

- [1] a) D. M. Kern, *J. Chem. Educ.* 37 (1960) 14; b) M. Eigen, G. G. Hammes, *Adv. Enzymol. Relat. Subj. Biochem.* 25 (1964) 1; c) E. Magid, B. O. Turbeck, *Biochim. Biophys. Acta* 165 (1968) 515; d) I. Zelitch, *Annu. Rev. Biochem.* 44 (1975) 923; e) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 317; f) Y. Pocker, D. W. Bjorkquist, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6537; g) K. M. Merz, Jr., R. Hofmann, M. J. S. Dewar, *ibid.* 111 (1989) 5636; h) J. R. Damewood, Jr., R. A. Kumpf, W. C. F. Mühlbauer, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7640.
- [2] C. R. Coon, A. D. King, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1857.
- [3] B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 58.
- [4] a) L. Fredin, B. Nelander, G. Ribbegan, *Chem. Scr.* 7 (1975) 11; b) K. I. Peterson, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2439.
- [5] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 354.
- [6] a) B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forsén, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4628; b) J. O. Williams, C. von Alsenoy, L. Schäfer, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 76 (1981) 109; c) Y. Jean, F. Volatron, *Chem. Phys.* 65 (1982) 107; d) C. McMichael Rohlfing, L. C. Allan, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4958; e) M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 599.
- [7] Übersichten: a) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; b) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; c) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805; d) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685; e) J. L. Holmes, *Adv. Mass Spectrom.* 11 (1989) 53; f) J. K. Terlouw, *ibid.* 11 (1989) 984; g) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* 8 (1989) 513; h) F. W. McLafferty, *Science* (Washington, DC), im Druck.
- [8] Thermochemische Gesichtspunkte legen es nahe, daß es sich bei den Reaktanten im System  $(H_2O/CO_2)^{\oplus}$  um  $H_2O^{\oplus}$  und  $CO_2$  und nicht um  $H_2O$  und  $CO_2^{\oplus}$  handelt. Dies folgt unmittelbar aus den Ionisierungsenergien von  $H_2O$  (12.62 eV) und  $CO_2$  (13.78 eV); K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Press, Tokyo 1981.
- [9] Ausführliche Diskussion analytischer Aspekte von NRMS siehe F. W. McLafferty, C. Wesdemiotis, *Org. Mass Spectrom.* 24 (1989) 663.
- [10] Für die MO-Berechnungen wurde die CRAY-XMP-Version von Poples GAUSSIAN-82- und -86-Programmen verwendet. Stationäre Punkte (Minima und Übergangsstufen) wurden durch eine Analyse der Kraftkonstanten-Matrix charakterisiert. Nullpunktsschwingungsenergien (ZPVE) wurden unkorrigiert bei der Berechnung relativer Energien berücksichtigt. Das Ausmaß der Spin-Verunreinigung bei der Berechnung von Radikalkationen wurde durch Berechnung der  $\langle S^2 \rangle$ -Werte abgeschätzt. Für alle hier interessierenden Ionen betrugen die Abweichungen weniger als 10 % vom Idealwert  $\langle S^2 \rangle = 0.75$ .
- [11] Weiterführende Literatur: a) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983; b) K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [12] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [13] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) Suppl. 1.
- [14] Typische Beispiele, bei denen unter NRMS-Bedingungen kein „Recovery“-Signal nachzuweisen ist, obwohl die Neutralmoleküle stabil sind, siehe a) C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 689; b) T. Drewello, *Dissertation* (D 83), Technische Universität Berlin 1989; c) H. Egggaard, L. Carlsen, H. Florencio, T. Drewello, H. Schwarz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 93 (1989) 76; d) M. C. Blanchette, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.* 22 (1987) 701.
- [15] Weiterführende Literatur und viele Beispiele siehe N. Heinrich, H. Schwarz in J.-P. Maier (Hrsg.): *Ion and Cluster Spectroscopy and Structure*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [16] Zur Entstehung strukturell nicht charakterisierter  $(H_2O/CO_2)^{\oplus}$ -Komplexe bei der Reaktion von  $(CO_2)^{\oplus}$  mit  $H_2O$  siehe G. Romanowski, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 95 (1989) 223.

