

(2) zu reduzieren. Mit komplexen Metallhydriden, Wasserstoff in Gegenwart von Platin-Katalysator oder nach Meerwein-Ponndorf gelingt diese Reaktion nur zu 15–20%; es entstehen überwiegend 3α -Hydroxy-5(10)-Östrene^[4c, 5]. Auch bei der Umwandlung von (1) in (2) über die Epimerisierung von 3α -Hydroxy-5(10)-Östrenen^[5a] oder über 5,10 β -Epoxy-steroids^[4c] erreicht man insgesamt nur eine Ausbeute von ca. 30%.

Wir haben nun gefunden, daß man 3-Oxo-5(10)-Östrene (1a)–(1f) [IR: $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); NMR: $\delta = 2.45$ (Intensität = 4, $W_{1/2} = 4 \text{ Hz}$) (H-1 und H-2), 2.75 (Intensität = 2, $W_{1/2} = 5 \text{ Hz}$) (H-4)]^[7] durch katalytische Hydrierung mit einer Ausbeute von 65–90% in die 3β -Hydroxyverbindungen (2a)–(2f) [NMR: $\delta = 3.90$ –4.20 (H-3), bei (2c) und (2f) ist dieses Signal teilweise von dem der $-\text{OCH}_2-$ Gruppe des Tetrahydropyranyläthers überlagert]^[7] überführen kann, wenn man hochaktives Raney-Nickel verwendet und möglichst unter einem Wasserstoffdruck bis zu 200 atm arbeitet.

(2b), (2c), (2e) und (2f) lassen sich nach Simmons-Smith^[8] mit Dijodmethan und Zink/Kupfer^[9] in Äther/1,2-Dimethoxyäthan in 2 Std. durch Erhitzen unter Rückfluß bis zu 90% in die 5β ,19-Cycloandrostan-3 β -ol, (3c), (3e) bzw. (3f) umwandeln [IR: $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (Cyclopropan); NMR: $\delta = 0.40$ (Cyclopropan)]^[7]. Durch Jones-Oxidation^[10] mit Chromsäure in Aceton erhält man in glatter Reaktion die 3-Ketone (4b), (4c), (4e) und (4f) [IR: $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 3050 cm^{-1} (Cyclopropan); NMR: $\delta = 0.48$ (Cyclopropan), 2.52 (Singulett, Intensität = 2) (H-4)]^[7], die mit konzentrierter Salzsäure in Eisessig (2:3) in 10 min bei 70 °C isomerisiert werden^[3b, 3c, 4c]. Man kann Gemische aus 17β -Hydroxy- und 17β -Acetoxy-steroiden isolieren, die entweder zu den Testosteronen (5a) bzw. (5d) verseift oder zu den Testosteronacetaten (5b) bzw. (5e) acetyliert werden [UV: $\epsilon_{240} = 16500$; IR: $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C); NMR: $\delta = 1.20$ (CH_3 -10), 5.70 (H-4)]^[7]. Die Ausbeute von (4)–(5) beträgt wieder bis zu 90%.

Eingegangen am 18. März 1969 [Z 968]

[*] Dr. H. D. Berndt und Priv.-Doz. Dr. R. Wiechert
Hauptlaboratorium der Schering AG
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172

[1] 6. Mitteilung über Totalsynthese optisch aktiver Steroide. – 5. Mitteilung: H. Heidepriem, C. Rufner, H. Kosmol, E. Schröder u. K. Kieslich, Liebigs Ann. Chem. 712, 155 (1968); Nachtrag: C. Rufner, ibid. 717, 228 (1968).

[2] L. Velluz, J. Valls u. G. Nominé, Angew. Chem. 77, 185 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 181 (1965); H. Kosmol, K. Kieslich, R. Vössing, H.-J. Koch, K. Petzold u. H. Gibian, Liebigs Ann. Chem. 701, 199 (1967).

[3] a) P. N. Rao u. L. R. Axelrod, Chem. and Ind. 1963, 1838; J. chem. Soc. (London) 1965, 1356; b) A. J. Birch, J. M. Brown u. G. S. R. Subba Rao, ibid. 1964, 3309; A. J. Birch u. G. S. R. Subba Rao, ibid. 1967, 2509; c) S. Rakshit u. M. Gut, J. Amer. chem. Soc. 86, 1432 (1964); d) J. Fishman u. H. Guzik, Tetrahedron Letters 1966, 1483; e) D. P. Strike, D. Herbst u. H. Smith, J. med. Chem. 10, 446 (1967); f) D. R. Herbst u. H. Smith, Steroids 11, 935 (1968).

