

Tabelle 2. Ausbeuten und Pyrolysetemperaturen der Synthesen von (4), sowie einige spektroskopische Daten von (4).

(4)		T [°C]	Ausb. [%] [h]	R ¹	¹ H-NMR (δ-Werte, CDCl ₃) R ²	A	J _{R¹R²} [Hz]	IR [cm ⁻¹]
(a)	Z E [a]	490	53	{ 7.3–7.5 (m, 3 H), 7.8 (m, 2 H) 7.86 (s)	7.98 (s) 7.3–7.5 (m, 3 H), 7.8 (m, 2 H)	3.93 (s) 3.88 (s)	—	1715 (s), 1620 (w) 1715 (s), 1620 (w)
(b) [b]		490	62	5.96 (d)	6.50 (d)	3.83 (s)	1.5	1730 (s), 1615 (w)
(c) [b]	Z E [a]	530	40	2.07 (d) 6.43 (q)	7.06 (q) 1.95 (d)	{ 1.37 (t), 4.22 (q)	6.9 7.3	
(d) [b]		540	18	2.02 (s)	2.27 (s)	3.72 (s)	—	
(e)		420	49 [c]	6.32 (d)	7.02 (d)	3.90 (s)	1.7	1735 (s), 1620 (w)
(f)	E	510	72	7.3–7.5 (m)	7.62 (d) [d]	3.79 (s)	—	1710 (s), 1640 (m), 980 (m)
(g)	E	480	43 [e]	1.90 (d)	7.02 (d, q) [f]	1.30 (t), 4.21 (q)	6.7	
(h)	Z E [a]	550	24	1.97 (d) 6.54 (q)	6.65 (q) 2.02 (d)	—	6.7 7.0	2230 (m), 1620 (w)
(i)		510	27 [g]	6.02 (d)	6.22 (d)	7.3–7.9	1.8	
(j)		510	5	—	—	—	—	

[a] R¹ und R² sind vertauscht. [b] In CCl₄. [c] Nebenprodukt: HBr-Addukt an (4e) [¹H-NMR: δ = 3.75, 3.92 und 4.53 (je 1 H)]. [d] Y = H, δ = 6.38 (d, J = 15.0 Hz). [e] Nebenprodukt: HBr-Addukt an (4g) [¹H-NMR: δ = 1.75 (d, 3 H), 2.81 (m, 1 H), 2.89 (m, 1 H), 4.44 (m, 1 H)]. [f] Y = H, δ = 5.87 (d, q, J = 15 Hz und 1.3 Hz). [g] Nebenprodukt: HCl-Addukt an (4j) [¹H-NMR: δ = 3.86, 4.21, 5.26 (je 1 H)]. [h] Einschließlich HX-Addukte.

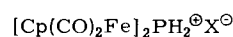
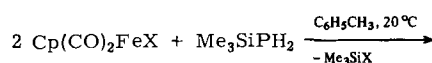
Von Interesse ist außerdem die Bildung von 1,1-Dichlorethen aus Trichlormethyl(methyl)sulfid (3k), R¹ = R² = H, X = Y = A = Cl.

Arbeitsvorschrift

Die Sulfide (3) wurden als Lösungen oder rein am oberen Ende einer elektrisch beheizten, mit Quarzkugeln gefüllten Quarzsäule verdampft. Die Temperatur war während der Pyrolyse konstant; der Druck am unteren Ende der Säule wurde auf Werte zwischen 2 · 10⁻² und 16 Torr eingestellt. Die Produkte wurden bei -195 °C kondensiert und vor sowie nach Destillation und Trennung analysiert.

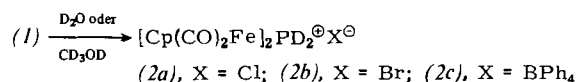
Eingegangen am 18. Dezember 1980 [Z 772]

- [1] a) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91, 982 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 917 (1979); b) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, ibid. 90, 741 (1978) bzw. 17, 691 (1978).
[2] F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 650 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 615 (1979).
[3] Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 616 (1979).
[4] L. A. Paquette, Org. React. 25, 1 (1977).
[5] R. H. Mitchell, Tetrahedron Lett. 1973, 4398; K. Oka, Heterocycles 12, 461 (1979).
[6] M. Sander, Chem. Rev. 66, 297 (1966).

