

Schema 1. a: Tri-n-butylzinnhydrid, Toluol, Rückfluß, 24 h; 95% (Rohprodukt); b: Br₂/CH₂Cl₂, -78 °C; c: DBN in THF (Tetrahydrofuran), RT, 4 d; 20% bez. auf 10; d: 2,3-Dibrom-5,6-dicyan-p-benzoquinon, Toluol, Rückfluß, 15 h; 7%; e: nBuLi, THF, -78 °C; f: B(OCH₃)₃, -78 bis 15 °C, 1 h; g: 5% NaOH/30% H₂O₂, -15 °C, 1 h; 26%; h: DMSO/CH₂Cl₂/(CF₃CO)₂O, -78 °C, 1 h; 59%.

endo/exo-11 nahm Brom leicht unter Bildung der Tribromide auf. Setzte man diese mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) um, so wurde das *endo*-Isomer zu **12** dehydrobromiert, wohingegen das *exo*-Isomer unverändert blieb. Extraktion des Reaktionsgemisches mit Methanol (Raumtemperatur) und anschließende Chromatographie an Silicagel (Pentan) führte zu reinem **12** [Fp = 56–57 °C (aus Methanol), siehe Tabelle 1], das sich, wenn auch nur in geringer Ausbeute, zu **13**dehydrierten ließ [Fp = 173–174 °C (aus Methanol), siehe Tabelle 1]^[1,2]. Sukzessive Behandlung des schwer solvolysierbaren Bromids **13** mit Butyllithium, Trimethylborat und alkalischem Wasserstoffperoxid bewirkte glatten Br/OH-Austausch unter Bildung von **14** [Fp = 130–131 °C (aus Ether/Pentan), siehe Tabelle 1]. Für die Umwandlung von **14** in **8** erwies sich die Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Trifluoracetanhydrid als Methode der Wahl; **8** wurde durch Chromatographie an Silicagel (Dichlormethan) und Kristallisation aus Ether in gelben Nadeln vom Fp = 206–207 °C (Zers.) erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektrale Daten von **8**, **12**, **13** und **14**. ¹H-NMR (90 MHz); MS (70 eV); UV/VIS (CH₂Cl₂); IR (KBr).

8:	¹ H-NMR (CD ₃) ₂ CO): δ = 8.66 und 7.45 (AA'XX'-System, H-8,9 bzw. H-7,10; J _{8,9} = 10.81, J _{9,10} = 0.07, J _{7,10} = 1.03, J _{9,9} = 8.39 Hz), 7.56 (s, H-2,5), 7.64 und 8.17 (AA'XX'-System, H-13,14 bzw. H-12,15; J _{12,13} = 8.11, J _{12,14} = 1.36, J _{12,15} = 0.53, J _{13,14} = 7.03 Hz); ¹³ C-NMR (20 MHz, CDCl ₃): δ = 201.8 (C-11), 136.4 (C-1,6), 134.8 (C-3,4), 127.5 und 126.6 (C-8,9,13,14), 131.7, 127.7 und 122.8 (C-2,5,7,10,12,15); MS: m/z 206 (M ⁺ , 2.5%), 178 (M ⁺ – CO, 100), 152 (M ⁺ – C ₄ H ₆ , 13); UV/VIS: λ _{max} = 273 nm (ε = 75500), 344 (5140); IR: 1743 cm ⁻¹ (C=O)
12:	¹ H-NMR (CCl ₄): δ = 3.13 (s, 1 H), 3.42 und 4.10 (AB-System, 2 × 2 H), 6.10 und 6.57 (AA'XX'-System, 4 H), 6.88–7.18 (AA'BB'-System, 4 H); MS: m/z 272/274 (M ⁺ , < 1%), 193 (M ⁺ – Br, 81), 178 (55), 115 (100); UV/VIS: λ _{max} = 245 nm (ε = 4360) sh, 280 (1020) sh, 362 (29) sh, 385 (18) sh
13:	¹ H-NMR (CCl ₄): δ = 3.77 (s, 1 H), 6.50 und 7.30 (AA'XX'-System, 4 H), 7.33 (s, 2 H), 7.53 und 8.00 (AA'XX'-System, 4 H); MS: m/z 270/272 (M ⁺ , < 1%), 191 (M ⁺ – Br, 100), 178 (20), 165 (45); UV/VIS: λ _{max} = 280 nm (ε = 58500), 349 (4780)
14:	¹ H-NMR (CCl ₄): δ = -0.47 (s, br., 1 H), 3.20 (s, 1 H), 6.50 und 7.27 (AA'XX'-System, 4 H), 7.35 (s, 2 H), 7.50 und 8.05 (AA'XX'-System, 4 H); MS: m/z 208 (M ⁺ , 11%), 191 (M ⁺ – OH, 11), 179 (100), 178 (90); UV/VIS: λ _{max} = 278 nm (ε = 75800), 351 (5060); IR: 3470 cm ⁻¹ (O-H)

