

$\delta = 13.66, 19.38, 20.62, 21.97, 22.62, 31.15, 79.54, 92.20, 116.56, 141.12$; EI-MS: m/z : 270 (M^+).

7: Zu einer Suspension von 4.0 g $\text{NaCN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1) in 80 mL THF/DMPU (10:1) tropft man unter Rückfluß 1.78 g (10 mmol) **1**, gelöst in 30 mL des Lösungsmittelgemisches, in 5 h zu. Nach 12 h unter Rückfluß wird wie oben aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel/Cyclohexan wird **7** als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 976 mg (6.2 mmol, 62%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.88$ (s, 6H) 2.16 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.36, 24.04, 103.05, 116.06, 160.45$; EI-MS: m/z : 160 (M^+).

9: Zu einer Suspension von $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in THF/DMPU (10:1) tropft man unter Rückfluß 2.03 g (10 mmol) **8** in 30 mL Lösungsmittel gelöst zu und erhitzt 12 h unter Rückfluß. **9** wird nach Aufarbeitung wie oben und Chromatographie in 10% Ausbeute (328 mg) isoliert. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.04$ (s, 12H), 2.08 (s, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.97, 24.11, 93.56, 111.58, 147.14$; CI-MS: m/z : 328 (M^+). Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus CH_2Cl_2 bei -30°C gewonnen.

Eingegangen am 4. Februar 1994 [Z 6670]

- [1] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954.
 [2] T. Bally, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 754–761.
 [3] T. Sugimoto, H. Awaji, Y. Misaki, Z. Yoshida, Y. Kai, H. Nakagawa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5792–5793.
 [4] A. Maercker, W. Brieden, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 933–938, zit. Lit.
 [5] W. Ando, Y. Haniu, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4815–4816; W. Ando, Y. Haniu, T. Takata, K. Ueno, *ibid.* **1985**, *26*, 3019–3022.
 [6] B. Czech, S. Quici, S. L. Regen, *Synthesis* **1980**, 113.
 [7] H. Hopf, H. Lipka, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2075–2084.
 [8] Röntgenstrukturanalyse von **9**: farblose Kristalle aus CH_2Cl_2 ; Kristallgröße $0.45 \times 0.45 \times 0.15$ mm; monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$; das Molekül liegt auf einem kristallographischen Symmetriezentrum; $a = 9.042(1)$, $b = 12.713(2)$, $c = 8.248(1)$ Å, $\beta = 99.54(1)^\circ$; $V = 934.9(4)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.17$ Mg m⁻³; $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$; $\text{MoK}\alpha$; $\lambda = 0.71071$ Å; Graphitmonochromator; $\omega/2\theta$ -Scan; $T = 293$ K; 2371 gemessene Reflexe, 2239 unabhängige, davon 1477 beobachtet [$I > 2.5 \sigma(I)$]; Lp-Korrektur, numerische Absorptionskorrektur $\mu = 0.268$ mm⁻¹ ($T_{\text{min}} = 0.958$, $T_{\text{max}} = 0.807$); Direkte Methoden (MULTAN), MolEN Programmpaket (Enraf Nonius); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2) im Vollmatrix-Verfahren, Schwratome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop verfeinert, Variable = 148, $R = 0.037$, $R_w = 0.045$, $S = 1.734$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = < 0.01$, $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0.175$ e Å⁻³; $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0.159$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380017 angefordert werden.
 [9] G. Eglington, I. A. Lardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154–1158; R. Gleiter, S. Rittinger, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 365–369.
 [10] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27–44.
 [11] R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *86*, 139–195, zit. Lit.
 [12] Ein anderer Zugang zu 2,3-Dialkyl-1,3-butadienen und einige Reaktionen dieser Substanzklasse wurden gerade beschrieben: H. Hopf, M. Theurig, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1099.

Synthese und Reaktivität eines Naphtho[1,8-bc]borets**

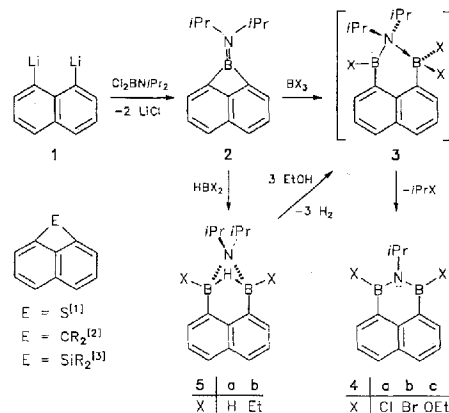
Achim Hergel, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

1,8-Überbrückte Naphthalinderivate sind strukturellchemisch – aufgrund der Verzerrung des Arengerüsts – sowie wegen ihres durch die Spannung im Vierring geprägten Synthesepotentials von Interesse. Verbindungen dieses Typs konnten bisher mit Schwefel, Kohlenstoff und Silicium in der Brücke^[1–3] syntheti-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. A. Hergel, Dr. H. Pritzkow
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
 Telefax: Int. + 6221/56-4197

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.



siert werden, während Versuche zur Herstellung der Stickstoff- und Sauerstoff-Analoga erfolglos verliefen^[4, 5].

