

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-

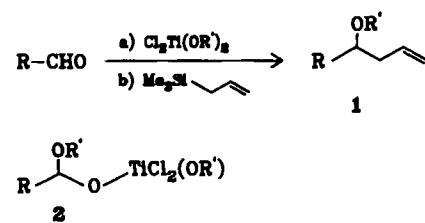


Tabelle 1. Herstellung von Homoallylethern **1** (CH_2Cl_2 , -75°C , 30 min; -75 bis $+20^\circ\text{C}$).

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

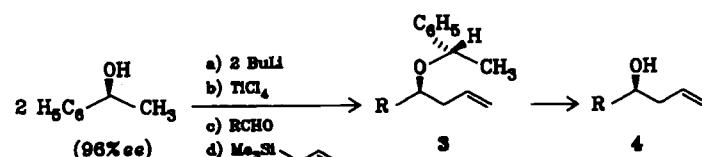
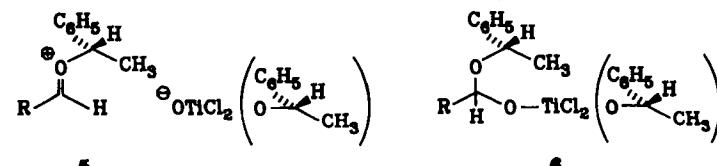


Tabelle 2. Herstellung von chiralen Homoallylethern **3** und -alkoholen **4** [8, 11]. Bedingungen siehe Tabelle 1.

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 (<i>R</i>)	+ 16.9
4b	CH(CH ₃) ₂	≈ 75	78 (<i>S</i>)	- 2.8

[a] In CHCl_3 , 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.

ein offenkettiges Acetal-Derivat abläuft^[12]. Ob die beobachtete asymmetrische Induktion im Oxonium-Ion **5** (Addition) oder im Halbacetal-Derivat **6** (Substitution) stattfindet, ist noch nicht geklärt.

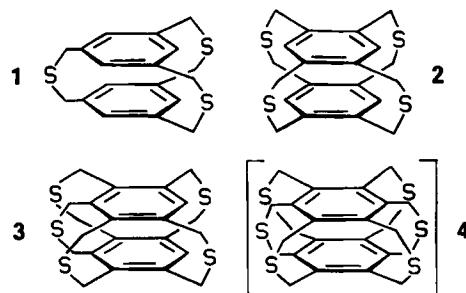
Eingegangen am 20. Mai 1985 [Z 1307]

- [1] A. Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1295.
- [2] Bei aromatischen Aldehyden kann die Reaktion auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.
- [3] T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* 89 (1977) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 817.
- [4] Sakurai et al. beschrieben kürzlich ebenfalls eine einstufige Homoallyl-ethersynthese mit Siliciumalkoxiden: H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2808.
- [5] Homoallyl ethersynthesen durch Lewis-Säure-katalysierte nucleophile Substitution an Acetalen mit Allyltrimethylsilan sind bekannt: A. Hosomi, M. Endo, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1976, 941; 1978, 499.
- [6] Bei der Umsetzung von Alkyltitananiden mit Aldehyden wird das Carbonylsauerstoffatom gegen eine Amino- und eine Alkygruppe ausgetauscht: D. Seebach, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2598; D. Seebach, A. K. Beck, M. Schiess, L. Widler, A. Wonnacott, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1807.
- [7] Dieser Alkohol ist käuflich. Wir stellten ihn in drei Stufen ans (*R*)-Mandelsäure her (auch die (*S*)-Form ist erhältlich): J. P. Guetté, N. Spassky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4217.
- [8] Die Diastereoselektivitäten (%) ds von **3** wurden durch GC (OV-1701, 18 m Kapillarsäule) und ¹³C-NMR-Analyse der Rohprodukte bestimmt; die ee-Werte wurden durch ¹⁹F-NMR-Analyse der entsprechenden Mosher-2-Methoxy-2-phenyl-2-trifluormethylessigsäure(MTPA)-Ester erhalten.
- [9] Mit racemischem 1-Phenylethanol können doppelt soviele diastereomere Zwischenstufen **5** und **6** gebildet werden wie mit enantiomerenreinem (zwei vs. eines für **5** und vier vs. zwei für **6**).
- [10] M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3761.
- [11] Die absolute Konfiguration wurde durch Literaturvergleich der α -Werte bestimmt: **4a** wurde durch katalytische Hydrierung (H_2/Pt) in (*S*)-1-Phenyl-3-hexanol überführt: L. F. Hewitt, J. Kenyan, *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 1094; **4b**: R. W. Hoffmann, T. Herold, *Chem. Ber.* 114 (1981) 375.
- [12] Asymmetrische Synthesen über cyclische chirale Acetale: W. J. Richter, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5119; J. M. McNamara, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7371; W. S. Johnson, C. Edington, J. D. Elliott, I. R. Silverman, *ibid.* 106 (1984) 7588; S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2513; A. Ghribi, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3083; A. Mori, J. Fujiwara, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 83.

