

Tabelle 1. Trennfaktoren  $\alpha$  für einige gaschromatographische Trennungen von Epoxyalkohol-Enantiomeren an Hexakis(2,3,6-tris-O-pentyl)- $\alpha$ -cyclodextrin (I; 40 m Glaskapillare) und Hexakis(2,3,6-tris-O-hexyl)- $\alpha$ -cyclodextrin (II; 38 m Glaskapillare).

Epoxyalkohol (Trifluoracetylterivat)	$\alpha$	Säule	Säulentemp. [°C]
2,3-Epoxypropan-1-ol	1.110	I	45
2,3-Epoxy-2-methylpropan-1-ol	1.130	II	50
3,4-Epoxybutan-2-ol [a]	1.04/1.02	II	40
(Z)-2,3-Epoxypentan-1-ol	1.075	II	60
(Z)-3,4-Epoxyhexan-1-ol	1.139	II	60
(E)-3,4-Epoxyhexan-1-ol	1.096	II	60
(E)-2,3-Epoxy-3-methyl-4-penten-1-ol	1.121	II	60
(Z)-2,3-Epoxy-3-methyl-4-penten-1-ol	1.029	II	60
(E)-Epoxizimalkohol	1.103	II	100
(Z)-Epoxizimalkohol	1.020	II	100
(E)-4,5-Epoxyhexan-1-ol	1.030	I	60
(E)-2,3-Epoxyheptan-1-ol	1.020	II	60
(E)-2,3-Epoxy-4-octen-1-ol	1.019	I	80

[a] Vier Stereoisomere.

Epoxyalkohole getrennt wurden (2,3-Epoxypropan-1-ol, (E)-2,3-Epoxyheptan-1-ol, (E)-2,3-Epoxy-4-octen-1-ol (Abb. 2)), wurden die (2S)-Isomere vor den (2R)-Isomeren eluiert. Bemerkenswert ist, daß nicht nur die Epoxyderivate von Allylalkoholen, sondern auch Verbindungen, bei denen Epoxy- und Hydroxyfunktion durch bis zu drei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, separiert werden können.

Damit steht nun eine einfache und zuverlässige Methode zur Überprüfung der Enantiomerenzusammensetzung bei asymmetrischen Epoxidierungen, auch bei ee-Werten > 98%, zur Verfügung<sup>[10]</sup>.

eingegangen am 5. September 1988 [Z 2956]

- [1] W. E. Ladner, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7250.
- [2] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5974; b) R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1922.
- [3] D. Seebach, E. Hungerbühler, *Mod. Synth. Methods* **2** (1980) 91.
- [4] A. Pfenniger, *Synthesis* 1986, 89.
- [5] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2543.
- [6] V. Schurig, *Kontakte (Darmstadt)* 1985, Nr. 2, S. 22.
- [7] Die Belegung erfolgte nach dem statischen Verfahren: J. Bouche, M. Verzele, *J. Gas Chromatogr.* **6** (1968) 501; siehe auch W. A. König, K. Ernst, *J. Chromatogr.* **280** (1983) 135.
- [8] a) W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 979; b) W. A. König, S. Lutz, P. Mischnick-Lübbecke, B. Brassat, G. Wenz, *J. Chromatogr.* **447** (1988) 193; c) W. A. König, P. Mischnick-Lübbecke, B. Brassat, S. Lutz, G. Wenz, *Carbohydr. Res.* **183** (1988) 11.
- [9] Ca. 0.1 mg der Probe werden in 0.2 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 0.05 mL Trifluoressigsäureanhydrid wird die Lösung 10 min bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird das Anhydrid im Stickstoffstrom entfernt und die Probe in Dichlormethan aufgenommen.
- [10] Kapillarsäulen mit perpentyliertem  $\alpha$ -Cyclodextrin werden in Kürze bei Macherey-Nagel (Düren) zu erhalten sein.

## Tellurobenzaldehyd durch „Staudinger-Chalcogenierung“ des Ylids Benzylidentriphenylphosphoran\*\*

Von Gerhard Erker\* und Regina Hock

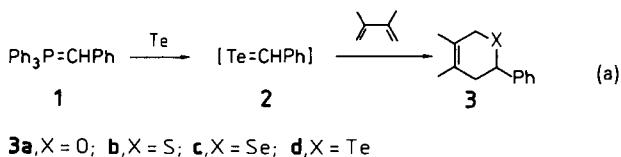
Die schweren Analoga der Ketone und Aldehyde  $R^1R^2C=X$  mit  $X = S, Se, Te$  zeichnen sich durch stärkere

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alfried-Krupp-Stiftung gefördert.