[4] a) R. Ginsig u. A. D. Cross, J. Amer. chem. Soc. 87, 4629 (1965); b) A. J. Birch u. G. S. R. Subba Rao, J. chem. Soc. (London) 1965, 5139; c) R. Rees D. P. Strike u. H. Smith, J. med. Chem. 10, 783 (1967).

[5] a) S. G. Levine, N. H. Eudy u. E. C. Farthing, Tetrahedron Letters 1963, 1517; S. G. Levine, N. H. Eudy u. C. F. Leffler, J. org. Chemistry 31, 3995 (1966); b) A. D. Cross, E. Denot, R. Acevedo, R. Urquiza u. A. Bowers, ibid. 29, 2195 (1964).

[6] K. K. Pivnitsky u. J. V. Torgov, Tetrahedron 22, 1407 (1966).

[7] Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 gegen TMS, die IR-Spektren in KBr und die UV-Spektren in Methanol gemessen. Dr. G. Schulz danken wir für die Messung und Deutung der Spektren.

[8] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 (1958); 81, 4256 (1959); E. P. Blanchard u. H. E. Simmons, ibid. 86, 1337 (1964); H. E. Simmons, E. P. Blanchard u. R. D. Smith, ibid. 86, 1347 (1964).

[9] R. S. Shank u. H. Shechter, J. org. Chemistry 24, 1825 (1959).

[10] K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. (London) 1946, 39; C. Djerassi, R. R. Engle u. A. Bowers, J. org. Chemistry 21, 1547 (1956).

[11] Die Schmelzpunkte wurden im Apparat nach M. Tortoli bestimmt, sie sind unkorrigiert. Die spez. Drehungen wurden in 0.5-proz. Lösung in Chloroform bei 25 °C gemessen.

[12] A. L. Wilds u. N. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 75, 5366 (1953).

[13] L. H. Knox, E. Velarde u. A. D. Cross, J. Amer. chem. Soc. 85, 2533 (1963).

[14] G. V. Baddeley, H. Carpio u. J. A. Edwards, J. org. Chemistry 31, 1026 (1966).

[15] J. A. Campbell u. J. C. Babcock, US-Pat. 2846452; Chem. Abstr. 53, 4352h (1959).

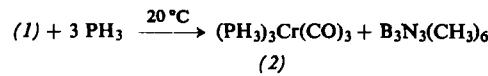
[16] L. H. Knox, E. Velarde u. A. D. Cross, J. Amer. chem. Soc. 87, 3727 (1965).

cis-Tricarbonyltris(phosphin)chrom(0)^[1]

Von E. O. Fischer, E. Louis und C. G. Kreiter^[*]

Nachdem über stabile Mono- und Bis(phosphin)-Komplexe von Übergangsmetallen bereits verschiedentlich berichtet worden ist^[2–5], gelang uns jetzt erstmals auch der Einbau von drei PH_3 -Liganden in ein oktaedrisches Komplexmolekül^[**]. Umsetzungen des reaktionsfähigen Tricarbonyl-hexamethylborazinchroms(0), $[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[6] (1), mit tertiären Phosphinen und Phosphiten in geeigneten Lösungsmitteln führen mit guten Ausbeuten rasch zu den entsprechenden cis-Tricarbonylkomplexen, sofern nicht Schwierigkeiten durch sterische Faktoren auftreten^[7, 8].

Wir fanden, daß die analoge Reaktion mit PH_3 nach



in Cyclohexan bei Raumtemperatur in einigen Minuten praktisch quantitativ abläuft. Zieht man die geringe Löslichkeit von PH_3 (Atmosphärendruck) in C_6H_{12} in Betracht, so wird gerade an dieser Reaktion die große Komplexbildungstendenz des Liganden PH_3 wiederum deutlich. Das durch Totalanalyse und Massenspektrum gesicherte monomere Reaktionsprodukt Tricarbonyltris(phosphin)chrom(0) (2) liegt nach IR- wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls ausschließlich cis-konfiguriert vor.

So zeigt der ν_{CO} -Teil im Spektrum von (2) nur die beiden für ein Molekül der Symmetrie C_3v zu erwartenden IR-aktiven Grundschwingungen (A_1 , E) und läßt sich auch hinsichtlich der Bandenlage einer Reihe bereits bekannter $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Verbindungen zuordnen (Tabelle 1). Ein Vergleich der Lage der A_1 -Bande bestätigt auch im Falle (2) den für PH_3 -Komplexverbindungen frühzeitig gefolgerten^[2] stärkeren π -Acceptoranteil bei der M-P-Bindung gegenüber den PR_3 -Verbindungen ($R = \text{Alkyl, Aryl}$).

