

- [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. Ribbegard, *Chem. Scr.* 7 (1975) 11; b) K. I. Peterson, W. Klempere, *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. McMichel 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 $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$ und CO_2 und nicht um H_2O und CO_2^+ 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 Popes GAUSSIAN-82- und -86-Programmen verwendet. Stationäre Punkte (Minima und Übergangsstrukturen) 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 Neutalmoleküle stabil sind, siehe a) C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 689; b) T. Drewello, *Dissertation* (D83), Technische Universität Berlin 1989; c) H. Egsgaard, 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 $(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}_2$ -Komplexe bei der Reaktion von $(\text{CO}_2)^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2^+$ 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*-Butyldiphenylsilylgruppen in Polyolen

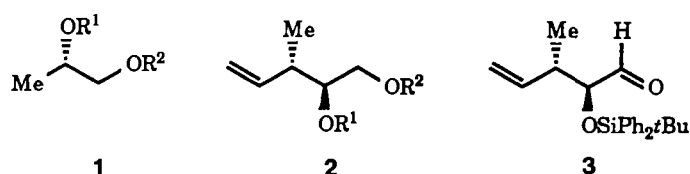
Von Johann Mulzer* und Bernd Schöllhorn

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

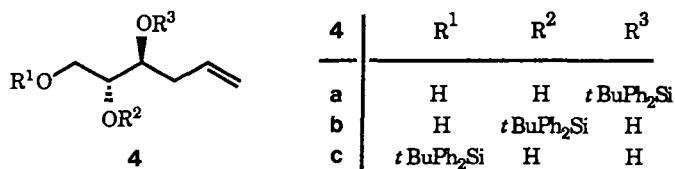
gruppen für OH-Funktionen^[1]. Die bei Polyolen zu erwartende O-O-Silylwanderung wurde bisher vorwiegend bei der weniger stabilen TBDMS-Einheit beobachtet^[2]. Von der TBDPS-Gruppe sind zwei Beispiele, eine 1,3-^[3] und eine 1,2-Verschiebung^[4], bekannt. Wir berichten nun über multiple 1,2-O-O-Wanderungen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

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 wandlungsstabil. 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.



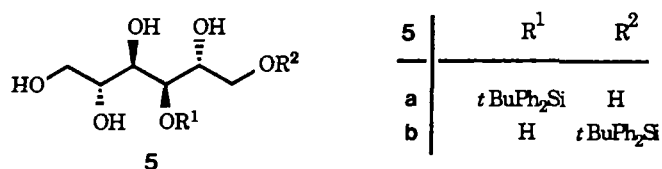
a, $\text{R}^1 = t\text{BuPh}_2\text{Si}$, $\text{R}^2 = \text{H}$
b, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = t\text{BuPh}_2\text{Si}$

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



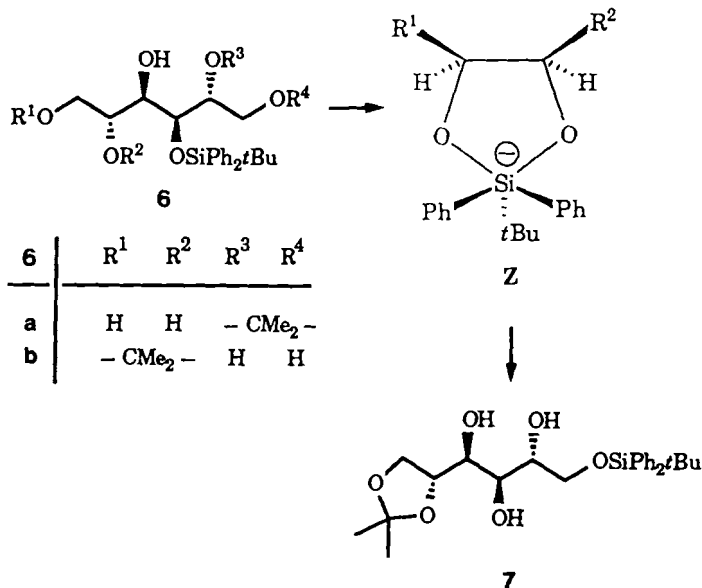
Silylwanderung reversibel in beide Richtungen abläuft. Ursache für die Gleichgewichtslage ist die Präferenz der sperrigen TBDPS-Gruppe für die primäre Position, die gegenüber den sekundären Positionen um ca. 8–9 kJ mol⁻¹ begünstigt ist, wegen der Reversibilität der Wanderungsschritte jedoch erst durch 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 C₂-Symmetrie des ungeschützten Mole-

