

den C-Atomen C74-C76 (247–253 pm) des Toluolmoleküls koordiniert.

Die 2-Borataallengerüste in **4b** und **7** sind nahezu linear (177 bzw. 176°), die Ebenen Si1, C1, Si2 bilden mit den Ebenen C21, C2, C28 bzw. B2, C2, B3 Winkel von 86 bzw. 85°. Die C-B-Abstände des 2-Borataallengerüsts liegen mit 139–145 pm im Bereich der Werte für die B-C-Doppelbindungen von Aminomethylenboranen **10** (139–142 pm)^[11], zu denen sie isoelektronisch sind. Für die Stammverbindung **11** wurde ein B-C-Abstand von 143.5 pm berechnet^[12].

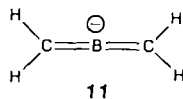
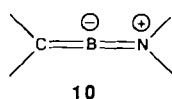


Tabelle 1 enthält eine Auswahl der physikalischen Daten der Verbindungen **3**, **4b**, **6** und **7**.

Eingegangen am 12. März,
veränderte Fassung am 31. Mai 1990 [Z 3851/3852]

[1] M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784.

[2] Nach der Reduktion von **1a, b** mit Lithium in Diethylether sind NMR-spektroskopisch keine Dimere nachweisbar.

[3] Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Cu_{Kα}-Strahlung: **3a**: C₃₂H₃₈Li₂B₂Si₄, Raumgruppe P1̄, Z = 2, a = 1191.6(3), b = 1207.7(3), c = 1552.3(3) pm, α = 78.44(2), β = 73.02(2), γ = 62.98(2)°, 4035 unabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o) bei –80 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 15.8 cm^{–1}), Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome, außer Lithium, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren. 373 Parameter, R = 0.062, R_w = 0.063 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). – **4b**: Toluol: C₄₁H₇₆B₂Si₄Li₂, Raumgruppe Pca2₁, Z = 4, a = 1773.3(2), b = 1255.2(2), c = 2078.0(1) pm, 3831 unabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o) bei –80 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 13.6 cm^{–1}), Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome, außer Lithium, Bor und C31, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Vollmatrixverfahren. 418 Parameter, R = 0.090, R_w = 0.051 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). Die Verfeinerung des „richtigen“ Enantiomers machte sich in einem um 0.4% besseren R-Wert bemerkbar. Die mäßigen Zuverlässigkeitsfaktoren sind auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen. – **7**: C₄₄H₆₆B₃Si₂Li, Raumgruppe P2₁, Z = 2, a = 1173.9(3), b = 1603.7(2), c = 1186.3(3) pm, β = 108.45(1)°, 2569 unabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o) bei –75 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 9.2 cm^{–1}), Wasserstoffatome auf berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome, außer Lithium, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren mit dreifacher Blockung. 452 Parameter, R = 0.064, R_w = 0.057 (Gewichte w = 1/σ²(F_o)). Die Verfeinerung des „richtigen“ Enantiomers machte sich in einem um 0.1% besseren R-Wert bemerkbar. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-230091 (**3a**), CSD-320092 (**4b**) bzw. CSD-320090 (**7**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Bisher kürzester B-Li-Abstand: 224 pm; G. Schmidt, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1111.

[5] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541.

[6] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 100 (1988) 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 926, zit. Lit.

[7] Vgl. G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner, W. Zündorf, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3794.

[8] In **3a** haben auch die o- und die m-C-Atome verschiedene chemische Verschiebungen.

[9] Solche Arylwanderungen finden in Borylmethylenboranen leicht statt: J. Allwohn, R. Hunold, M. Pilz, R. G. Müller, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 290.

[10] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 781.

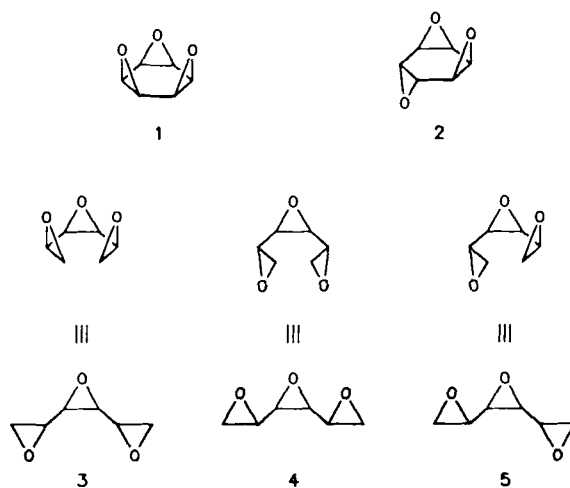
[11] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *ibid.* 120 (1987) 1069.