Das IR-Spektrum von (2) (KBr, NaCl-Optik) zeigt ferner im ν_{PH} -Bereich bei 2309 cm^{-1} eine mittelstarke, im δ_{PH} -Bereich bei 1027 und 1004 cm^{-1} zwei starke bis sehr starke Absorbtionen; bei 917 cm^{-1} findet man eine weitere starke Absorption.

Tabelle 1. IR-Spektren von *cis*- $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen in cm^{-1} (Perkin-Elmer-Modell 21, LiF-Optik).

Verbindung	ν_{CO} (A_1)	ν_{CO} (E)	Lösungsmittel
$(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1972	1892	[a]
	1970	1887	[b]
$[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [7]	1920	1828	[b]
$[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [7]	1925	1835	[b]
$[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [7]	1967	1874	[b]
$[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$ [6, 8]	1963	1876	[b]

[a] = n-Hexan, [b] = Cyclohexan.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) weist symmetrisch zu $\tau = 6.33$ zwei aus je drei verbreiterten Banden bestehende Signalgruppen auf. Daraus kann ebenfalls auf die *cis*-Anordnung der CO- und PH_3 -Liganden geschlossen werden [**].

Beim *trans*-Isomeren wären nämlich zwei PH_3 -Gruppen gleich, die dritte wahrscheinlich verschieden abgeschirmt, was ein anderes Erscheinungsbild des Spektrums zur Folge hätte. Die Abstände der zueinander symmetrischen Banden sind 338, 308 und 282 Hz, ihre Intensitäten verhalten sich wie 1:0.98:0.46. Eine Auflösung der Banden in Einzellinien gelang nicht.

Die ziemlich komplizierte Struktur des Protonenresonanzspektrums wird durch die kernmagnetische Nichtäquivalenz der drei PH_3 -Gruppen bedingt: Es liegt das $\text{X}_3\text{X}'_3\text{X}''_3$ -Teilspektrum eines AA'A''XX'X''-Spinsystems vor. Die praktisch gleichen chemischen Verschiebungen der PH-Protonen von (2) und *cis*-(PH_3)₂ $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ($\tau = 6.26$ in CDCl_3 [9]) lassen auf sehr ähnliche elektronische Verhältnisse der Cr-P-H₃-Bindung schließen. Die Annahme, daß in (2) auch ähnliche Kopplungskonstanten zwischen H und P wie in *cis*-(PH_3)₂ $\text{Cr}(\text{CO})_4$ auftreten sollten, scheint plausibel.

Arbeitsvorschrift:

100 mg (0.33 mmol) reines (1), nach [6] aus $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ dargestellt, wurden in 30 ml Cyclohexan suspendiert und bei Raumtemperatur unter reinem PH_3 (ca. 800 Torr) intensiv gerührt. Bereits nach 10 min war eine Farbänderung von orangegelb nach blaßgelb vollständig; (2) setzte sich als feiner, blaßgelber Niederschlag ab. Von größeren Mengen (1) ausgehend, dauert die Umsetzung entsprechend länger, da der Bodenkörper von (1) wegen dessen geringer Löslichkeit nur langsam reagiert.

Zur Reinigung wurde (2) auf einer G₄-Fritte gesammelt, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend 2 Std. bei 0°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute (roh): 70 mg (88%). Die Feinreinigung kleiner Mengen von (2) gelang bei raschem Arbeiten durch Bereiten einer bei 25°C gesättigten Hexanlösung des Rohprodukts (ca. 12 mg (2)/100 ml Hexan), Filtration über Filterwatte, Einengen des Filtrats im Wasserstrahlvakuum auf 1/3 des Volumens und Abkühlen auf 0°C; nach Dekantieren, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im Hochvakuum erhielten wir so analysenreines (2) vom Zers.P. 133–137°C. Sauerstoff und Feuchtigkeit müssen dabei ausgeschlossen bleiben. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist (2) sehr wenig, in Äthermäßig gut, in Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran und Aceton recht gut löslich; in Lösung tritt jedoch, besonders bei Erwärmung und Lichteinwirkung, rasch Zersetzung ein. (2) sublimiert bei 50–60°C langsam unter geringer Zersetzung. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 238.

