

Stichwörter: Aminierungen • Asymmetrische Synthesen • Chirale Auxiliare • Michael-Additionen • Sulfone

- [1] a) N. S. Simpkins in *Sulphones in Organic Synthesis*, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. 10 (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), Pergamon, Oxford, 1993; b) *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, C. J. Stirling), Wiley, Chichester, 1988; c) K. Schank, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1985, Vol. E11/2, S. 1132–1136; d) T. Durst in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 171–213; e) N. S. Simpkins, *Tetrahedron* 1990, 46, 6951–6984; f) L. Field, *Synthesis* 1978, 713–740.
- [2] a) P. Perlmutter in *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. 9 (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus), Pergamon, Oxford, 1992; b) M. Schäfer, K. Drauz, M. Schwarm, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1995, Vol. E21/5, S. 5588–5642; c) D. Enders, H. Wahl, W. Bettray, *Angew. Chem.* 1995, 107, 527–529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 453–457, zit. Lit.
- [3] a) D. Braghierioli, R. Avallone, M. D. Di Bella, *Tetrahedron: Asymmetry* 1997, 8, 2209–2213; b) H. Nakamura, H. Wu, J. Kobayashi, M. Kobayashi, Y. Ohizumi, Y. Hirata, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2494–2497; c) Y. Ichikawa, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 4957–4958; d) B. Beagley, P. H. Crackett, R. G. Pritchard, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1990, 773–781; e) Y. Girard, M. Larue, T. R. Jones, J. Rokach, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 1023–1026.
- [4] R. Pauly, A. Sasaki, P. Portier, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 237–240.
- [5] M. Hirama, H. Hioki, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 3125–3128.
- [6] J. de Blas, J. C. Carretero, E. Dominguez, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 4603–4606.
- [7] J. C. Wu, T. Pathak, W. Tong, J. M. Vial, G. Remaud, J. Chattopadhyaya, *Tetrahedron* 1988, 44, 6705–6722.
- [8] J. C. Carretero, R. G. Arrayas, J. Storch de Garcia, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 8537–8540.
- [9] D. DiPietro, R. M. Borzilleri, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 5856–5857.
- [10] D. A. Alonso, A. Costa, B. Mancheno, C. Najera, *Tetrahedron* 1997, 53, 4791–4814.
- [11] R. Giovannini, M. Petrini, *Synlett* 1997, 90–92.
- [12] a) C. J. M. Stirling, S. T. McDowell, *J. Chem. Soc. B* 1967, 343–348; b) C. J. M. Stirling, S. T. McDowell, *J. Chem. Soc. B* 1967, 348–351.
- [13] H. Hirama, H. Hioki, S. Ito, C. Kubuto, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 3121–3124.
- [14] A. Padwa, B. H. Norman, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 4801–4807.
- [15] a) D. Enders in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, 1984, S. 275–339; b) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* 1987, 65, 173–182; c) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* 1987, 65, 183–202.
- [16] S. Matsubara, M. Yoshioka, K. Utimoto, *Chem. Lett.* 1994, 827–830.
- [17] Kristallstrukturanalyse von (R,S)-**4b**: $C_{17}H_{28}O_3N_2S$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_1$ (Nr. 19), $a = 8.2728(4)$, $b = 10.3874(5)$, $c = 22.205(1)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1908.14$ Å 3 , $Z = 4$, $M_{\text{ber.}} = 340.49$, $\rho = 1.185$ g cm $^{-3}$. Kristalle aus Dichlormethan/n-Hexan, Kristallabmessungen ca. $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm, Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, CuK α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 1.54179$ Å). Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (Gensin, Gentan, aus Xtal3.2).^[18] Ein Teil der Wasserstoffpositionen konnte lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet. 1826 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 208 Parameter verfeinert, $R = 0.056$, $R_w = 0.046$; maximale Restelektronendichte $-0.4/+0.3$ e Å $^{-3}$. Die Konfiguration an C-8 wurde unter Verwendung der bekannten Konfiguration an C-3 festgelegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102345“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West Australien, Genf und Maryland, Lamb, Perth, 1992.
- [19] Zur Darstellung benutzte Software: Ball & Stick Version 2.2, A. Falk, N. Müller, G. Schoppel, L. Webb, Linz (Österreich), Stafford (Großbritannien).
- [20] a) J. Martens, S. Lübben, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 949–952; b) J. Wilken, C. Thorey, H. Gröger, D. Haase, W. Saak, S. Pohl, J. Muzart, J. Martens, *Liebigs Ann. Chem.* 1997, 2133–2146, zit. Lit.
- [21] Herstellung analog SAMP (S)-1, siehe Lit. [15].
- [22] V. Teetz, R. Geiger, R. Henning, H. Urbach, *Arzneim. Forsch.* 1984, 34, 1399–1401.
- [23] a) H. Feuer, F. Brown, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 1468–1471; b) H. Susuki, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 6114–6122; c) N. Yamazaki, H. Suzuki, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 6161–6164; d) D. Enders, R. Lochtmann, *Synlett* 1997, 355–357.
- [24] a) J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 1969, 34, 2543–2549; b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 512–519.
- [25] Das uns von der Hoechst AG zur Verfügung gestellte Ausgangsprodukt zur Synthese von RAMBO, (*R,R,R*)-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-carbonsäurebenzylester-Hydrochlorid, lag in einem Enantiomerenüberschuß von ee = 80 % vor (Bestimmung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch über den de-Wert des entsprechenden Mosher-Amids).
- [26] Alle neuen Verbindungen ergaben die erwarteten spektroskopischen Daten (IR, MS, NMR) und korrekte Elementaranalysen.