11-Oxo-3,4-benzo-1,6-methano[10]annulen **8** ist in Lösung und als Feststoff bis ca. 200 °C beständig, was den Stabilitätsverhältnissen bei der Stammverbindung **1** entspricht. Bei höherer Temperatur wird es quantitativ zu **9** decarbonyliert. Das thermische Verhalten von **8** ist demnach mit dem angenommenen Auftreten als Zwischenstufe bei der Decarbonylierung von **4** in Einklang.

Eingegangen am 4. Juni 1984 [Z 860]

- [1] a) S. Itô, H. Ohtani, S. Narita, H. Honma, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2223; b) S. Itô, Y. Fujise in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Itô, I. Murata: *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 2, Hirokawa Publ. Comp., Tokio 1977, S. 91; c) M. Balci, R. Schalenbach, E. Vogel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 809; d) zur Röntgen-Strukturanalyse von **1** siehe: S. Itô, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1045.
- [2] Vgl. hierzu die Decarbonylierung von Norbornadienon (spontane Reaktion), die im Gegensatz zu der von Cyclopropanonen symmetrieerlaubt ist: J. M. Landesberg, J. Sieczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2120; R. Gleiter, R. Hoffmann, *ibid.* 90 (1968) 5457; R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 156; *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 156.
- [3] Die Existenz von Norcaradienonen ist bisher nicht gesichert. Das bei der thermischen Fragmentierung von Tropon (\approx 450 °C) in Benzol und Kohlenoxid normalerweise als Zwischenprodukt postulierte Norcaradienon ist Gegenstand einer kritischen Betrachtung von T. Mukai und T. Nakazawa in [1b], S. 183.
- [4] R. Destro, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3219; M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1597.
- [5] Photochemie von **4** (unter Matrix-Bedingungen): O. L. Chapman et al., noch unveröffentlicht.
- [6] a) H. Reel, E. Vogel, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1013; b) E. Vogel, H. Wieland, L. Schmalstieg, J. Lex, *ibid.* 96 (1984) 717 bzw. 23 (1984) Nr. 9.
- [7] a) A. P. Schaap, K. A. Zalkin in H. H. Wasserman, R. C. Murray: *Singlet Oxygen. Organic Chemistry*, Vol. 40, Academic Press, New York 1979, S. 174; b) P. D. Bartlett, M. E. Landis in [7a], S. 244; C. S. Foote, T. R. Darling, *Pure Appl. Chem.* 41 (1974) 495.
- [8] Siehe hierzu: N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1978, S. 597.
- [9] Indizien für die Reversibilität der 1,2-Dioxetan-Bildung aus Olefin und Singuletsauerstoff finden sich bei 9,10-Dimethoxyphenanthren, G. Rio, J. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 822.
- [10] R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill, J. Hudec, *J. Chem. Soc.* 1964, 3062; W. L. Dilling, *Chem. Rev.* 66 (1966) 373; J. C. Barborak, D. Khoury, W. F. Maier, P. von R. Schleyer, E. C. Smith, W. F. Smith, Jr., C. Wyckoff, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4761; G. Mehta, A. V. Reddy, A. Srikrishna, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4863.
- [11] E. Vogel, H. Reel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4388.
- [12] **12** und **13** wurden erstmals von R. Schäfer im Zusammenhang mit der noch unveröffentlichten Synthese von 3,4-Benzo-1,6-methano[10]annulen beschrieben, Dissertation, Universität Köln 1974.