$\pi$ - und n-Donoreigenschaften sowie eine höhere  $\pi$ -Acceptorfähigkeit aus<sup>[11]</sup>. Wegen der daraus resultierenden veränderten chemischen Reaktivität kommt ihnen ein prinzipielles Interesse zu. Um systematische Veränderungen charakteristischer Eigenschaften feststellen zu können, ist es wichtig  $R^1R^2C=X$ -Verbindungen mit allen Chalcogenen X verfügbar zu haben. Wege zu Thioketonen und (den z.T. sehr reaktiven) Thioaldehyden sind seit langem bekannt<sup>[2-4]</sup>. Seit kurzem gibt es auch mehrere sehr gute Methoden, um hochreaktive Selenoaldehyde auf einfache Weise zu erhalten<sup>[3c, 5]</sup>. Unseres Wissens sind dagegen bisher noch keine der vermutlich noch instabileren Telluroaldehyde in freier Form hergestellt und durch Reaktionen charakterisiert worden<sup>[6]</sup>. Wir haben jetzt eine Methode, die sich schon zur Herstellung von reaktiven Selenoaldehyden bewährt hat<sup>[3c]</sup>, erfolgreich zur Synthese eines Telluroaldehyds verwendet.

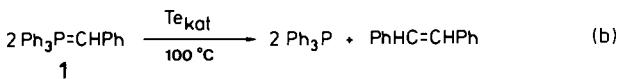
Nicht stabilisierte Phosphor-Ylide  $Ph_3P=CHR$  reagieren mit elementarem Selen zu Selenoaldehyden [ $RCH=Se$ ], die z.B. mit 2,3-Dimethylbutadien als 3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2H-selenapyrone (z.B. **3c**) abgefangen werden können. Aus  $Ph_3P=CHPh$  **1** haben wir durch Umsetzung mit Schwefel bei 50°C analog über Thiobenzaldehyd als Intermediat das 3,6-Dihydro-2H-thiopyran **3b** erhalten (71%)<sup>[7b]</sup>. Entsprechend kann Tellurobenzaldehyd **2** hergestellt werden [Gl. (a)], wenn das Chalcogen zuvor aktiviert



**3a**, X = O; **b**, X = S; **c**, X = Se; **d**, X = Te

wird. Dies geschieht, indem Tellurpulver (99.0%; Merck) in Toluol 12 h bei 105°C mit Triphenylphosphoran behandelt wird. Anschließend wird 2,3-Dimethylbutadien als Ablangreagens zugefügt. Dann gibt man bei 105°C langsam eine Lösung des Ylids **1** in Toluol zu. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Hexan extrahiert und chromatographiert (Kieselgel/Hexan). Nach Abtrennen von Triphenylphosphoran und Stilben (siehe unten) wird 3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-phenyl-2H-tellurapyran **3d**, das „Diels-Alder-Ablangprodukt“ des in situ gebildeten Tellurobenzaldehyds **2**, in 11% Ausbeute isoliert. Die leicht zersetzbare Tellurverbindung **3d** wurde durch Massen- und NMR-Spektren charakterisiert<sup>[7d]</sup>. Den Vergleich eines charakteristischen Bereichs der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der vier 3,6-Dihydro-2H-chalcogenapyrone **3a-d** zeigt Abbildung 1.

Wird kein Ablangreagens zugesetzt, so reagiert **2** mit **1** zu Stilben [Gl. (b)]. Wegen der geringen thermischen Stabi-



lität des dabei entstehenden  $Ph_3PTe$ <sup>[8]</sup> kann diese mehrstufige Ylid-Alkyldien-Kupplungsreaktion schon mit katalytischen Mengen Tellur erreicht werden. In einem typischen Experiment wurden 5 g (14 mmol) **1** mit 0.18 g (1.4 mmol) Te in 100 mL Toluol 6 h auf 100°C erhitzt. Chromatographische Analyse einer Probe ergab, daß cis- und trans-Stilben im Verhältnis 1:9 gebildet wurden. Fraktionierende