Die erste Si-H-B-Brücke: Kombination von 1,1-Organoborierung und Hydrosilylierung**

Bernd Wrackmeyer,* Oleg L. Tok und Yuri N. Bubnov

Das enorme Synthesepotential von Organobor-^[1] und Organosiliciumverbindungen^[2] ist umfassend beschrieben. Jedoch ist die Kombination reaktiver Spezies aus beiden Bereichen weniger intensiv bearbeitet worden.^[3–6] Es ist bekannt, daß in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen 1-Alkinylsilane mit Diorganoboranen sowohl unter 1,2-Hydroborierung^[4] als auch unter Spaltung der Si-C_{sp}-Bindung reagieren.^[5] Die 1,1-Organoborierung von 1-Alkinylsilanen findet statt, wenn man Triorganoborane wie Triethylboran **1** einsetzt und auf 100 °C erhitzt.^[3c, 6] Borverbindungen, die Silylgruppen mit Si-H-Gruppen enthalten, haben bisher wenig Beachtung gefunden.

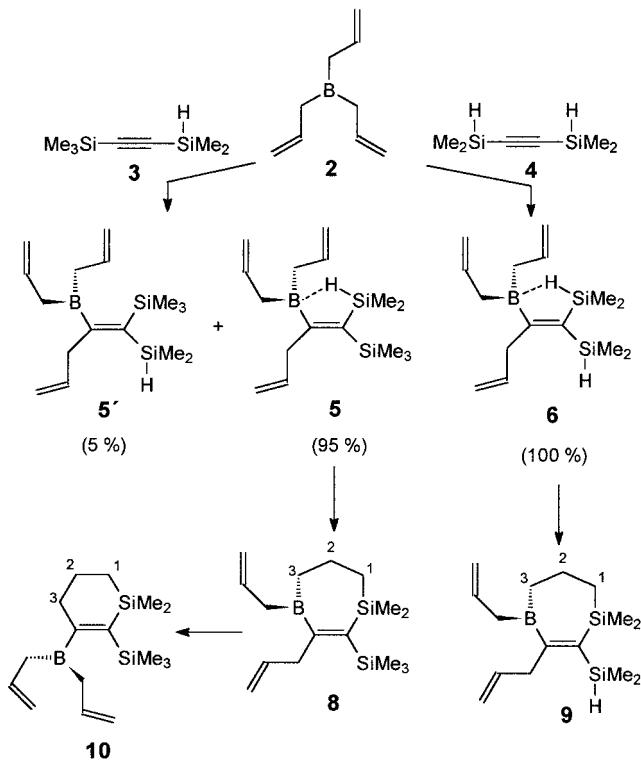
Wir haben jetzt festgestellt, daß viel milder Reaktionsbedingungen für die 1,1-Organoborierung verwendbar sind (Raumtemperatur, 0.5–1 h), wenn Triallylboran **2** anstelle

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Fax: (+49) 921-552157
E-mail: b.wrack@uni-bayreuth.de