[12] J. C. Sheldon, G. J. Currie, J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8266. Ein Hinweis auf Versuche zur Erzeugung substituierter Bismethylenborate findet sich bei B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3253.

Ein leistungsfähiger Zugang zu linear konjugierten Triepoxiden – Trianhydrohexite vom allo-, galacto- und alto-Typ**

Von Jürgen Kammerer, Greta Rihs und Horst Prinzbach*

Die cis-/trans-isomeren Tris-σ-homobenzole wie die Benzotrioxide **1**^[1, 2] und **2**^[3, 4] unterscheiden sich in ihrer thermischen Stabilität, d.h. in ihrer Bereitschaft zur [σ2 + σ2 + σ2]-Cycloreversion^[5]. Für die mechanistisch relevante Bewertung der kinetischen Größen interessieren die thermochemischen Daten^[6] von **1** und **2** sowie von den linear konjugierten 3,4-cis-Triepoxyhexanen **3–5**, 1,2:3,4:5,6-Trianhydroderivaten des meso-Allits, meso-Galactits (Dulcits) und rac-Altrits^[7].

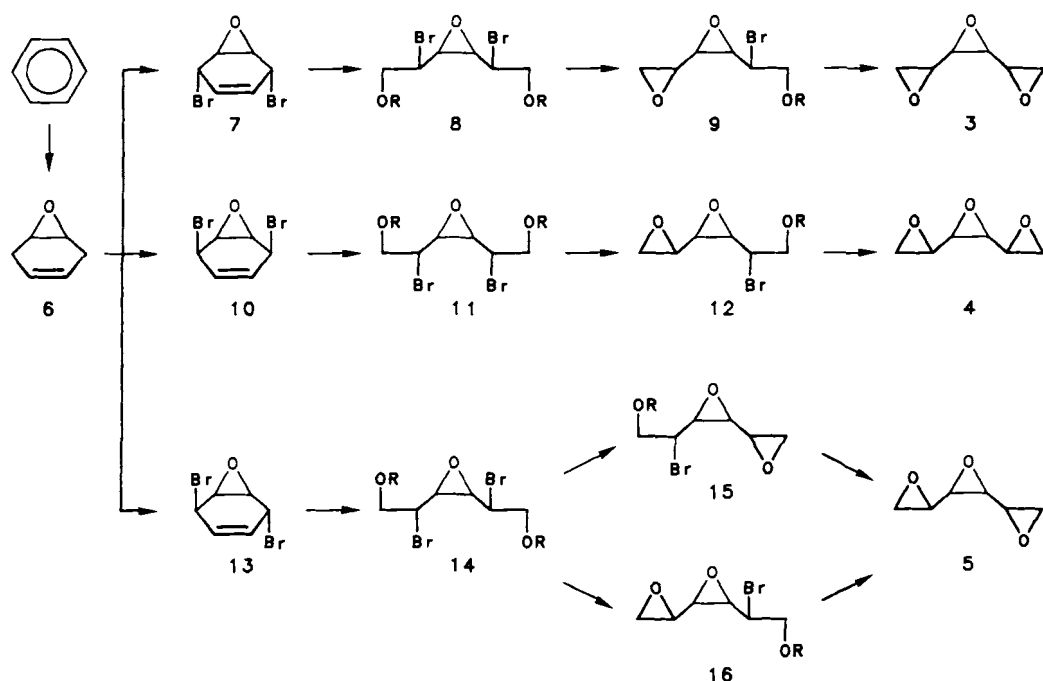


Die wie **1**^[5, 8] auch als C₆-Bausteine attraktiven Triepoxide **3–5**, aus Zuckervorstufen bislang nicht erhältlich, haben wir in enger Anlehnung an die Synthese von **1**^[1] hergestellt (Schema 1)^[9, 10]. Edukte sind die äquilibrierbaren und damit gezielt und effizient über das Epoxycyclohexen **6** herstellba-

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. J. Kammerer
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Greta Rihs
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Wir danken Dr. D. Hunkler und Prof. Dr. H. Fritz für NMR- und Dr. J. Wörth für MS-Messungen sowie Dr. L. Knothe für förderliche Diskussionen.