Erste sechsfache Brückenbildung in einem Schritt**

Von Wolfram Kißener und Fritz Vögtle*

Während der einstufige drei-^[1], vier-^[2] und fünffache^[2] Brückenschlag zwischen zwei Benzolringen vor einigen

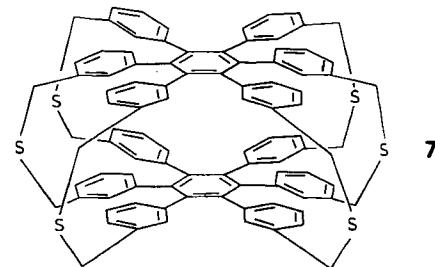
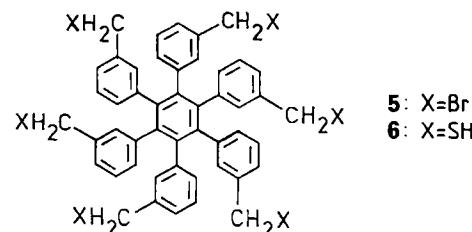


[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. W. Kißener
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

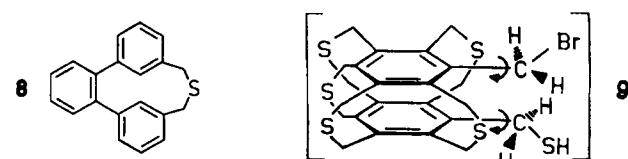
[**] Wir danken Prof. F. W. Röllgen und Dipl.-Chem. S. S. Wong (Bonn), Prof. H. Egge (Bonn), Prof. H. Höberg und Dr. D. Henneberg (Mülheim a. d. Ruhr) und Dr. G. Eckhardt (Bonn) herzlich für die massenspektrometrischen Untersuchungen, Prof. H. Irmgartinger (Heidelberg) für Kristallstudien und Dr. B. Steffan und Herrn C. Schmidt (Bonn) für die 400 MHz-¹H-NMR-Spektren.

Jahren am Beispiel der Phane **1–3** gelungen ist, war eine sechsfache Überbrückung, z. B. zum zehngliedrigen „Superphanhexasulfid“ **4**, in einem Schritt trotz vieler Bemühungen nicht möglich^[1–4].

Wir gingen von der Annahme aus, daß die bisherigen Versuche nicht wegen der Anzahl der Brücken, sondern vor allem wegen der sterischen Spannung erfolglos blieben. Basierend darauf fanden wir nun, daß auch sechs Brücken durchaus intermolekular geknüpft werden können, wenn sterisch weniger überladene Edukte miteinander umgesetzt und Caesium-Effekt^[5] sowie Verdünnungsprinzip genutzt werden. Ein Beispiel ist die Reaktion von Hexakis[3-(brommethyl)phenyl]benzol **5**^[6] mit dem entsprechenden Hexathiol **6**^[7] zu **7**.



Das 22gliedrige polycyclische Hexasulfid **7** fällt nach einem von uns früher wiederholt optimierten allgemeinen Verfahren^[2,5] als schwachgelbe Kristalle vom $F_p > 320^\circ\text{C}$ (in ca. 0.1% Ausbeute) an. Das Massenspektrum (m/z 1416 (M^+)) zeigt das Molekülion als intensiven Peak. Die ¹H-NMR-Absorptionen des vorgereinigten kristallinen Rohprodukts sind in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel stark verbreitert. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel ($R_F = 0.61$) wird das mitentstandene Polykondensationsprodukt^[8], welches die breiten Signale hervorruft, abgetrennt. Danach werden für die CH_2 -Protonen ein AB-System ($\delta_A = 2.65$, $\delta_B = 3.2$, $J_{AB} = 15 \text{ Hz}$) und für die aromatischen Protonen scharfe Signale bei $\delta = 6.85\text{--}7.05$ beobachtet (in CD_2Cl_2). Diese Befunde weisen auf die all-anti-Konformation^[9] hin. Der Vergleich mit



dem konformativ beweglichen 2-Thia[3]ortho-terphenylophan **8**^[10] macht verständlich, daß **7** aufgrund sterischer Spannung konformativ fixiert sein kann, wobei nach Modellbetrachtungen das Hexaphenylbenzol-Gerüst als