Dr. O. L. Tok, Prof. Dr. Yu. N. Bubnov
INEOS, Russische Akademie der Wissenschaften, Moskau (Rußland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

von **1** und 1-Alkinylsilane mit Si-H-Bindungen, z.B. Dimethylsilyl(trimethylsilyl)ethin **3** und Bis(dimethylsilyl)ethin **4**, eingesetzt werden. Die Stellung der Silyl- und Borylgruppen an der C=C-Bindung in den Reaktionsprodukten wirft mindestens zwei Fragen auf: 1) Führt die Nachbarschaft zum dreifach koordinierten Boratom zur Si-H-Aktivierung, gibt es also eine Si-H-B-Brücke? 2) Finden Folgereaktionen zwischen den Si-H-Gruppen und den C=C-Bindungen der Allylgruppen statt? Den in Schema 1 gezeigten Verbindungen zufolge lauten die Antworten auf beide Fragen ja.



Schema 1. Reaktionen von **2** mit den 1-Alkinylsilanen **3** und **4**.

Die spektroskopischen Daten aller hier besprochenen Verbindungen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Präsenz von Si-H-B-Brücken in **5** und **6** folgt eindeutig aus den ¹H-, ¹¹B- und ²⁹Si-NMR- sowie aus IR-spektroskopischen Daten. Die ¹H-NMR-Signale der Brückenprotonen sind gegenüber den Signalen gewöhnlicher Si-H-Gruppen (etwa der zweiten SiHMe₂-Gruppe von **6**) breit, um ca. 1.5 ppm zu höherem Feld verschoben und wandern bei abnehmenden Temperaturen zu noch höherem Feld (-30°C ; $\Delta\delta = -0.3$); die ¹¹B-Kernabschirmung ist bei **6** und **5** 20 bzw. ca. 30 ppm höher als bei Derivaten ohne Si-H-B-Brücke; die ²⁹Si-Kernabschirmung verringert sich bereits bei Raumtemperatur um 34 (**6**, Abbildung 1) bzw. 44 ppm (**5**) und nimmt bei niedrigeren Temperaturen weiter ab (**5** (-30°C): $\delta^{(29)\text{Si}} = +18.0$). Dies steht im Gegensatz zu Ergebnissen, die bei Verbindungen mit Zr-H-Si-Wechselwirkungen erhalten wurden,^[7d] bei denen die ²⁹Si-Kernabschirmungen beträchtlich zunehmen, möglicherweise wegen des Vorliegens von Si-Zr-Bindungen. Die Kopplungskonstante $|J(\text{Si}^{29}\text{Si}, \text{H})|$ ist signifikant kleiner (um ca. 40 bis 55 Hz; z.B. **6**: $J(\text{Si}^{29}\text{Si}, \text{H}) = 146$ Hz für die Si-H-B-Brücke und 186 Hz für die Me₂SiH-Gruppe in *trans*-Stellung

Tabelle 1. ¹H- (500 MHz, CDCl₃, $J(\text{H,H})/\text{Hz}$), ¹³C- (125.8 MHz, CDCl₃, $J(\text{Si,C})/\text{Hz}$), ²⁹Si- (99.4 MHz, CDCl₃, $J(\text{Si,Si})/\text{Hz}$) und ¹¹B-NMR-Daten (160.5 MHz, CDCl₃) der Verbindungen **5–10**.