Durch Umsetzung von 1,8-Dithionaphthalin **1** mit $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ gelang uns nun die Synthese der ersten Bor-überbrückten Verbindung **2** in 89% Ausbeute. Das farblose, kristalline **2** ist thermisch recht stabil und läßt sich unzerlegt sublimieren. Anhand der spektroskopischen Daten ist eine C_2 -Symmetrie des Moleküls erkennbar, die durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[6] bestätigt wird. Die leicht verkürzte B-N-Bindung (1.37 Å) liegt nahezu in der Ebene des Naphthalingerüsts, die Winkel innerhalb des Boretrings lassen auf eine starke Ringspannung schließen.

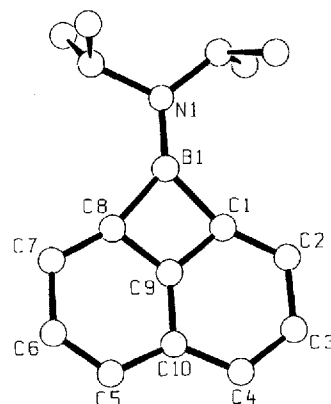


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-N1 1.375, 1.369(5), B1-C1 1.599, 1.601(5), B1-C8 1.602, 1.601(5), C1-C9 1.404, 1.403(4), C8-C9 1.397, 1.406(4); C1-B1-C8 86.2, 86.7(3), B1-C1-C9 85.6, 85.2(3), B1-C8-C9 85.7, 85.1(3), C1-C9-C8 102.6, 103.0(3).

2 reagiert unter milden Bedingungen mit BX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in einer neuartigen Ringexpansion zum Naphtho[1,8-cd][1,2,6]-azadiborinin **4a, b**. Als erster Schritt wird die Spaltung einer B-C-Bindung in **2** durch BX_3 zu dem nicht isolierbaren Zwischenprodukt **3** angenommen, aus dem sich unter Eliminierung von $i\text{PrX}$ (oder Propen + HX) der naphthoanellierte Heterocyclus **4** bildet. Durch Umsetzung von **2** mit Diboran und Diethylboran ($X = \text{H}, \text{Et}$) entstehen die μ -Diisopropylaminodiborane **5a, b**. Hierbei bildet sich eine B-H-B-Brücke aus, die eine Weiterreaktion verhindert. Die Verbindung **5a** ist somit ein stabilisiertes Isomer von **3** ($X = \text{H}$). Den Beweis hierfür liefert die Substitution der drei borgebundenen Wasserstoffatome in **5a** durch Ethoxygruppen. Aus dem Intermediat **3** ($X = \text{OEt}$) erfolgt die Abspaltung von Ethylisopropylether (oder Propen + EtOH) unter Bildung von **4c**.

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **5b** (Abb. 2) zeigt, daß die Boratome nahezu in der Naphthalinebene liegen. Der B-N-B-Winkel ist mit $75.5(3)^\circ$ auffallend klein, die Atome N-B-H schließen angenähert einen rechten Winkel ein.

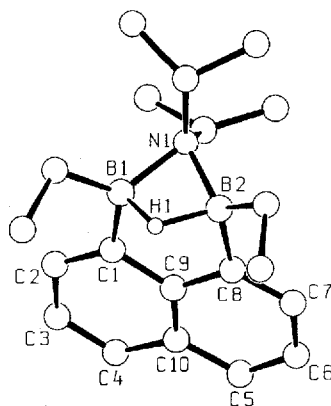


Abb. 2. Molekülstruktur von **5b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-B1 1.615(6), N1-B2 1.613(5), B1-C1 1.606(6), B2-C8 1.609(6), B1-H1 1.25(3), B2-H1 1.35(3), C1-C9 1.424(5), C8-C9 1.419(5); B1-N1-B2 75.5(3), N1-B1-C1 111.8(3), N1-B2-C8 112.3(3), B1-C1-C9 114.3(3), B2-C8-C9 114.0(3), C1-C9-C8 116.1(3).