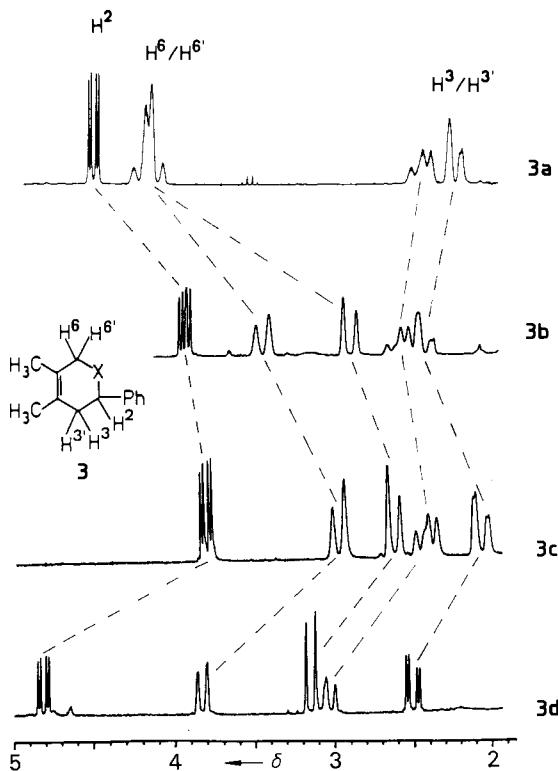


Abb. 1. Vergleich von Ausschnitten der 200MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen 3a–d [7].

Kristallisation aus Aceton/Methanol (1/7) lieferte *trans*-Stilben (61%) und Triphenylphosphoran (70%)<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 11. Oktober 1988 [Z 3001]

CAS-Registry-Nummern:

1: 16721-45-2 / 2: 118399-76-2 / 3d: 118399-77-2 / PhHC=CHPh: 103-30-0 / Te: 13494-80-9 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5.

- [1] E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6999; V. P. Rao, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1988, 647, zit. Lit.
- [2] H. Staudinger hat schon 1919 Thiobenzophenon durch Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$  mit Schwefel hergestellt [H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2** (1919) 635]. Wegen der sich jetzt abzeichnenden allgemeinen Verwendbarkeit schlagen wir die Bezeichnung „Staudinger-Chalconierung“ für diesen Reaktionstyp vor.
- [3] Beispiele für die Reaktion von Phosphor-Yliden a) mit Sauerstoff: H. J. Bestmann, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1899; b) mit Schwefel: H. Tokunaga, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 506; c) mit Selen: K. Okuma, J. Sakato, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6649; G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 624.
- [4] E. Vedejs, J. S. Stults, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5452; E. Vedejs, T. H. Eberlein, R. G. Wilde, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2220; S.-M. Choi, G. W. Kirby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 177; H. J. Reich, C. P. Jasperse, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5549; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* **109** (1987) 279; E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *ibid.* **108** (1986) 2985, zit. Lit.
- [5] a) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* **117** (1984) 187; R. H. Judge, D. C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5406; b) G. W. Kirby, A. N. Tretheway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1152; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* 1986, 71; G. A. Kraft, P. T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1314; M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, *ibid.* **110** (1988) 1976; c) Selenoketone: Y. Nishiyama, S. Hamanaka, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1326; A. Ishii, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 861; J. Nakayama, K. Akimoto, J. Niijima, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4423; P. T. Meinke, G. A. Kraft, J. T. Spencer, *ibid.* **28** (1987) 3887; T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 2079.
- [6] a) R. E. Lyons, E. D. Scudder, *Chem. Ber.* **64** (1931) 503; b) Metallkomplexe: H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C63; H. Fischer, U. Gerbing, *ibid.* **299** (1986) C7; H. Fischer, I. Pahshalidis, *ibid.*

348 (1988) C1; A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5939; C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) C53; W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 316; J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 161, zit. Lit.