## Multiple 1,2-O-O-Verschiebung von *tert*-Butyl-diphenylsilylgruppen in Polyolen

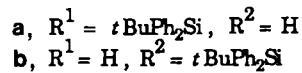
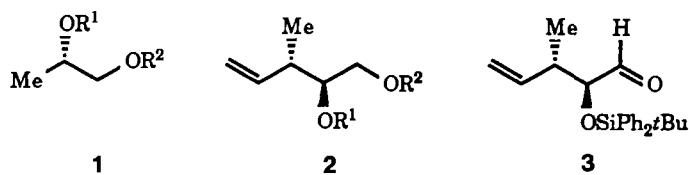
Von Johann Mulzer\* und Bernd Schöllhorn

*tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)- und *tert*-Butyldiphenylsilyl(TBDPS)-Gruppen gehören zu den Standardschutz-

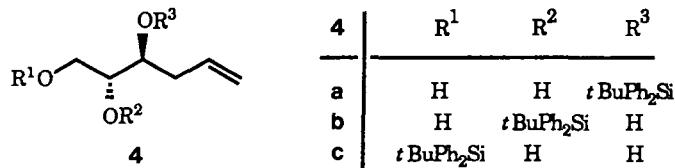
[\*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. B. Schöllhorn  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

gruppen für OH-Funktionen<sup>[1]</sup>. Die bei Polyolen zu erwartende O-O-Silylwanderung wurde bisher vorwiegend bei der weniger stabilen TBDMS-Einheit beobachtet<sup>[2]</sup>. Von der TBDPS-Gruppe sind zwei Beispiele, eine 1,3-<sup>[3]</sup> und eine 1,2-Verschiebung<sup>[4]</sup>, bekannt. Wir berichten nun über multiple 1,2-O-O-Wanderungen von TBDPS-Gruppen in den Polyol-derivaten **1**, **2**, **4–6**, **8**, **9** und **13**<sup>[5]</sup>.

Die Silylwanderung bedarf der Basenkatalyse (Standardbedingungen: Kaliumcarbonat in Methanol, 22 °C). Dabei isomerisieren **1a** und **2a** vollständig zu **1b** bzw. **2b**. Unter neutralen oder sauren Bedingungen ist die TBDPS-Gruppe wanderungsstabil. Die Reduktion des Aldehyds **3** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether führt deshalb einheitlich zu **2a**, die mit Natriumtetrahydroborat in Methanol dagegen ergibt quantitativ **2b**. Während der Reaktion ist **2a** als Zwischenprodukt nachweisbar.

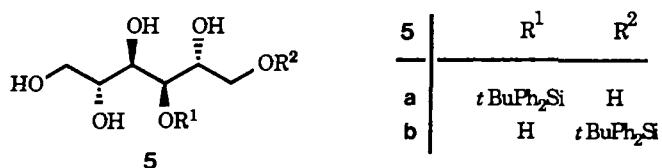


Aus dem Triolderivat **4a** bildet sich unter Standardbedingungen in 20 min ein 87:7:6-Gleichgewichtsgemisch (HPLC-Analyse) von **4c**, **4b** und **4a**, aus dem **4b** abgetrennt und erneut eingesetzt wurde. Nach 15 min erhält man dasselbe Produktverhältnis wie aus **4a**, ein Beweis dafür, daß die



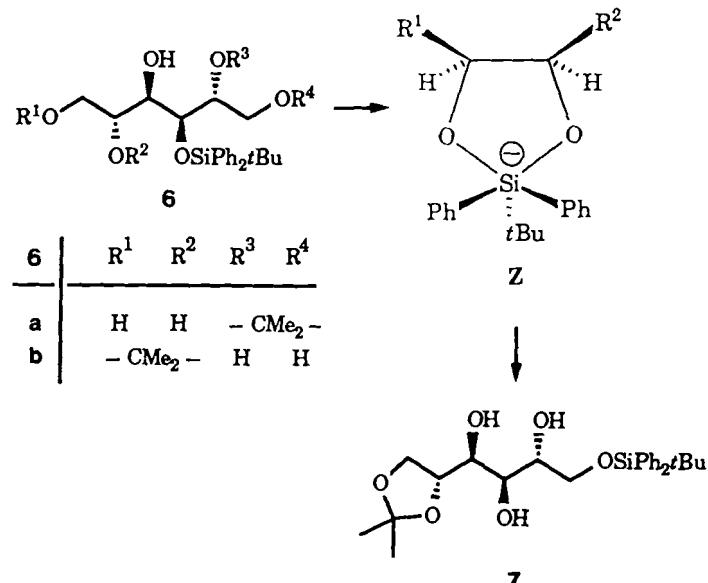
Silylwanderung reversibel in beide Richtungen abläuft. Ursache für die Gleichgewichtslage ist die Präferenz der sperrigen TBDPS-Gruppe für die primäre Position, die gegenüber den sekundären Positionen um ca. 8–9 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt ist, wegen der Reversibilität der Wanderungsschritte jedoch erst durch Versuch und Irrtum erreicht wird. Die Gleichgewichtseinstellung dauert deshalb um so länger, je größer die Zahl der beteiligten OH-Funktionen ist.