5a weist eine temperaturabhängige Moleküldynamik auf, bei 220 K bestätigt das ^1H -NMR-Spektrum die Konstitutionen im Festkörper. Neben dem Aufspaltungsmuster des Signals der Naphthalinprotonen sind für die beiden Isopropylgruppen zwei Dubletts und zwei Septetts zu sehen. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren die Signale im aliphatischen Bereich und zeigen bei 370 K ein Dublett und ein Septett. Folglich unterliegt **5a**, im Gegensatz zu **5b**, bei höheren Temperaturen einem Austauschprozeß, der die beiden Methinprotonen und die vier Methylgruppen innerhalb der NMR-Zeitskala äquivalent werden läßt. Wir gehen davon aus, daß sich durch Öffnen der $\mu\text{-H}$ -Brücke ein Übergangszustand **3** ($\text{X} = \text{H}$) bildet; beide Wasserstoffatome der BH_2 -Einheit sind nun zur erneuten Überbrückung fähig, so daß im zeitlichen Mittel die zwei Isopropylgruppen äquivalent werden. Die temperaturabhängigen ^{11}B -NMR-Spektren bestätigen dies. Bei Raumtemperatur ist ein leicht verbreitertes Dublett (Kopplung $\mu\text{-H-B}$ nicht aufgelöst) zu sehen, welches bei Temperaturerhöhung in ein Quartett (370 K) übergeht. Dies ist erklärbar mit einer schnellen oszillierenden Bewegung der drei Wasserstoffatome auf einer Bahn um die Boratome, so daß diese für die Borkerne äquivalent werden. Dieses Phänomen ist mit dem untersuchten Austauschprozeß^[8] der Wasserstoffatome bei μ -Dimethylaminodiboran(6) vergleichbar. Hierbei wird bei 283 K im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Dublett eines Triplets und bei 377 K ein Sextett beobachtet.

Experimentelles

2: Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von $\text{Cl}_2\text{BN/Pr}_2$ (84.15 mmol) in 60 mL Hexan wird **1** (28.05 mmol) in 70 mL Ether (-30°C) getropft. Filtration und Sublimation ($52^\circ\text{C}/0.001$ Torr) liefern **2** in 89% Ausb., Schmp. 84°C . ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.70$ (dd, 2H), 7.60 (dd, 2H), 7.45 (dd, 2H), 3.90 (sept, 2H), 1.47 (d, 12H); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 163$ (br.), 148 (br.), 129.4 , 126.0 , 122.6 , 121.8 , 49.3 , 24.3 ; ^{11}B -NMR (29 MHz, CDCl_3): $\delta = 37$; Elektronenstoßionisations(EI)-MS: m/z (%): 237 (26) [M^+], 194 (56) [$\text{M}^+ - \text{iPr}$].

4a: BCl_3 wird bei -20°C in Hexan mit **2** umgesetzt. Aufarbeitung durch Kristallisation liefert **4a** in 92% Ausb., Schmp. 89°C (Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.49$ (dd, 2H), 7.60 (dd, 2H), 7.23 (dd, 2H), 4.96 (sept, 1H), 1.48 (d, 6H); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 139.7$, 137.6 , 133.8 , 126.8 , 51.6 , 22.6 ; ^{11}B -NMR (29 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.9$; EI-MS: m/z (%): 275 (43) [M^+], 260 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

4b: Herstellung analog **4a**, Ausb.: 53%, Schmp. 75°C (Zers.). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.71$ (dd, 2H), 8.12 (dd, 2H), 7.66 (dd, 2H), 5.25 (sept, 1H), 1.73 (d, 6H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.2$, 136.5 , 133.3 , 131.0 , 126.2 , 55.7 , 22.7 ; ^{11}B -NMR (29 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.6$; EI-MS: m/z (%): 365 (68) [M^+], 350 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

5a: **2** und LiBH_4 werden in Hexan mit Bortrifluorid-Ether in Ether versetzt. Filtration und Kristallisation aus Hexan liefert **5a** in 93% Ausb., Schmp. 110°C (Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 220 K): $\delta = 7.76$ (dd, 2H), 7.71 (dd, 2H), 7.45 (dd, 2H), 2.7 (sept, br., 1H), 2.58 (sept, 1H), 2.0 (br., 1H), 1.49 (d, 6H), 0.98 (d, 6H); ^1H -NMR (200 MHz, C_7D_8 , 370 K): $\delta = 7.59$ (dd, 2H), 7.51 (dd, 2H), 7.23 (dd, 2H), 2.68 (sept, 2H), 2.0 (br. 1H), 0.88 (d, 12H); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 146.9$, 143 (br.), 131.2 , 130.7 , 126.9 , 126.5 , 59 (br.), 21.8 ; ^{11}B -NMR (64 MHz, C_7D_8 , 270 K): $\delta = -10.3$ (d, br.); ^{11}B -NMR (64 MHz, C_7D_8 , 350 K): $\delta = -10.3$ (q); EI-MS: m/z (%): 251 (23) [M^+], 208 (100) [$\text{M}^+ - \text{iPr}$].