ren Dibromide **7**, **10** und **13**^[11]. Deren oxidative Spaltung mit Ozon (**13** reagiert nur langsam) führt nach reduktiver Aufarbeitung^[12] in durchweg hohen Ausbeuten (85–92%) zu den 2,5-Dibrom-3,4-epoxy-1,6-hexandiolen **8a** (*meso-galacto*, Fp = 97–99 °C, $J_{2,3(4,5)} = 7$ Hz, CDCl_3), **11a** (*meso-allo*, Fp = 115–117 °C, $J_{2,3(4,5)} = 9$ Hz) und **14a** (*rac-altro*, Fp = 78 °C, $J_{1,2} = 5.3$, $J_{1',2'} = 4.5$, $J_{2,3} = 9.8$, $J_{3,4} = 3.9$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6} = J_{5,6'} = 4.8$ Hz); sie wurden auch als Diacetate **8b**, **11b** und **14b** charakterisiert. Bei den Epoxidcyclisierungen zu **3–5** mußte a priori mit konkurrierenden Cyclisierungen (u.a. 6-*exo*-Pyranbildung) und vor allem mit der Reaktivität der Intermediate und Endprodukte gerechnet werden. In der Tat bildeten sich bei der Umsetzung von **8a**, **11a** und **14a** in protischen Lösungsmitteln unter Einsatz verschiedener Basen sehr komplexe Produktgemische. In aprotischem Medium hingegen (ca. 10^{-2} M THF-Lösungen), mit NaH als Base und bei einer Reaktionstemperatur von 0–20 °C oder unter Phasentransferbedingungen (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, KOH, Raumtemperatur), laufen die Epoxidcyclisierungen praktisch konkurrenzlos ab; kontinuierliche DC- und ^1H -NMR-Kontrolle lassen neben den unter Inversion gebildeten 2-Brom-3,4:5,6-diepox-1-hexanolen **9a** (*altro*)^[14], **12a** (*talo*), **15a** (*galacto*) und **16a** (*allo*) sowie den Triepoxyhexanen **3** (*allo*), **4** (*galacto*) und **5** (*altro*) keine weiteren Produkte erkennen. Mit 2.1 Äquivalenten NaH werden praktisch einheitlich die Triepoxide **3** (Fp ca. 30 °C), **4** (Fp = 74 °C) und *rac*-**5** (Öl) gebildet (0.1 M Ansätze, Ausbeuten 82–95%). Die gezielte Herstellung der Diepoxymitteliate ist hingegen, wie erwartet, problematisch: Mit 1.0 Äquivalent NaH entsteht nur aus **8a** selektiv das Diepoxid (**9a**, 90%, Öl, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{4,5} = 5.5$ Hz)^[9]; aus **11a** und **14a** entsteht hingegen jeweils ein ca. 1:1-Gemisch aus **4** und **12a** bzw. **5** und **15a/16a**, wobei die kinetischen und thermodynamischen Gegebenheiten nicht geklärt sind.

Die Triepoxide **3–5** sind anders als **1** und **2** gut löslich in Chloroform, Dichlormethan, Wasser, Acetonitril, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran; sie sind kaum löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und nahezu unlöslich in Petrolether. Die zwischen +30 und –65 °C invarianten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 1) weisen für **3** und **4** (gemittelte) C_s -Symmetrie aus. In den kaum differierenden ^1H -/ ^{13}C -NMR-

chemischen Verschiebungen und $J_{2,3(4,5)}$ -Kopplungskonstanten (5–6 Hz) ist indes generell das Übergewicht „offener“ unsymmetrischer Konformationen (H-C2(5)-C3(4)-H-Torsionswinkel von $> 150^\circ$) angezeigt. Die ^1H -NMR-Spektren werden – anders als die von **1**^[15] – durch Zusatz von Metall-Ionen nicht signifikant beeinflusst. Die Röntgenstrukturanalyse für das im Kristall nur angenähert C_s -symmetrische **4** (Abb. 2)^[16] manifestiert, speziell auch bezüglich der C-C-Bindungsängen, eine weitgehende Übereinstim-

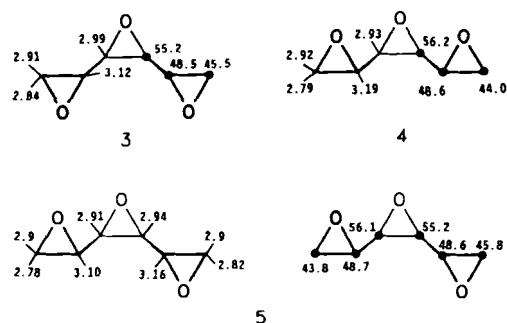


Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **3–5** (400 MHz-Gerät, CDCl_3 , ca. 30 °C).