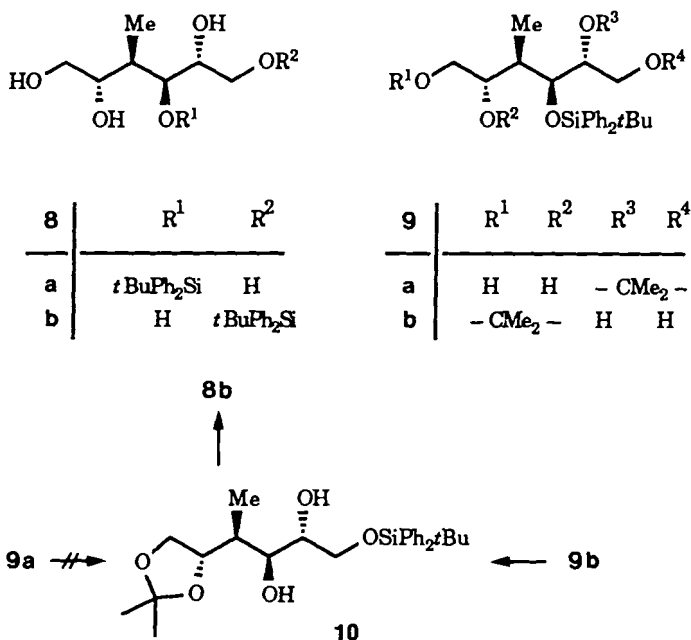


küls durch zwei- oder dreifache O-O-Wanderung entstanden sein kann. Beide Wege sind möglich, wie die einheitliche

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**^[2b] 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.

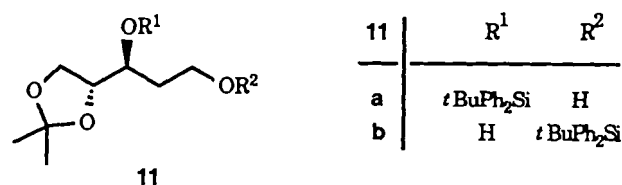


Durch den Einbau einer Methylverzweigung wird die Wanderung in Richtung dieser Verzweigung unterbunden: Derivat 8a liefert unter Standardbedingungen nur 8b; von den beiden Monoacetalen 9 bleibt 9a unverändert, während

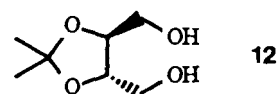


9b quantitativ 10 bildet, das bei der Acetalspaltung wieder 8b liefert. Eine 1,3-Verschiebung^[3] findet offensichtlich nicht statt. Zur weiteren Überprüfung dieses Befundes wurde das 1,3-Diol 11a untersucht. Unter Standardbedingungen

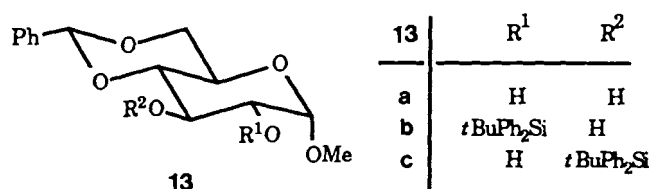
isomerisiert es *nicht* zu 11b, erst konzentriertes Methanolat erzwingt diese Reaktion, doch mit geringem Umsatz über mehrere Tage.



Die Silylgruppe wandert intramolekular. Dies geht daraus hervor, daß unter Standardbedingungen nie Di- oder Entsilylierung 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 ¹H-NMR-Spektrum gesichert; primäre OH-Funktionen erkennt man am OH-Multiplett, sekundäre am OH-Dublett^[5]. 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 Silylthern 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 benzyliert 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, einrotiert, mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und über Silicagel mit Hexan/Essigester oder Essigester/Methanol (**5b**, **8b**) 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]

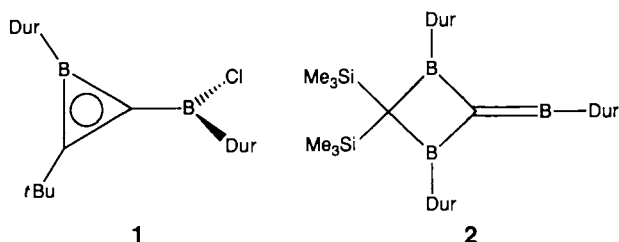
- [1] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6190; T. Greene: *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1981, S. 47.
 [2] a) G. H. Dodd, B. T. Golding, P. V. Iounnou, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 2273; S. S. Jones, C. B. Reese, *ibid.* **1979**, 2762; K. K. Ogilvie, S. L. Beaucage, A. L. Schiffman, N. Y. Theriault, K. L. Sadana, *Can. J. Chem.* **89** (1981) 203; b) W. Köhler, W. Pfeleiderer, *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**, **4–9** und **10** werden wir gesondert berichten.