| |
|--|
| 5: $\delta^{(1)\text{H}} = 0.17$ (s, 9 H, Me ₃ Si, 6.5[Si]), 0.32 (d, 6 H, Me ₂ Si, 6.5[Si], 3.0), 1.82 (dd, 2 H, CH ₂ B, 15.3, 6.8), 2.00 (dd, 2 H, CH ₂ B, 15.3, 8.4), 2.76 (br., 1 H, SiH, 129.1[Si]), 3.03 (dt, 2 H, CH ₂ , 7.2, 1.3(t)), 4.82 (ddt, 2 H, <i>cis</i> -CH ₂ =, 10.2, 2.3, 1.2), 4.84 (ddt, 2 H, <i>trans</i> -CH ₂ =, 16.9, 2.3, 1.5), 5.01 (ddt, 1 H, <i>cis</i> -CH ₂ =, 9.9, 1.8, 1.2), 5.04 (ddd, 1 H, <i>trans</i> -CH ₂ =, 17.1, 3.4, 1.7), 5.74 (ddt 1 H, -CH=, 17.1, 9.9, 7.2), 5.91 (dddt, 2 H, -CH=, 16.9, 10.2, 8.4, 6.8); $\delta^{(13)\text{C}} = -0.4$ (Me ₂ Si, 49.3), 1.4 (Me ₃ Si, 50.8), 32.6 (br., CH ₂ B), 42.9 (CH ₂), 112.3 (CH ₂ =B), 116.1 (CH ₂ =), 136.1 (-CH=), 136.7 (56.5), 138.9 (-CH=B); 186.5 (br., =C-B); $\delta^{(29)\text{Si}} = -12.1$ (Me ₃ Si, 10.0), 12.6 (Me ₂ HSi, 10.0), ${}^2\Delta^{10/11}\text{B}^{(29)\text{Si}} = -46$ ppb; $\delta^{(11)\text{B}} = 51.6$ |
| 6: $\delta^{(1)\text{H}} = 0.22$ (d, 6 H, Me ₂ Si, 6.7[Si], 3.8), 0.27 (d, 6 H, Me ₂ Si, 6.4[Si], 3.4), 2.05 (br., 4 H, CH ₂ B), 3.08 (dt, 2 H, CH ₂ , 7.2, 1.4 (t)), 3.18 (br., 1 H, <i>cis</i> -SiH, 146.0[Si]), 4.37 (sept, 1 H, <i>trans</i> -SiH, 186.0[Si], 3.8), 4.85 (ddd, 2 H, <i>cis</i> -CH ₂ =, 10.1, 1.4, 1.4), 4.88 (ddd, 2 H, <i>trans</i> -CH ₂ =, 17.4, 1.4, 1.4), 5.02 (ddd, 1 H, <i>cis</i> -CH ₂ =, 9.8, 1.8, 1.2), 5.06 (ddd, 1 H, <i>trans</i> -CH ₂ =, 16.9, 3.5, 1.7), 5.75 (ddd, 1 H, -CH=, 16.9, 9.8, 7.2), 5.92 (m, 2 H, -CH=); $\delta^{(13)\text{C}} = -2.1$ (Me ₂ Si, 50.4), -1.3 (Me ₃ Si, 49.6), 33.8 (br., CH ₂ B), 42.2 (CH ₂), 112.9 (CH ₂ =), 116.3 (CH ₂ =B), 134.1 (56.1), 135.8 (CH=), 137.8 (CH=B), 185.5 (br., =C-B); $\delta^{(29)\text{Si}} = -31.0$ (Me ₂ HSi, 11.0), 3.2 (Me ₃ Si, 11.0), ${}^2\Delta^{10/11}\text{B}^{(29)\text{Si}} = -75$ ppb; $\delta^{(11)\text{B}} = 64.3$ |
| 7: $\delta^{(1)\text{H}} = 0.16$ (s, 9 H, Me ₃ Si), 0.25 (d, 6 H, Me ₂ Si), 0.95 (m, 9 H, CH ₃), 1.21 (q, 4 H, CH ₂ , 7.8), 2.23 (q, 2 H, CH ₂ , 7.6), 3.21 (br., 1 H, SiH, 150.9); $\delta^{(13)\text{C}} = -1.1$ (Me ₂ Si, 49.7), 1.8 (Me ₃ Si, 50.2), 10.2 (CH ₃), 13.5 (CH ₃), 19.1 (br., CH ₂), 30.7 (CH ₂), 133.8 (=C-Si, 56.5), 191.5 (br., =C-B); $\delta^{(29)\text{Si}} = -1.1$ (Me ₂ Si, 10.8, ${}^2\Delta^{10/11}\text{B}^{(29)\text{Si}} = -50$ ppb), -12.2 (Me ₃ Si, 10.8); $\delta^{(11)\text{B}} = 69.4$ |
| 8: $\delta^{(1)\text{H}} = 0.14$ (s, 9 H, Me ₃ Si, 7.0[Si]), 0.18 (s, 6 H, Me ₂ Si), 0.60 (dd, 2 H, H-1, 6.7[Si]), 1.39 (dd, 2 H, H-3, 6.6), 1.77 (m, 2 H, H-2), 2.23 (d, 2 H, CH ₂ B, 7.5), 3.26 (dt, 2 H, CH ₂ , 6.6, 1.5), 4.80 – 5.07 (m, 4 H, =CH ₂), 5.65 – 6.00 (m, 2 H, =CH-); $\delta^{(13)\text{C}} = 0.6$ (Me ₃ Si, 49.7), 3.0 (Me ₂ Si, 50.2), 18.2 (C-2), 19.5 (C-1, 49.8), 29.6 (br., C-3), 36.3 (br., CH ₂ B), 42.9 (CH ₂), 112.3 (=CH ₂), 113.9 (=CH ₂), 136.0 (=CH-), 136.6 (=CH-), 154.9 (=C-Si), 179.8 (br., =C-B); $\delta^{(29)\text{Si}} = -9.4$ (Me ₃ Si, 8.2), -4.3 (Me ₂ Si, 8.2); $\delta^{(11)\text{B}} = 80.5$ |
| 9: $\delta^{(1)\text{H}} = 0.10$ (s, 6 H, Me ₂ Si), 0.28 (d, 6 H, Me ₂ HSi, 4.1), 0.65 (dd, 2 H, CH ₂ -1, 7.3, 6.7), 1.41 (t, 2 H, CH ₂ -3, 6.6), 1.79 (m, 2 H, CH ₂ -2), 2.24 (d, 2 H, CH ₂ B, 7.8), 3.31 (dt, 2 H, CH ₂ , 6.7, 1.4), 4.39 (sept, 1 H, SiH, 4.1), 4.90 – 5.05 (m, 6 H, CH ₂ =), 5.72 (ddt, 1 H, -CH=, 16.9, 10.4, 6.6), 5.95 (m, 1 H, -CH=B); $\delta^{(13)\text{C}} = -1.5$ (SiMe ₂ H, 49.7), 0.9 (SiMe ₂ , 50.6), 18.7 (C-2), 18.7 (C-1, 49.8), 30.3 (br., C-3), 36.0 (br., CH ₂ B), 42.8 (CH ₂), 114.1 (=CH ₂ B), 116.3 (=CH ₂), 135.7 (=CH-), 136.5 (=CH-), 143.6 (=C-Si, 51.9), 180.4 (br., =C-B); $\delta^{(29)\text{Si}} = -28.4$ (Me ₂ HSi, 7.7), -5.00 (Me ₂ Si, 7.7); $\delta^{(11)\text{B}} = 81.7$ |
| 10: $\delta^{(1)\text{H}} = 0.03$ (s, 9 H, Me ₃ Si), 0.23 (s, 6 H, Me ₂ Si), 0.69 (dd, 2 H, H-1, 6.7), 1.70 (m, 2 H, H-2), 1.80 (dd, 2 H, H-3, 6.7, 5.2), 2.23 (d, 4 H, CH ₂ B, 7.5), 4.89 – 5.00 (m, 4 H, =CH ₂), 5.91 (ddt, 2 H, =CH-, 17.8, 9.6, 7.5); $\delta^{(13)\text{C}} = 1.4$ (Me ₂ Si, 50.3), 1.5 (Me ₃ Si, 49.6), 13.6 (C-1, 50.4), 21.1 (C-2), 31.4 (C-3), 34.0 (br., CH ₂ B), 113.9 (=CH ₂), 136.1 (=CH-), 145.1 (=C-Si, 51.9), 181.7 (br., =C-B); $\delta^{(29)\text{Si}} = -16.2$ (Me ₃ Si, 7.0), -6.0 (Me ₂ Si, 7.0); $\delta^{(11)\text{B}} = 76.9$ |