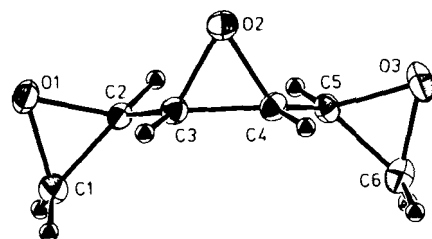
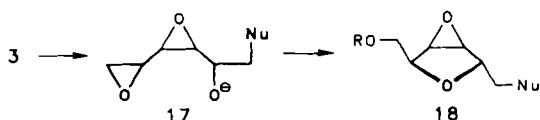


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.460(6), C2–C3 1.481(5), C3–C4 1.468(5), C4–C5 1.465(5), C5–C6 1.455(6), C1–O1 1.443(6), C2–O1 1.450(4), C3–O2 1.444(5), C4–O2 1.451(5), C5–O3 1.441(4), C6–O3 1.434(6); C1–C2–O1 59.5(2), C1–O1–C2 60.6(2), O1–C1–C2 59.9(3), C3–C4–O2 59.3(2), C3–O2–C4 61.0(3), O2–C3–C4 59.7(3), C5–C6–O3 59.8(2), C5–O3–C6 60.8(3), O3–C5–C6 59.4(3); H2–C2–C3–H3 171.3(4.3), H4–C4–C5–H5 –178.2(2.9), O1–C2–C3–O2 –96.5(0.4), O2–C4–C5–O3 96.0(0.3).

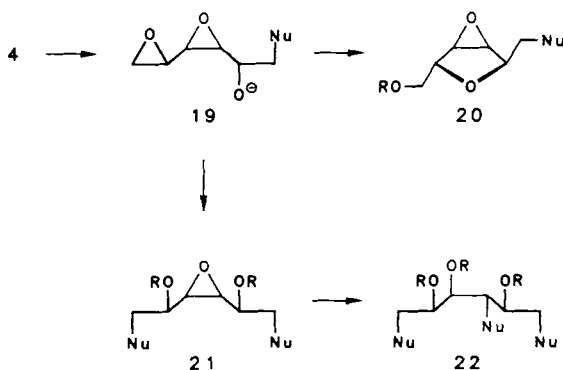
mung zwischen dem linear konjugierten Triepoxid **4** (im Mittel *exo/endo* 1.473/1.461 Å) und dem cyclisch konjugierten **1** (*exo/endo* 1.487/1.471 Å^[17]).

Das präparative Potential der linear konjugierten Triepoxide als C₆-Bausteine sei mit nachstehenden Modellreaktionen ausgewiesen. Aus **3** entstehen unter terminaler S_N2-Nucleophiladdition die Dianhydrohydroxylate **17**, für deren 5-*exo*-Ringschluß zu **18**, prinzipiell in Konkurrenz zu Epoxidwanderungen (Payne-Umlagerungen), eine hohe kinetische Begünstigung zu erwarten war. In gepufferter wäßriger Lösung (pH 7–8, 50 °C, Na₂HPO₄/KH₂PO₄) bildet sich in der Tat einheitlich das Diol **18a**, mit je 1.0 Äquivalent NaN₃ (70 min), NaSCH₂C₆H₅ (3.5 h) oder NaCN (5 h) entstehen die Derivate **18b–d** (> 90%). Selbst bei sehr großem Überschuß an Nucleophil (50.0 Äquivalente) ist die zweifache terminale Addition (C1, C6) nicht signifikant (zunehmend Folgereaktionen mit **18**).



R = H; **a**: Nu = OH, **b**: Nu = N₃, **c**: Nu = SCH₂C₆H₅, **d**: Nu = CN

Bei den Primärhydroxylaten **19** (aus **4**) ist, verglichen mit **17**, die konformative Situation für die Furanbildung (**20**) absehbar ungünstiger, mit der Konsequenz, daß sich durch die Erhöhung der Nucleophilkonzentration/Reaktionsdauer (unter sonst gleichen Bedingungen) gezielt auch 1,6-Bis- (**21**) und 1,3,6-Tris-addukte (**22**) herstellen lassen. So entsteht z. B. mit 1.0 Äquivalent NaN₃ (3 h) ein Gemisch aus 70 % **20a** und 30 % **21a**, mit 10.0 Äquivalenten NaN₃ (40 min) ein Gemisch aus 10 % **20a**, 85 % **21a** und 5 % **22a**, mit 50.0