5b: **2** in Hexan wird Diethylboran langsam addiert. Durch Kristallisation erhält man **5b** in 82% Ausb., Schmp. 108°C (Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.69$ (dd, 2H), 7.61 (dd, 2H), 7.43 (dd, 2H), 3.10 (sept, 1H), 2.77 (sept, 1H), 2.11 (br., 1H), 1.3 – 1.7 (m, 4H), 1.22 (t, 6H), 1.07 (t, 6H), 0.59 (d, 6H); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 147.4$, 144 (br.), 131.8 , 129.7 , 126.9 , 126.1 , 56.5 , 51.1 , 25 (br.); ^{11}B -NMR (29 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0$; EI-MS: m/z (%): 307 (6) [M^+], 236 (100) [$\text{M}^+ - \text{Et} - \text{iPr}$].

4c: **5a** wird mit Ethanol versetzt und aus Hexan kristallisiert. Ausb.: 95%, Schmp. 85°C . ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.40$ (dd, 2H), 7.72 (dd, 2H), 7.35 (dd, 2H), 4.1 (q, br., 4H), 2.59 (sept, 1H), 1.23 (t, br., 6H), 0.90 (d, 6H); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.3$, 134.5 , 132.2 , 132.0 , 125.8 , 59 (br.), 47.9 , 18.9 , 17 (br.); ^{11}B -NMR (29 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.4$.

Eingegangen am 29. Januar 1994 [Z 6655]

- [1] R. W. Hoffmann, W. Sieber, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1967**, 703, 96; J. Meinwald, S. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6532.
- [2] R. J. Bailey, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 8116; M. Gessner, P. Card, H. Shechter, G. G. Christoph, *ibid.* **1977**, 99, 2371; P. J. Card, F. E. Friedli, H. Shechter, *ibid.* **1983**, 105, 6104; A. Kumar, F. E. Friedli, L. Hsu, P. J. Card, N. Mathur, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1663.
- [3] L. S. Yang, H. Shechter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 775.
- [4] W. D. Crow, C. Wenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1026; P. Flowerday, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 298; D. C. DeJongh, G. N. Evenson, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2152.
- [5] A. J. Gordon, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 4261; D. C. DeJongh, G. N. Evenson, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4093.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **2**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.108(4)$, $b = 14.204(7)$, $c = 14.288(7)$ Å, $\alpha = 74.35(4)$, $\beta = 76.08(3)$, $\gamma = 76.04(3)^\circ$, $V = 1510$ Å³, $Z = 4$; 4979 unabhängige Reflexe gemessen (Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan); Verfeinerung gegen F^2 [9] mit allen Reflexen, C, B und N anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen isotrop (342 Parameter), $R1 = 0.066$ (für 2350 beobachtete Reflexe, $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.207$ (für alle Reflexe) [10].
- [7] Kristallstrukturanalysen von **5b**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.762(11)$, $b = 15.35(2)$, $c = 14.20(2)$ Å, $\beta = 91.51(10)^\circ$, $V = 1909$ Å³, $Z = 4$; 3329 unabhängige Reflexe gemessen (Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan); Verfeinerung gegen F^2 [9] mit allen Reflexen, C, B und N anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen, Brücken-H-Atom in gefundener Lage isotrop verfeinert (230 Parameter), $R1 = 0.076$ (für 1560 beobachtete Reflexe, $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.217$ (für alle Reflexe) [10].
- [8] D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1505; R. E. Schirmer, J. H. Noggle, D. F. Gaines, *ibid.* **1969**, 91, 6240.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, 1993.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400 825 (**2**) und 400 824 (**5b**) angefordert werden.

Bemerkenswerte Stereoselektivität bei der Inhibition von α -Galactosidase aus Kaffeebohnen durch einen neuen Polyhydroxypyrrolidin-Inhibitor**

Yi-Fong Wang, Yoshikazu Takaoka und Chi-Huey Wong*

Zahlreiche natürlich vorkommende und synthetische Polyhydroxypyrrolidine und Piperidine (im folgenden als Azazucker bezeichnet) haben als Inhibitoren von Glycosidasen und Glycosyltransferasen Anwendung gefunden^[1]. Von diesen werden sowohl sechsgliedrige in Sessel- und Halbsesselkonformation vorliegende^[2,3] als auch fünfgliedrige^[1,3] Derivate eingesetzt. Es

* Prof. Dr. C.-H. Wong^[†], Dr. Y.-F. Wang, Dr. Y. Takaoka^[††]
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute
10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Telefax: Int. + 619/554-6731

[†] Zusätzliche Adresse: Frontier Research Program on Glycotechnology
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
Wako City, Saitama 351-01 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM44154) gefördert. Wir danken Prof. Dr. W.-D. Fessner für eine Probe von Fuculose-1-phosphat-Aldolase und Dr. A. B. Reitz für eine Referenzprobe von Verbindung **6**.