Das aus D-Mannit abgeleitete Pentol **5a** isomerisiert zu **5b**, das wegen der  $C_2$ -Symmetrie des ungeschützten Mole-

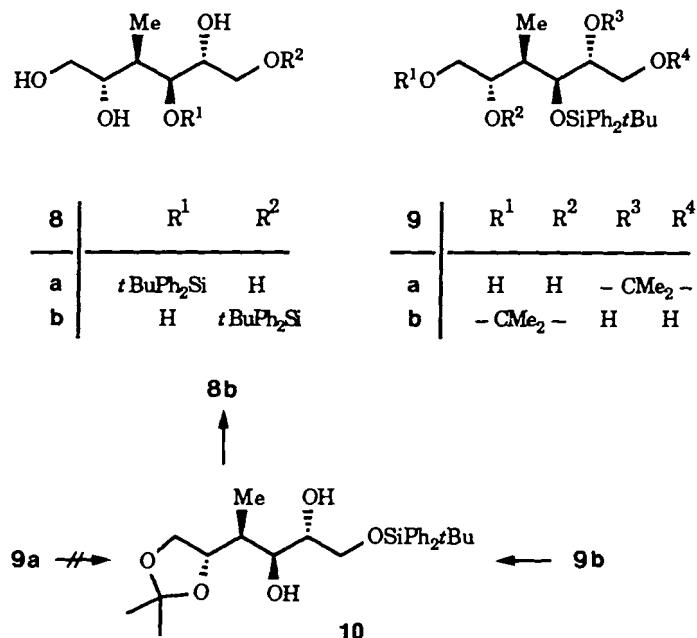


küls durch zwei- oder dreifache O-O-Wanderung entstanden sein kann. Beide Wege sind möglich, wie die einheitliche

Bildung von **7** aus **6a** und **6b** zeigt. Die *syn*- oder *anti*-Stellung der zu überquerenden OH-Funktionen und damit die konformative Spannung in der postulierten Zwischenstufe **Z**<sup>[2b]</sup> haben offensichtlich keinen Einfluß auf die Produktverteilung. Dieses Experiment beweist auch, daß die Silylwanderung – in Einklang mit **Z** – unter Retention an den Carbinolzentren erfolgt, da **7** sonst gegenüber den Vorläufern **6a/b** unterschiedlich epimerisiert sein müßte.

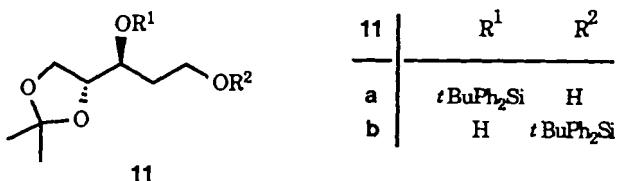


Durch den Einbau einer Methylverzweigung wird die Wanderung in Richtung dieser Verzweigung unterbunden: Derivat **8a** liefert unter Standardbedingungen nur **8b**; von den beiden Monoacetalen **9** bleibt **9a** unverändert, während

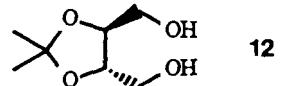


**9b** quantitativ **10** bildet, das bei der Acetalspaltung wieder **8b** liefert. Eine 1,3-Verschiebung<sup>[3]</sup> findet offensichtlich nicht statt. Zur weiteren Überprüfung dieses Befundes wurde das 1,3-Diol **11a** untersucht. Unter Standardbedingungen

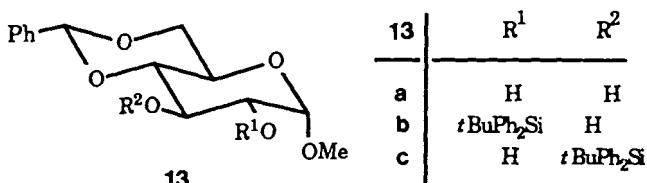
isomerisiert es *nicht* zu **11b**, erst konzentriertes Methanolat erzwingt diese Reaktion, doch mit geringem Umsatz über mehrere Tage.



Die Silylgruppe wandert intramolekular. Dies geht daraus hervor, daß unter Standardbedingungen nie Di- oder Entsilyleierung beobachtet wurde. Auch wird zu **4a** zugefügtes Diol **12** trotz der beiden primären OH-Funktionen nach der Gleichgewichtseinstellung von **4** unsilyliert wieder isoliert.