relativ zur Borylgruppe), was für Si-H-Aktivierungen typisch ist und bei vielen Übergangsmetallkomplexen von Silanen festgestellt wurde.^[7] ¹¹B-Entkopplung führt zu einem kaum schärferen ¹H(Si-H-B)-Signal, da skalare ¹¹B-¹H-Kopplungen infolge schneller ¹¹B-Quadrupolrelaxation nahezu vollständig ausgemittelt sind (die Breite der ¹¹B-NMR-Signale übersteigt 300 Hz). In den ²⁹Si-NMR-Spektren werden Signale für die Isotopen-induzierte chemische Verschiebung ${}^2\Delta^{10/11}\text{B}^{(29)\text{Si}}$ (bisher ohne Beispiel!) sowohl für **5** (-46 ppb) als auch für **6** (-75 ppb, Abbildung 1) beobachtet, bestätigt durch Messungen bei zwei verschiedenen Feldstärken). Dieser Effekt kann nur durch die Si-H-B-Brücke vermittelt werden. Im IR-Spektrum von **5** weist die Bande einer Si-H-Schwingung eine Wellenzahl von 1905 cm⁻¹ auf, deutlich kleiner als die von Strettschwingungen terminaler Si-H-Gruppen, z.B. in **3** ($\tilde{\nu}(\text{Si-H}) = 2146$ cm⁻¹).