Eingegangen am 17. Februar 1969 [Z 969]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. E. Louis und Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Anmerkung bei der Korrektur (5. Mai 1969): Verbindungen dieser Art wurden inzwischen auch von anderer Seite erhalten; E. L. Mutterties, persönliche Mitteilung; C. G. Barlow u. G. C. Holywell, J. organometallic Chem. 16, 439 (1969).

[***] Anmerkung bei der Korrektur (5. Mai 1969): Eine inzwischen abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse von (2) bestätigt dies; G. Huttner u. S. Schelle, noch unveröffentlicht.

[1] 5. Mitteilung über Übergangsmetall-Phosphin-Komplexe. — 4. Mitteilung s. [4].

[2] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).

[3] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser u. J. Müller, J. organometallic Chem. 14, 9 (1968); F. Klanberg u. E. L. Mutterties, J. Amer. chem. Soc. 90, 3296 (1968); E. Moser u. E. O. Fischer, J. organometallic Chem. 15, 157 (1968).

[4] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt u. J. Müller, Chem. Ber., im Druck.

[5] J. M. Campbell u. F. G. A. Stone, Angew. Chem. 81, 120 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 140 (1969).

[6] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 93 (1967).

[7] E. Deckelmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1968.

[8] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).

[9] E. Moser u. E. O. Fischer [3].

Assoziation im festen Zustand von Bis(trimethylsilyl)amidolithium und Methyltrimethylsilylaniolatoberyllium

Von D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher [**]

Bis(trimethylsilyl)amidolithium, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ – seit 1961 bekannt [1] und heute ein vielseitiges Reagens in der präparativen anorganischen Chemie [2] – ist in Lösung dimer, im festen Zustand dagegen trimer, wie wir durch eine Kristallstrukturanalyse zeigen konnten.

Aus Petroläther erhaltenen Kristalle [3] gehören zur Raumgruppe P2₁/c mit zwölf Monomeren pro Elementarzelle. Die hierdurch bereits nahegelegte trimere Einheit wurde durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse mit über 3000 photographischen Daten bestätigt: Drei kristallographisch unabhängige Monomere sind assoziiert unter Bildung eines planaren Sechsringes mit alternierenden Stickstoff- und Lithiumatomen. Die in Abbildung 1 wiedergegebenen Bindungsparameter sind Mittelwerte über gering und meistens nicht signifikant streuende, chemisch äquivalente Einzelabstände und -winkel.

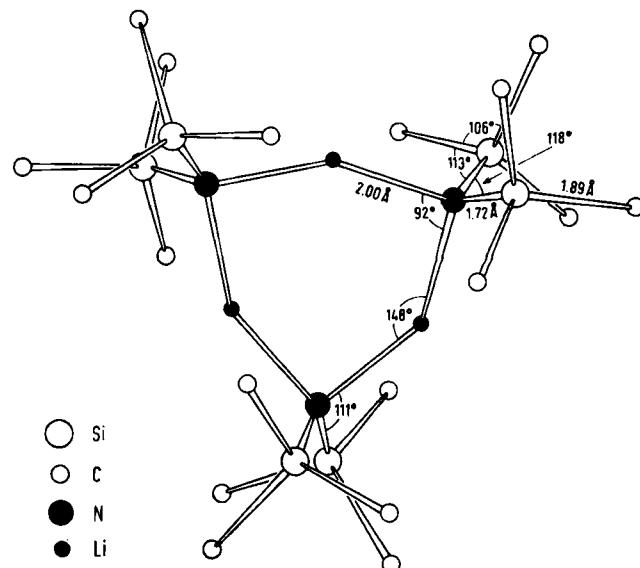


Abb. 1. cyclo-Tris[bis(trimethylsilyl)amidolithium]-Molekül mit Bindungsängen und -winkeln. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.02 bis 0.05 Å bzw. 1 bis 2°.

Ein Vergleich mit den kürzlich untersuchten Strukturen von $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}\}_3\text{Fe}$ (Kristallstrukturanalyse [4]) und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (Elektronenbeugung [5]) zeigt ähnliche Werte für die Si-N-Bindungsabstände und ein deutliches Minimum des SiNSi-Bindungswinkels bei der hier bestimmten Struktur mit Onium-Konfiguration des Stickstoffatoms:

	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}]_3$	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Fe}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
Si-N	1.72 Å	1.731 Å	1.735 Å
SiNSi	118°	121.2°	125.5°
Me = CH ₃			