Die Strukturen der bisher genannten Produkte sind zweifelsfrei über die CH-OH-Kopplungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gesichert; primäre OH-Funktionen erkennt man am OH-Multiplett, sekundäre am OH-Dublett<sup>[5]</sup>. Auch cyclische 1,2-Diole zeigen das Phänomen der TBDPS-Wanderung. So wird das Glucosederivat **13a** mit TBDPS-Chlorid unter kinetischer Kontrolle zu einem 94:6-Gemisch der Monosilylether **13b** und **13c** silyliert. Unter unseren Standardbedingungen bildet sich dagegen innerhalb weniger Minuten ein 2:1-Gemisch von **13c** und **13b**. Kinetische und thermodynamische Kontrolle liefern also höchst unterschiedliche Resultate!



Präparativ lassen sich diese Befunde zum einen dazu nutzen, terminal monosilylierte Polyole wie **5b** oder **8b** zu erhalten, ohne über die entsprechenden stark hydrophilen und damit schlecht zu handhabenden freien Polyole gehen zu müssen; die geringen Beimengungen an sekundären Silyl-ethern können problemlos durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Zum anderen lassen sich zwei primäre Endgruppen über diese Wanderung einfach differenzieren. So ist aus **6** leicht **7** zugänglich, dessen freie sekundäre OH-Funktionen dann gemeinsam benziliert werden können. Anschließend kann man die terminalen Schutzgruppen getrennt abspalten. Ähnliches gelingt auch mit den Methylderivaten **8** und **9**, so daß sich solche größeren Monosaccharidblöcke in „ex-Chiral-Pool-Synthesen“ verwenden lassen.

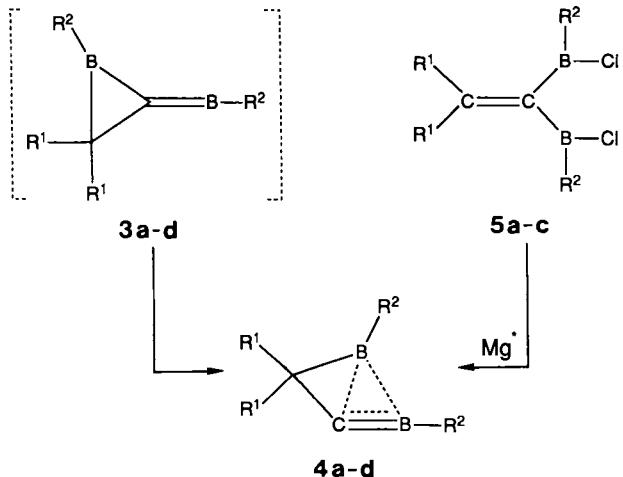
#### Allgemeine Versuchsvorschrift

TBDPS-geschütztes Polyol (1.0 g in 10 mL Methanol) wird mit 1 mL gesättigter methanolischer Kaliumcarbonatlösung bei 22 °C 10 min bis 12 h (DC-Kon-

trolle) gerührt. Dann wird mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung neutralisiert, eingetrocknet, mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und über Silicagel mit Hexan/Essigester oder Essigester/Methanol (**5b**, **5b**) chromatographiert. Durch Verwendung einiger Tropfen methanolischer Natriummethanolatlösung anstelle von Kaliumcarbonat lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Silylgruppe erheblich steigern.

Eingegangen am 4. Dezember 1989 [Z 3671]

- [1] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6190; T. Greene: *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1981, S. 47.
- [2] a) G. H. Dodd, B. T. Golding, P. V. Iouannou, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 2273; S. S. Jones, C. B. Reese, *ibid.* **1979**, 2762; K. K. Ogilvie, S. L. Beaucage, A. L. Schifman, N. Y. Theriault, K. L. Sadana, *Can. J. Chem.* **69** (1981) 203; b) W. Köhler, W. Pfleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1855.
- [3] U. Peters, W. Bankova, P. Welzel, *Tetrahedron* **43** (1987) 3803.
- [4] J. Jurczak, S. Pikul, K. Ankner, *Pol. J. Chem.* **61** (1987) 767.
- [5] Über Synthese, Eigenschaften und präparative Verwendung der Verbindungen **2**–**9** und **10** werden wir gesondert berichten.