- [7] a) **3a**: H. Griengl, K. P. Geppert, *Mh. Chem.* **107** (1976) 675; b) **3b**: J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **39** (1983) 1487; B. F. Bonini, G. Mazzanti, P. Zani, G. Maccagnani, G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgiani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 964; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; wesentliche Signale):  $\delta$  = 19.3, 20.2 (je CH<sub>3</sub>), 32.8 (C6), 39.9 (C3), 43.4 (C2); c) **3c**: siehe [3c]; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; wesentliche Signale):  $\delta$  = 19.9, 20.7 (je CH<sub>3</sub>), 24.1 (C6), 38.5 (C2), 40.8 (C3); d) **3d**: MS (EI, 70 eV): *m/z* ( $M^+$ ) 303–296, rel. Intensitäten gef. (ber.): 0.13 (0.14)/1.00 (1.00)/0.12 (0.13)/0.95 (0.93)/0.06 (0.08)/0.55 (0.58)/0.21 (0.23)/0.12 (0.14); exakte Masse: 302.0314 (302.0313); *m/z* ( $M^+$  – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (=PhCH=Te)) 221–212, rel. Intensitäten gef. (ber.): 0.08 (0.08)/1.00 (1.00)/0.11 (0.07)/0.91 (0.94)/0.08 (0.04)/0.54 (0.58)/0.23 (0.22)/0.13 (0.14)/0.03 (0.03)/0.07 (0.08); exakte Masse (gef. und ber.) 219.9531. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.80, 1.83 (je 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.41, 2.97, 4.80 (3 H, ABX,  $^3J$  = 10.9, 3.5 Hz), 3.07, 3.77 (2 H, AX,  $^3J$  = 11.8 Hz), 7.10–7.35 (5 H, m, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; wesentliche Signale):  $\delta$  = 18.2, 20.4 (je CH<sub>3</sub>), 4.3 (C6), 34.6 (C2), 42.7 (C3).
- [8] R. A. Zingaro, B. H. Steeves, K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **4** (1965) 320; W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *ibid.* **113** (1976) C35.
- [9] Für Beispiele formal ähnlicher Olefin-Bildungsreaktionen siehe a) T. Severengiz, W.-W. du Mont, D. Lenoir, H. Voss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1041 [thermisch induzierter Zerfall von H<sub>3</sub>CC(=Te)OSiMe<sub>3</sub> zu Me<sub>3</sub>SiO(CH<sub>3</sub>)C=C(CH<sub>3</sub>)OSiMe<sub>3</sub>]; b) G. Wittig, W. Böll, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2529 [Bildung von PPh<sub>3</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH=CHOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> aus Ph<sub>3</sub>P=CHOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]; siehe dazu auch E. Anders, T. Clark, T. Gaßner, *ibid.* **119** (1986) 1350.

## Zur B=O=B/C=C=C-Isosterie: Die Struktur von Me<sub>2</sub>B—O—BMe<sub>2</sub> im festen Zustand\*\*

Von Horst Borrmann, Arndt Simon und Heinrich Vahrenkamp\*

Diboroxane R<sub>2</sub>BOBR<sub>2</sub> **1** sind isoelektronisch zu Allenen R<sub>2</sub>CCCR<sub>2</sub>. Die Frage, ob sich diese isoelektronische Beziehung auch in echter Isosterie äußert, d. h. ob es Diboroxane mit linearer Koordination am Sauerstoff gibt, ist bis jetzt nicht mit ja zu beantworten. Elektronenbeugungs- und Kristallstrukturanalysen dreier monomerer Diboroxane ergaben Valenzwinkel am Sauerstoff von 144–166°<sup>[1]</sup>, wobei, wie bei den Disiloxanen, eine größere Winkelaufweitung eher sterische als elektronische Ursachen zu haben scheint. Dagegen sind vollständige schwingungsspektroskopische Analysen für die Diboroxane mit R = Vinyl (in allen drei Aggregatzuständen) und mit R = Methyl (**1a**, im festen Zustand) mit einer linearen B-O-B-Anordnung in Einklang<sup>[2]</sup>.

Me<sub>2</sub>B—O—BMe<sub>2</sub> **1a**

Speziell für das bei –16°C kristallisierende **1a** bot es sich deshalb an, zur endgültigen Abklärung eine Strukturbestimmung im festen Zustand vorzunehmen. Wir führten diese Strukturbestimmung<sup>[3]</sup> bei –160°C an Kristallen durch, die im Markröhrchen auf dem Diffraktometer nach der Bridgman-Technik<sup>[4]</sup> gezüchtet wurden. Ihr überraschendes Ergebnis ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Zwar ist **1a** wie vorhergesagt<sup>[2b]</sup> exakt zentrosymmetrisch, aber nicht wegen eines linearen BOB-Gerüsts, sondern weil es in der festen Phase dimer vorliegt. **1a** scheint

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dipl.-Chem. H. Borrmann, Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Wir danken Herrn P. Behrens für wertvolle Hilfe.