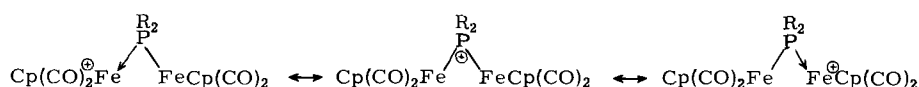


(1a), X = Cl; (1b), X = Br; (1c), X = BPh₄

Schon früher konnten wir durch Si—P-Spaltungsreaktionen neutrale, offenkettige^[1] sowie cyclische^[2] PH₂-Komplexe einiger Übergangsmetalle synthetisieren.



Mit NaBPh₄ in Aceton lassen sich (1a) und (1b) in das Tetraphenylborat (1c) umwandeln. Die Salze sind im kristallinen Zustand luftstabil; (1a) und (1b) lösen sich ohne Zersetzung in Wasser und Methanol, (1c) in Aceton, Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan. Die Lösungen sind unter Inertgas im Dunkeln bei Raumtemperatur (20 °C) unbegrenzt haltbar. Mit D₂O sowie CD₃OD findet ein selektiver H/D-Austausch statt, bei dem die Salze (2) mit einem P-deutierten Kation entstehen.



P-funktionalisierte Diferriophosphoniumsalze und komplexstabilisierte Derivate der Phosphinsäure^[**]

Von Hans Schäfer^[*]

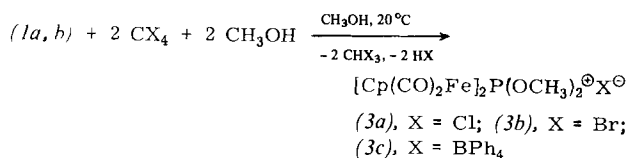
Die Herstellung eines kationischen PH₂-verbrückten Eisenkomplexes (1) gelang erstmals nach

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schäfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße 30.45, D-7500 Karlsruhe 1

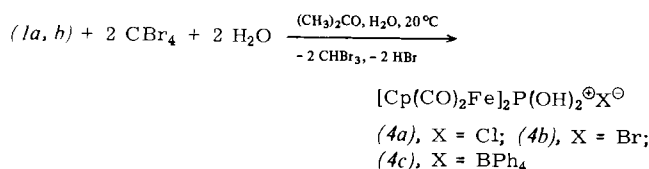
[**] Übergangsmetallphosphidokomplexe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 4. Mitteilung: [1].

Das Diferriophosphonium-Ion – diese Bezeichnung entspricht der mittleren der drei mesomeren Grenzformeln – ist isoelektronisch mit dem von Aylett hergestellten neutralen SiH₂-Komplex [Cp(CO)₂Fe]₂SiH₂^[3a]. Durch doppelte Übergangsmetallsubstitution werden SiH₂^[3] und PH-Bindungen^[2a] derart aktiviert, daß mit halogenierten Kohlenwasserstoffen bereits bei 20 °C Wasserstoff/Halogen-Austausch zu beobachten ist. Dies ermöglicht eine schonende Halogenierung und damit Funktionalisierung der verbrückenden PH₂-Gruppe unter Erhaltung des Grundgerüsts. (1c) läßt sich in Aceton mit CBr₄ oder CCl₄ in Salze mit bishalogeniertem Kation umwandeln. Durch Nebenreaktionen mit dem BPh₄-Anion bildet sich hierbei jedoch ein Gemisch von ionischen Produkten. Bei der Umsetzung von (1a) oder (1b) mit CBr₄ oder CCl₄ in Methanol bei 20 °C

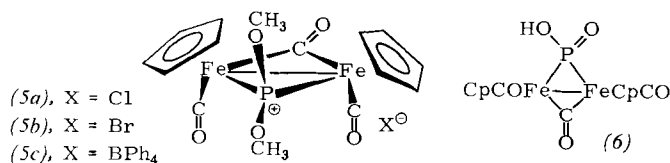
werden zunächst die Wasserstoffatome am Phosphor durch Halogenatome und anschließend diese durch Methoxygruppen ersetzt. Man erhält über mehrere Zwischenstufen schließlich die Salze (3a) bzw. (3b) mit dem ersten $P(OCH_3)_2$ -verbrückten Komplexbkation, das als BPh_4 -Salz (3c) ausgefällt werden kann.



In wäßrigen Lösungen bildet sich aus (1a, b) und CBr_4 ein Komplex, aus dem (4c) erhalten werden kann; (4c) ist ein komplexstabilisiertes Derivat der Phosphinsäure, in dem erstmals eine $P(OH)_2$ -Gruppe als Brücke fungiert.