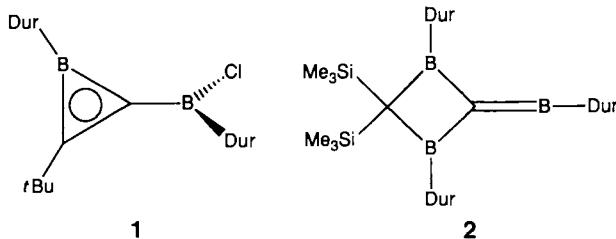
Schema 1. a: R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = tBu; b: R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Dur (=2,3,5,6-Tetramethylphenyl); c: R<sup>1</sup> = GeMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Dur; d: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H.

## Struktur eines nichtklassisch verbrückten Methylenborans im Kristall \*\*

Von Christine Wieczorek, Jürgen Allwohn,  
Günter Schmidt-Lukasch, Ralf Hunold, Werner Massa  
und Armin Berndt \*

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Dreiringe mit Bor als Ringglied sind effektive σ-Komponenten für starke σ-π-Wechselwirkungen. Die geometrischen Konsequenzen derartiger Wechselwirkungen in **1** mit trikoordiniertem Bor als π-Komponente haben wir kürzlich beschrieben<sup>[1]</sup>. Dikoordinierte Boratome mit formal leerem p-Orbital am Bor sind wirksame π-Komponenten für σ-π-Wechselwirkungen, die in **2**<sup>[2]</sup> und ähnlichen Methylenboran-



nen<sup>[3]</sup> signifikante Abstandsänderungen gegenüber Molekülen mit B-C-Doppelbindung ohne starke σ-π-Wechselwirkung hervorrufen<sup>[4]</sup>. Die Kombination einer Boracyclopropan-Einheit mit einem dikoordinierten Boratom in **3** (**3a**<sup>[6]</sup>) lässt eine besonders starke σ-π-Wechselwirkung erwarten. Nach Rechnungen<sup>[7, 8]</sup> führt diese zur verbrückten Struktur<sup>[9]</sup> **4** mit einem nicht weniger als 65° kleineren B-C-B-Winkel als in **3** (Schema 1). Diese Vorhersage wird hier experimentell bestätigt.

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, C. Wieczorek, J. Allwohn, Dr. G. Schmidt-Lukasch, Dr. R. Hunold, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die kristallinen Methylenborane **4b,c** sind aus **5b,c**<sup>[11]</sup> und Bogdanović-Magnesium<sup>[12]</sup> in Diethylether (3 Tage Röhren) zugänglich. Nur **4c** lässt sich (aus Hexan, Toluol) in Form von Einkristallen gewinnen, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet sind; **4b** bildet feine faserige Nadeln. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **4c** im Kristall.

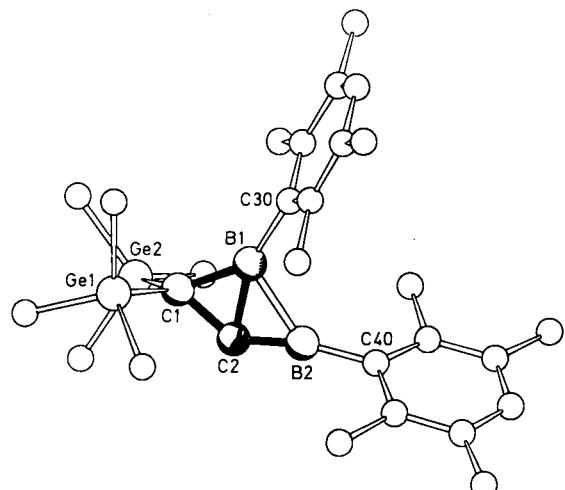


Abb. 1. Schakal-Zeichnung der Struktur von **4c** im Kristall.

stall<sup>[13]</sup>, in Tabelle 1 sind wichtige Abstände und Winkel von **4c** den für das unsubstituierte **4d** berechneten<sup>[7, 8]</sup> gegen-

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Strukturdaten von **4c** bzw. **4d** (Abstände in pm, Winkel in °).

	<b>4c</b> 6-31G* [7]	<b>4d</b> DZ + P [8]
C2-B2	135.1(9)	133.9
C2-B1	154.5(9)	152.7
C2-C1	147.5(8)	145.4
C1-B1	161.7(8)	158.1
B1-B2	183.9(9)	182.5
B1-C2-B2	78.5(4)	78.8
C2-B2-C40 [a]	168.8(6)	172.3
C2-B1-C30 [b]	162.4(5)	160.6
C1-B1-C30 [b]	140.3(5)	142.5

[a] Für **4d**: H statt C40. [b] Für **4d**: H statt C30.