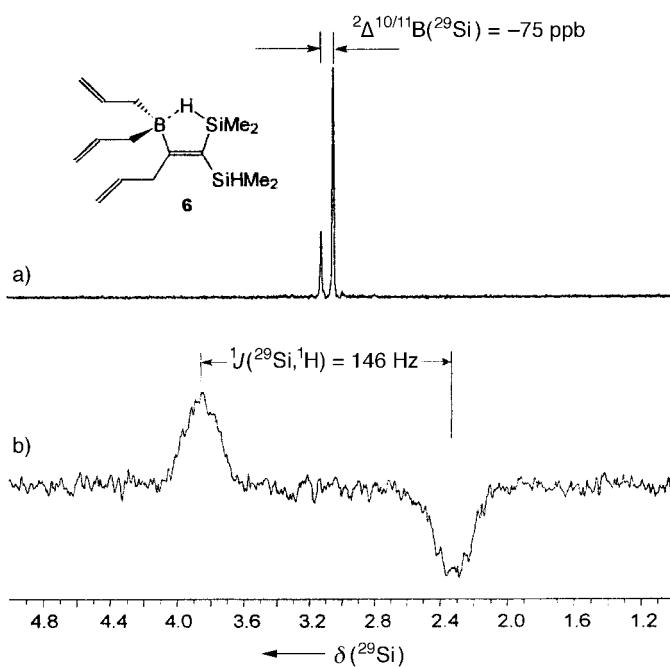
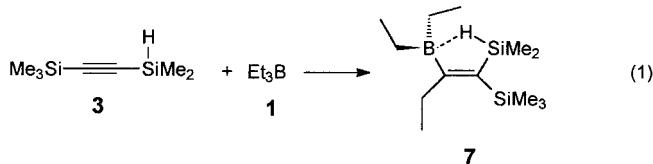


Abbildung 1. Ausschnitte aus ^{29}Si -NMR-Spektren von **6** (99.4 MHz), gezeigt sind Bereiche, die die Signale der an den Si-H-B-Brücken beteiligten Siliciumatome enthalten). a) INEPT-Spektrum (auf der Basis von $^1\text{J}(\text{Si}, \text{H}) = 150 \text{ Hz}$) refokussiert, Protonen-entkoppelt; es zeigt die Isotopen-induzierte chemische Verschiebung $^2\Delta^{10/11}\text{B}(\text{Si}) = -75 \text{ ppb}$. b) INEPT-Spektrum (auf der Basis von $^1\text{J}(\text{Si}, \text{H}) = 150 \text{ Hz}$) Protonen-gekoppelt.

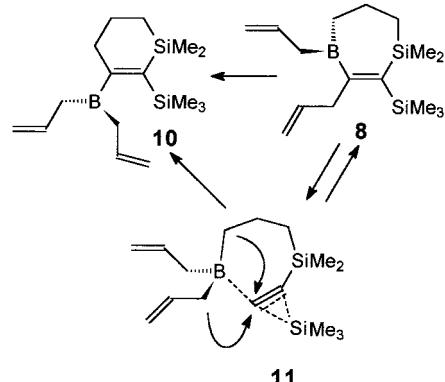
Die Verbindung **7**, erhalten aus der Reaktion von **1** im Überschuß mit **3** (keine Reaktion bei Raumtemperatur; zehnständiges Erhitzen in siedendem Chloroform ist notwendig) [Gl. (1)], weist die gleiche Stereochemie wie **5** auf.



Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften von **7** (Tabelle 1) ähneln denen von **5** und **6**. Demzufolge weist auch **7** eine Si-H-B-Brücke auf, die allerdings nach den ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Daten sowie dem Wert der Si-H-Streckschwingung (2055 cm^{-1}) etwas schwächer ist. Bemerkenswert ist, daß alle physikalischen Daten einer vergleichbaren Zinnverbindung^[8] auf vernachlässigbar geringe Sn-H-B-Wechselwirkungen schließen lassen.

