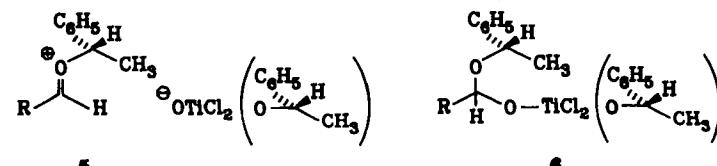


Tabelle 2. Herstellung von chiralen Homoallylethern **3** und -alkoholen **4** [8, 11]. Bedingungen siehe Tabelle 1.

R	Ausb. [%]	ds [%]	ee [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [a]
3a	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	42	91.5	
3b	CH(CH ₃) ₂	50	90	
4a	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	≈ 75	80 (R)	+ 16.9
4b	CH(CH ₃) ₂	≈ 75	78 (S)	- 2.8

[a] In CHCl₃, c = 1.

mit racemischem 1-Phenylethanol lieferte (\pm)-**3a** in 97.5% ds und (\pm)-**3b** in 89% ds^[9]. Durch milde Benzyletherspaltung mit Trimethylsilyliodid^[10] konnten die Ether **3** in die optisch aktiven Homoallylalkohole **4** überführt werden (Tabelle 2)^[11].



Unseres Wissens handelt es sich hier um die erste asymmetrische Synthese von Homoallylalkoholen, welche über

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Imwinkelried

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule

ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil der geplanten Dissertation von R. I., ETH Zürich.