Die IR-Spektren von Lösungen der Verbindungen (1c)–(4c) in Aceton zeigen jeweils drei CO-Valenzschwingungsbanden etwa gleicher Intensität (Tabelle 1). Die Diferriophosphonium-Ionen der Salze (1)–(4) sind in Lösung vermutlich sterisch fixiert und haben C_{2v} -Symmetrie^[4]. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, daß bei der UV-Bestrahlung von (3c) in Aceton unter CO-Abspaltung nur das Salz (5c) gebildet wird, in dem das Kation als *cis*-Isomer vorliegt.



Die Struktur des Kations von (5) mit beiden Cp-Gruppen auf der gleichen Seite des Fe_2P -Rings ergibt sich aus dem 1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1), da nur bei diesem Isomer die beiden CH_3O -Gruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung aufweisen.

Eine einzige, relativ scharfe OH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum von (4c) bei 3400 cm^{-1} deutet darauf hin, daß die OH-Gruppen des Kations von (4) nicht assoziiert sind^[5].

(4c) ist extrem lichtempfindlich. Bei UV-Bestrahlung einer wäßrigen Lösung des Bromids (4b) fallen unter CO-Entwicklung rote Kristalle aus, die nach den IR-Spektren als ein neutrales, cyclisches Diferriophosphinsäure-Derivat (6) anzusehen sind.

(6) ist im kristallinen Zustand luftstabil und nur in THF etwas löslich. Bei Zugabe von Basen (NaOH, NEt_3) löst sich (6) in Wasser, Methanol, Aceton, THF und Dichlormethan. Die IR-Spektren der Kristalle von (6) zeigen die für assoziierte $P(O)OH$ -Gruppen typischen Banden bei 2740 , 2340 und 1240 cm^{-1} . Eine Röntgen-Strukturanalyse von B. Deppisch an einem Einkristall zeigt, daß (6) über Wasserstoffbrückenbindungen der $P(O)OH$ -Gruppen zu Dimeren assoziiert ist. Die beiden Cp-Gruppen sind ebenso wie bei (5) ausschließlich in *cis*-Stellung koordiniert.

Arbeitsvorschrift

Alle Umsetzungen bis zur Isolierung der kristallinen Produkte wurden unter Inertgas in wasserfreien und entgasen Lösungsmitteln und mit Ausnahme der Photolysen unter Lichtausschluß durchgeführt.

(1b) und (1c): Auf eine mit flüssigem N_2 gekühlte Mischung von 10.27 g (40 mmol) $Cp(CO)_2FeBr$ und 100 cm^3 Toluol werden 2.34 g (22 mmol) Me_3SiPH_2 unter vermindertem Druck kondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ($20^\circ C$) wird bei vermindertem Druck 6 h gerührt, der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet. Dieses Rohprodukt (1b) kann für weitere Umsetzungen direkt verwendet werden. Umkristallisieren aus CH_3OH bei $-78^\circ C$ ergibt 4.76 g (51%) gelbbraune, luftstabile Kristalle von (1b). Behandeln des Rohprodukts mit $NaBPh_4$ im Überschuß in Aceton und Umkristallisieren aus Aceton bei $-20^\circ C$ ergibt 8.5 g (60%) goldgelbe, luftstabile Kristalle von (1c).

Tabelle 1. Charakteristische NMR- und IR-Daten der Verbindungen (1c)–(5c) und (6) [a].