In CDCl_3 wandeln sich **5** und **6** bei Raumtemperatur in 24–48 h über intramolekulare Hydrosilylierungen zu den neuen siebengliedrigen Heterocyclen **8** bzw. **9** um (Tabelle 1). Es handelt sich hierbei um seltene Hydrosilylierungen, die unter extrem milden Bedingungen ohne Katalysator ablaufen. Es ist denkbar, daß die Si-H-B-Brücken dafür notwendig sind (hierbei ist anzumerken, daß der C-Allyl-Substituent von **6** nicht hydrosilyliert wird). Die Verbindung **9** läßt sich destillieren und als farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeit (Sdp. $95^\circ\text{C}/0.5 \text{ Torr}$) isolieren. Im Gegensatz hierzu lagert sich **8** zum sechsgliedrigen Heterocyclus **10** um. Dies läßt sich als das Ergebnis einer 1,1-Deorganoborierung deuten,^[3c] der

eine 1,1-Organoborierung folgt, nach der beide Allylgruppen am Boratom gebunden bleiben (Schema 2). Intermediate des Typs **11** sind verhältnismäßig kurzlebig, während ähnliche Zwischenstufen, die Zinn^[9] oder Blei^[10] statt Silicium enthalten, bereits isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.



Schema 2. Mechanismusvorschlag für die Isomerisierung von **8** zu **10** über das kurzlebige Intermediat **11**.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eindeutige Belege für die Existenz von Si-H-B-Brücken in den Verbindungen **5** und **6** vorliegen und daher intramolekulare Reaktionen von Borverbindungen, die Silylgruppen mit Si-H-Gruppen enthalten, plausibel werden. Auch sollten unsere Ergebnisse zu weiteren Untersuchungen derartiger Verbindungen anregen. Erste Beispiele für neuartige Wege zu Heterocyclen ergaben sich bereits beim Versuch, die 1,1-Allylborierung mit der Hydrosilylierung zu kombinieren.

Eingegangen am 5. August 1998 [Z 12252]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 124–126

Stichwörter: Bor • Hydrosilylierungen • NMR-Spektroskopie • Organoborierungen • Silicium

- [1] a) R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1982–1984, Vol. 13/3a–c; b) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, **1988**; c) D. S. Matteson, *Synthesis* **1989**, 973–985.
- [2] a) E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1988**; b) M. Lalonde, T. H. Chan, *Synthesis* **1985**, 817–845; c) N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry*, VCH, Weinheim, **1994**; d) N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] a) R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765–789; b) N. S. Hosmane in *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum* (Hrsg.: J. Casanova), Wiley, New York, **1998**, S. 397–423; c) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 125–156; d) D. Seiferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; e) N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658.
- [4] a) J. A. Soderquist, J. Rivera, A. Negron, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4051–4055; b) J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3571–3578; c) K. Uchida, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2941–2942; d) K. Uchida, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2987–2992.
- [5] a) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2294–2296; b) R.

- Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 439–447.
- [6] a) B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1624–1626; b) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850; c) R. Köster, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1107–1114; d) B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, J. Süß, W. Milius, Z. *Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1320–1324; e) B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, W. Milius, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1349–1352.
- [7] a) J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1076; b) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187; c) W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1405–1407; d) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177–185.
- [8] S. Kerschl, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1047–1049.
- [9] a) B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374–1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370–1372; b) B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1361–1370; c) B. Wrackmeyer, S. Kundler, W. Milius, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 333–342.
- [10] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1563–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1500–1501.

Ein neuartiger großporiger, metallorganischer Zeotyp**

David M. L. Goodgame,* David A. Grachvogel und David J. Williams*

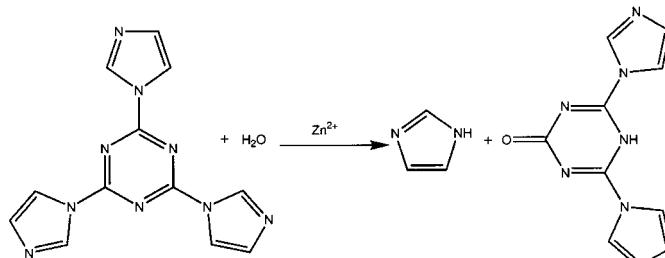
Die große Bedeutung von Zeolithen für die Industrie, vor allem für die Petrochemie, ist der Grund für das anhaltende Interesse an Synthesen und Anwendungen von neuartigen Zeolithtypen und ähnlichen mikroporösen Materialien (Zeotypen). Für künftige Untersuchungen besonders interessant ist der Einbau von redoxaktiven Metallen in die Gerüste derartiger Materialien, um neuartige Heterogenkatalysatorsysteme^[1] sowie Zeotype zu erhalten, die aus Metallzentren und organischen Liganden bestehen, über koordinative Bindungen zusammengehalten werden und mikroporöse Gerüste bilden.^[2] Auf diese Weise werden zumindest prinzipiell maßgeschneiderte Gerüste möglich, was zu besserer Kontrolle von Porengrößen und -formen führen und ebenfalls den Einbau vieler verschiedener Metallionen ermöglichen sollte, entweder als Teil des Gerüsts oder in Form einer im Gerüst enthaltenen katalytisch aktiven Einheit (Flaschenschiff-Konzept). Das Einführen von Merkmalen, die es ermöglichen, katalytische Reaktionen enantioselektiv durchzuführen, ist ebenfalls ein sehr wünschenswertes, gleichwohl anspruchsvolles Ziel.