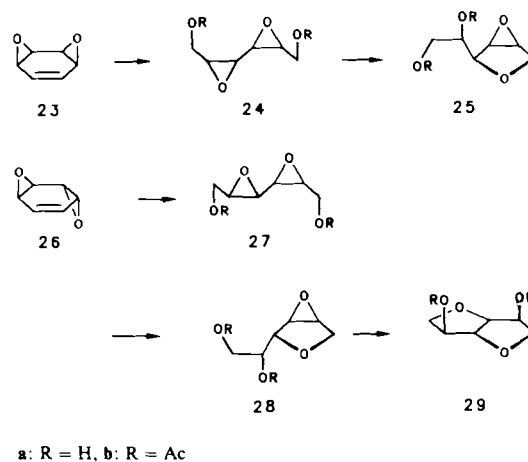
R = H; **a**: Nu = N₃, **b**: Nu = NH₂

Äquivalenten NaN₃ (70 h) quantitativ **22a**. Letzteres läßt sich katalytisch einheitlich zum Triaminotriol **22b** reduzieren.

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3913]

[1] R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **84** (1972) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 942; R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3318.

- [2] E. Vogel, H.-J. Altenbach, C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* **84** (1972) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 939.
- [3] R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3347.
- [4] C. H. Foster, G. A. Berchtold, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7939; *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3743.
- [5] B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Flentschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 757, zit. Lit.
- [6] Thermochemische Studie: H.-D. Beckhaus, J. Kammerer, H. Prinzbach, unveröffentlicht.
- [7] Die 3,4-*trans*-Triepoxide mit D-*ido*-, D-*manno*- und *rac*-*gluco*-Konfiguration wurden durch (unselektive) Oxidation der (*E*)-1,2:5,6-Dianhydrohex-3-ene hergestellt: J. Kuszmann, P. Sohár, *Carbohydr. Res.* **83** (1980) 63. Ein geringfügiger Anteil (2%) eines komplexen Trioxidgemischs aus der Oxidation eines ca. 7:3-Gemischs von (*E/Z*)-1,3,5-Hexatrien dürfte gemäß dem NMR-Spektrum Struktur **4** haben: P. Köll, M. Oelting, J. Kopf, *Angew. Chem.* **96** (1984) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 242; P. Köll, J. Kopf, J. O. Metzger, W. Schwarting, M. Oelting, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 199.
- [8] R. Schwesinger, W. Fritsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115** (1982) 946; W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1348.
- [9] Die neuen Verbindungen wurden durch Spektren (¹H-, ¹³C-NMR, IR, MS) und Elementaranalyse, die Alkohole generell auch als Acetate (R = Ac) charakterisiert.
- [10] J. Kammerer, *Dissertation*, Universität Freiburg 1990.
- [11] Vgl. den Einsatz dieser Dibromide für die Synthese von Anhydrokonduriten und Anhydroinositen in [3].
- [12] Versuche, die Ozonide zu den entsprechenden 1,6-Dialdehyden oder 1,6-Dicarbonsäuren aufzuarbeiten, sind an Konkurrenzprozessen gescheitert. Hingegen werden über die *syn/anti*-Benzoldiooxide **23** und **26** [13] nach Ozonisierung und reduktiver Aufarbeitung die 2,3:4,5-Dianhydrohexite **24a** (*meso-allo*)/**27a** (*rac-manno*) zugänglich, die sich in die *rac*-1,4:2,3-Anhydrohexite **25a** (*gluco*)/**28a** (*altro*) und 1,4:3,6-Dianhydroidit **29a** („Isoidit“) umwandeln lassen [10].



a: R = H, **b**: R = Ac

- [13] H.-J. Altenbach, E. Vogel, *Angew. Chem.* **84** (1972) 985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 937; E. Vogel, H.-J. Altenbach, E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **85** (1973) 862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1972) 838; H. Prinzbach, H.-W. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **16** (1975) 3073.
- [14] K. Bock, I. M. Castilla, I. Lundt, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **43** (1989) 264; vgl. J. G. Buchanan, A. R. Edgar, *Carbohydr. Res.* **10** (1969) 295.
- [15] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2427; R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *ibid.* **26** (1985) 1201; R. Schwesinger, *Inorg. Chim. Acta* **155** (1989) 145.
- [16] Kristallstrukturdaten von **4**: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SDP MULTAN 82). Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), *a* = 4.780(1), *b* = 9.407(1), *c* = 13.640(1) Å, *V* = 613.3 Å³, *Z* = 4, *ρ*_{ber} = 1.387 g cm⁻³, Nonius-Diffraktometer CAD4 mit Cu_{Kα}-Strahlung, von 2θ = 4°–150° wurden 782 Reflexe vermessen, davon 692 als beobachtet angenommen (*I* > 2σ(*I*)). *R* = 0.054. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54522, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] W. Littke, U. Drück, *Angew. Chem.* **86** (1974) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 539.