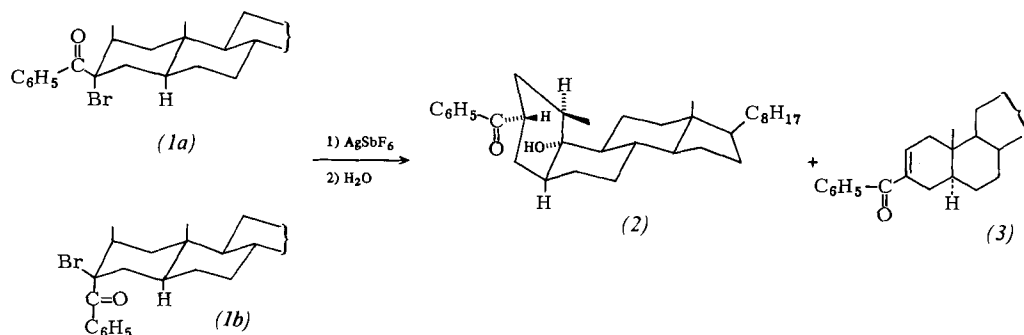
	(1c)	(2c)	(3c)	(5c)	(4c)	(6)
NMR-Daten [b]						
$\delta(^{31}P)$ [c]	−102	−103.6	312	354	266	168 [h]
$\delta(^1H)$ [d]	5.46 (Cp) 3.87 (PH_2)	5.46 (Cp)	5.54 (Cp) 3.77 (CH_3)	5.50 (Cp) 4.53, 4.27 (CH_3)	5.40 (Cp)	—
$^3J_{PFeCH}$ [Hz] [e]	2.05	2.05	1.7	0.8	1.9 [g]	—
sonstige Kopplungskonstanten [Hz] [f]	$^1J_{PH} = 323$	$^1J_{PD} = 49.5$	$^3J_{POCH} = 12.5$	$^3J_{POCH} = 12.0, 12.5$	—	—
IR-Daten [i]						
$\nu(CO)$ [cm^{-1}]	2053 vs 2035 vs 1998 vs	2053 vs 2035 vs 1998 vs	2044 vs (sh) 2035 vs 1995 vs	2027 vs 1956 w 1996 s, 1833 s 1971 w	2044 vs (sh) 2032 vs 1990 vs	2027 s (sh), 1797 vs [j] 1990 vs, 1780 vs 1953 vs
ν (andere)	$\nu(PH_2) = 2305\text{ m}$ [j] $\delta(PH_2) = 1065\text{ s}$ [j]	$\nu(PD_2) = 1668\text{ m}$ [j] $\delta(PD_2) = 768\text{ s}$ [j]			$\nu(OH) = 3400\text{ m}$ [j] $\delta(OH) = 1240\text{ m}$ [j]	$\nu(OH) = 2740\text{ m}$ (br), 2330 m (br) [k] $\delta(OH) = 1238\text{ m}$ [k]

[a] Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. [b] In $[D_6]Aceton$. [c] $\pm 1\text{ ppm}$; H_3PO_4 äußerer Standard; positives Vorzeichen = Tieffeld. [d] $\pm 0.02\text{ ppm}$; TMS als innerer Standard; Cp steht für C_5H_5 . [e] $\pm 0.1\text{ Hz}$. [f] $\delta(^1H)$ von BPh_4^- : *o*-Phenyl 7.34 (m) , *m*-Phenyl 6.94 (t) , *p*-Phenyl 6.78 (t) . [g] $T = -60^\circ C$. [h] In THF; $T = -60^\circ C$. [i] In Aceton. [j] Nujolverreibung. [k] KBr-Preßling.

(2b) und (2c): 0.2 g (1b) werden zweimal aus CD₃OD bei –78 °C umkristallisiert; es werden 0.12 g (60%) (2b) isoliert. 0.5 g (1c) werden zweimal mit einer Mischung aus Aceton und einigen Tropfen CD₃OD oder D₂O bei 20 °C 1 d gerührt und aus Aceton bei –20 °C umkristallisiert; man erhält 0.4 g (80%) (2c).

(3c): 1.5 g (ca. 3 mmol) (1b) werden in 20 cm³ CH₃OH gelöst, mit 2.32 g (7 mmol) CBr₄ versetzt und 8 d gerührt. Man destilliert alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck bei 20 °C ab, löst erneut in 20 cm³ CH₃OH und rührt weitere 2 d. Durch Zugabe von NaBPh₄ im Überschuß fällt (3c) als gelbes Pulver aus, das aus Aceton bei –20 °C umkristallisiert wird; 1.38 g (ca. 60%) (3c) werden als gelbe, luftstabile Kristalle erhalten.

(5c): 1 g (1.3 mmol) (3c) werden in Aceton gelöst und bei 20 °C und ca. 300 Torr 6 h mit UV-Licht bestrahlt (HANAU TQ 150, von außen durch DURAN 50 Glass). Die Lösung wird filtriert, unter vermindertem Druck bei 20 °C eingengt und bei –78 °C auskristallisiert; 0.62 g (65%) (5c) werden als rotbraune, luftstabile Kristalle erhalten.



(4c) und (6): 2.5 g (ca. 5 mmol) des Rohprodukts von (1b) werden in einer Mischung aus 100 cm³ dest. H₂O und 100 cm³ Aceton gelöst, 4 g CBr₄ (12 mmol) zugegeben und die Mischung 24 h gerührt. Bei 20 °C destilliert man unter vermindertem Druck etwas mehr als 100 cm³ Lösung ab (Hauptmenge des Acetons), verdünnt mit 100 cm³ dest. Wasser, filtriert und halbiert die gelbe Lösung. Zu einer Hälfte der Lösung gibt man NaBPh₄ im Überschuß, filtriert das gelbe Pulver ab, wäscht mit dest. H₂O und trocknet 12 h bei 20 °C und 10^{–3} Torr; 1.48 g (ca. 80%) (4c) werden als gelbes, licht- und luftempfindliches Pulver isoliert.