[*] Prof. D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, Prof. D. J. Williams
Chemistry Department
Imperial College of Science, Technology and Medicine
London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-594-5804
E-mail: d.goodgame@ic.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) unterstützt. Wir danken dem Intercollegiate Research Service (London) für die Möglichkeit, das Festkörper-NMR-Spektrometer nutzen zu dürfen.

Einige handfeste Probleme können die Entwicklung neuartiger nützlicher, metallorganischer Zeotype allerdings beeinträchtigen. Dazu zählen unter anderem: a) die unter Katalysebedingungen, die für effiziente Katalyse- und Trennoperationen nötig sein könnten, potentiell instabile organische Matrix und b) die Neigung flexibler Gerüste, große kastenförmige Hohlräume „selbst“ zu füllen, und c) die Vermeidung solcher Hohlräume durch mehrfache räumliche gegenseitige Durchdringung des Gerüsts.^[3] Weiterhin könnten die Hohlräume größtenteils oder vollständig von Gegenionen und/oder Solvensmolekülen besetzt sein. Allerdings ist dies dann kein Problem, wenn die Solvensmoleküle ohne beträchtliche Strukturveränderungen, die zum Verlust der Porosität des Zeotyps führen würden, entfernt werden können. Wir berichten hier über einen neuartigen großporigen, metallorganischen Zeotyp, bei dem die meisten dieser Probleme zumindest größtenteils nicht auftreten.

Mischt man Zinkbromid und 2,4,6-Tri(1-imidazolyl)-1,3,5-triazin (timt) bei Raumtemperatur in äquimolaren Mengen in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) bildete sich ein farbloser, kristalliner Feststoff. Die Kristallstrukturanalyse^[4] ergab, daß timt bei der Reaktion zu 4,6-Di(1-imidazolyl)-1,3,5-triazin-2-on (Hdimto) umgesetzt wurde (Schema 1), das in deprotonierter Form mit Zinkionen den Komplex $[\text{Zn}(\text{dimto})_2] \cdot x\text{DMF}$ **1** bildet. Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn statt Zinkbromid Zinkchlorid oder Zinkiodid verwendet wurde.



Schema 1. Metallkatalysierte Umsetzung von timt zu dimto.

Das dimto-Anion fungiert als dreizähniger Ligand, der über die beiden Imidazolstickstoff- sowie das Carbonylsauerstoffatom an die Metallionen gebunden ist (Abbildung 1). Diese Einheiten lagern sich zu nahezu planaren Bändern zusammen, die einen Winkel von 79° zueinander bilden und über die Zinkzentren verknüpft sind. Die dimto-Liganden eines Bandes liegen abgesehen von einer Abweichung von 0.19 \AA in einer Ebene und ebenso das an das Sauerstoffatom dieser Einheit gebundene Zinkion, während die an die Stickstoffzentren gebundenen um 0.42 \AA ober- und unterhalb der Ebene liegen. Jedes Zinkzentrum ist D_{2h} -symmetrisch umgeben, wobei die Zn-O- sowie die Zn-N-Abstände $2.116(5)$ bzw. $2.138(5)\text{ \AA}$ betragen. Die Winkelabweichungen von der Oktaedersymmetrie sind kleiner als 1° . Ungewöhnlich ist der Zn-O-C-Winkel von 180° .^[5]

Das in Abbildung 1 gezeigte Strukturmotiv ist in drei Raumrichtungen ausgedehnt, so daß eine kontinuierliche Reihe von kastenartigen Einheiten entsteht (Abbildung 2). Die Zn-Zn-Abstände entlang des äquatorialen Gürtels jedes