Struktur eines nichtklassisch verbrückten Methylenborans im Kristall**

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

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

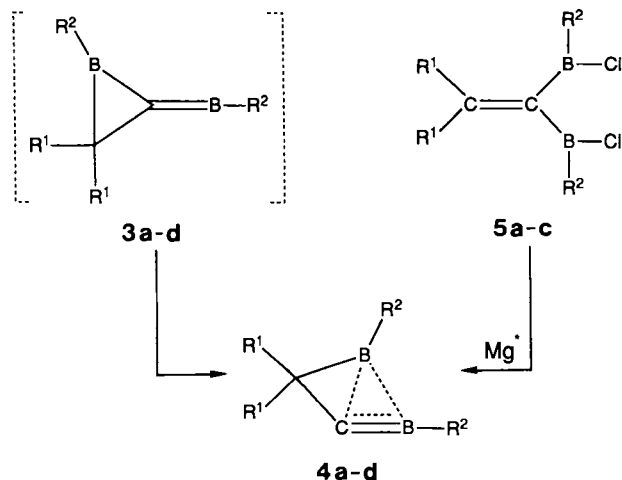
Dreiringe mit Bor als Ringglied sind effektive σ -Komponenten für starke σ - π -Wechselwirkungen. Die geometrischen Konsequenzen derartiger Wechselwirkungen in **1** mit trikoordiniertem Bor als π -Komponente haben wir kürzlich beschrieben^[1]. Dikoordinierte Boratome mit formal leerem p-Orbital am Bor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



nen^[3] signifikante Abstandsänderungen gegenüber Molekülen mit B-C-Doppelbindung ohne starke σ - π -Wechselwirkung hervorrufen^[4]. Die Kombination einer Boracyclopropan-Einheit mit einem dikoordinierten Boratom in **3** (**3a**^[6]) läßt eine besonders starke σ - π -Wechselwirkung erwarten. Nach Rechnungen^[7, 8] führt diese zur verbrückten Struktur^[9] **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. Wiczorek, 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.



Schema 1. a: $R^1 = \text{SiMe}_3$, $R^2 = t\text{Bu}$; b: $R^1 = \text{SiMe}_3$, $R^2 = \text{Dur}$ (=2,3,5,6-Tetramethylphenyl); c: $R^1 = \text{GeMe}_3$, $R^2 = \text{Dur}$; d: $R^1 = R^2 = \text{H}$.

Die kristallinen Methylenborane **4b,c** sind aus **5b,c**^[11] und Bogdanović-Magnesium^[12] in Diethylether (3 Tage Rühren) 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.

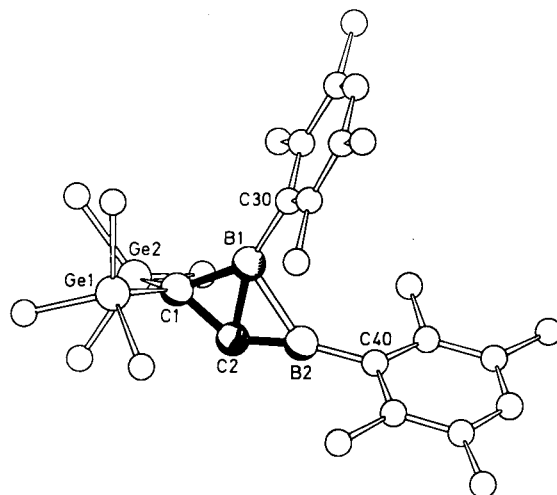


Abb. 1. Schakal-Zeichnung der Struktur von **4c** im Kristall.

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

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

	4c	6-31G* [7]	4d DZ + P [8]
C2-B2	135.1(9)	133.9	134.6
C2-B1	154.5(9)	152.7	153.9
C2-C1	147.5(8)	145.4	145.6
C1-B1	161.7(8)	158.1	159.0
B1-B2	183.9(9)	182.5	182.4
B1-C2-B2	78.5(4)	78.8	78.1
C2-B2-C40 [a]	168.8(6)	172.3	170.4
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.