Die andere Hälfte der Lösung wird bei 20 °C und ca. 300 Torr so lange mit UV-Licht bestrahlt (Bedingungen siehe oben), bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 6 h). Die roten Kristalle werden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 20 °C unter vermindertem Druck getrocknet; 0.68 g (ca. 70%) (6) werden als rote, luftstabile Kristalle erhalten.

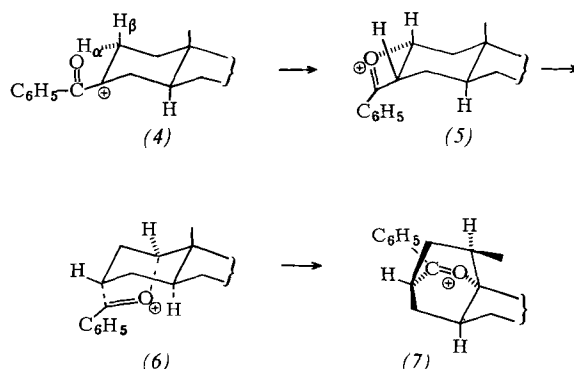
Regio- und stereoselektive „long-range“-Hydroxylierung von Cholestanen – ein neuer Weg zu 5 α -Steroiden mit *cis*-verknüpften A,B-Ringen

Von Jean-Pierre Bégue^[*]

Seit langem untersuchen wir die Möglichkeit, Verbindungen über α -Acylcarbenium-Ionen in zu den Carbeniumzentren entfernten Positionen regio- und stereoselektiv zu hydroxylieren^[1]. Es gelang uns nun, diese am Cyclohexansystem erfolgreiche Methode auch bei Steroiden anzuwenden; die intermediäre Bildung von Oxonium-Ionen sollte Gerüstumlagerungen verhindern, so daß eine stereoselektive Hydroxylierung erwartet werden konnte.

Die aus Cholestanon hergestellten^[2] Bromide (1a) und (1b) wurden mit AgSbF₆ (1.5 Äquiv.) in CH₂Cl₂ umgesetzt, wobei nach Hydrolyse und Dünnschichtchromatographie (Silicagel) das Hydroxyketon (2) [Ausb.: 45 bzw. 32%] und das ungesättigte Keton (3) [Ausb.: 35 bzw. 25%] isoliert wurde. (2) (Fp = 155–160 °C) konnte anhand einer Röntgen-Strukturanalyse^[3] und spektroskopischer Daten^[4] identifiziert werden.

Die Entstehung von (2) und (3) läßt sich mit der primären Bildung des α -Acylcarbenium-Ions (4) erklären^[5]; (4) kann sich dann in zwei konkurrierenden Reaktionen wie folgt umwandeln: entweder unter Hydrid- und Methanidverschiebung über (5) und (6) zum Oxonium-Ion (7), aus dem dann (2) hervorgeht, oder unter Eliminierung eines



Protons direkt zu (3). (3) ist das erwartete Eliminierungsprodukt eines C-3-substituierten 5 α -Steroids^[6].

Die für Steroide neuartige Umsetzung (1) \rightarrow (2) enthält folgende wesentliche Schritte: (5) entsteht durch Hydridverschiebung von 2-H _{β} nach C-3^[7]; sukzessive Wanderung von 1-H und der 19-Me-Gruppe – der letzte Schnitt ist von einer Konfigurationsumkehr an C-10 begleitet – führt zum 5-H α -Steroid (2).

[*] Dr. J. P. Bégue
 Groupe de Recherche Nr. 12 (CNRS)
 2 rue Henri-Dunant, F-94320 Thiais (Frankreich)

[1] H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 467, 105 (1980).
 [2] a) H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 33, 351 (1978); b) Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 157 (1979).
 [3] a) B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, J. Chem. Res. (M) 1977, 1677; b) W. Malisch, R. Ries, Angew. Chem. 90, 140 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 120 (1978); Chem. Ber. 112, 1304 (1979).
 [4] R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, J. Organomet. Chem. 7, 135 (1967).
 [5] Bei Feuchtigkeitszutritt verschiebt sich die OH-Bande, und man beobachtet zusätzliche breite OH-Banden.