Ein neuer Zugang zu 17 α -Brom- und 17 α -Iodethinyl-Steroiden

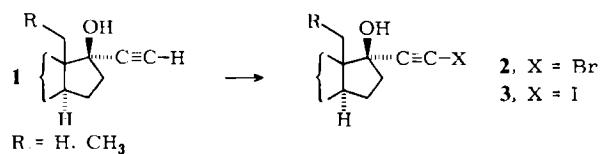
Von Helmut Hofmeister*, Klaus Annen, Henry Laurent und Rudolf Wiechert

Die 17 α -Ethinylgruppe bei Steroiden ist entscheidend für deren hormonale Wirkung bei peroraler Applikation^[1]. Auch Steroide mit einer substituierten Ethinylgruppe, z. B. 17 α -Chlorethinyl-Derivate, sind biologisch aktiv^[2]. Neuerdings sind 17 α -Brom- und 17 α -Iodethinyl-Verbindungen der Östradiol-Reihe – nach Austausch mit radioaktivem Iod oder Brom – für die radiologische Diagnostik bei hormonabhängigen Tumoren von Interesse^[3].

Während sich 17 α -Chlorethinyl-Steroide^[2,4] durch Reaktion der 17-Keto-Verbindungen mit Lithiumchloracetylid herstellen lassen, gelingt die Synthese der analogen Brom- und Iodderivate **2** bzw. **3** auf diesem Wege nicht. Für diese sind die 17-Ethinylalkohole **1** geeignete Edukte, deren Ethinyl-H-Atom via Alkalimetallacetylid^[2,4,5] durch ein Brom- oder Iodatom ersetzt werden kann. Auf direktem Wege lässt sich das Ethinyl-H-Atom bei Steroiden nur durch Iod mit dem Iod-Morpholin-Komplex substituieren^[3,4,6]. Die in der Acetylenchemie erprobte Hypohalogenit-Methode^[7] ist für den Wasserstoff/Halogen-Austausch bei Ethinyl-Steroiden wegen der stark alkalischen

[*] Dr. H. Hofmeister, Dr. K. Annen, Dr. H. Laurent, Prof. Dr. R. Wiechert
Forschungslaboratorien der Schering AG Berlin/Bergkamen
Müllerstraße 170–178, D-1000 Berlin 65

Bedingungen und der teilweise nur geringen Löslichkeit der Steroide ungeeignet. Der Nachteil der bisher benutzten Verfahren ist, daß Hydroxy- und Carbonylgruppen im Molekül geschützt werden müssen. Wir fanden eine einfache Methode zur Umwandlung der 17α -Ethinylalkohole **1** in die 17α -Halogenethinylalkohole **2** und **3** (Tabelle 1), die keinerlei Schutzgruppen benötigt.



Läßt man auf die Lösung oder Suspension der 17 -Ethinyl-Verbindungen **1** äquimolare Mengen *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid in Gegenwart katalytischer Mengen Silbernitrat einwirken, findet meist in weniger als 60 min eine vollständige Umsetzung zu den 17α -Halogenethinyl-Verbindungen **2** bzw. **3** statt. Anstelle von *N*-Bromsuccinimid kann 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin verwendet werden; *N*-Bromacetamid reagiert mit **1** nur unvollständig, Brom und Iod^[8] reagieren überhaupt nicht. Die Halogenierungen werden vorwiegend in Aceton durchgeführt, doch mit Ausnahme von Dimethylsulfoxid können auch andere Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Ethanol oder 1-Methyl-2-pyrrolidon verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind alle Silbersalze, die im Lösungsmittel genügend dissoziert sind (Verhältnis Silbersalz : Steroid \approx 1 : 10).

Es ist bemerkenswert, daß *N*-Chlorsuccinimid und andere *N*-Chlor-Verbindungen unter den gleichen Bedingungen nicht reagieren. Die Methode kann auch bei anderen Alkinen angewendet werden (siehe die beiden letzten Beispiele in Tabelle 1). Wir nehmen an, daß die Silberionen durch Bildung eines π -Komplexes mit der Dreifachbindung^[12] das terminale Wasserstoffatom für einen Halogen austausch aktivieren; ohne den Katalysator reagiert *N*-Bromsuccinimid nicht mit Alkinen.

Tabelle 1. Aus den 17α -Ethinylalkoholen **1** hergestellte 17α -Brom- und 17α -Iodethinyl-Steroide **2** bzw. **3**.

Produkt [a]	t [min] [b]	Ausb. [%] [c]	Fp [°C] [d] (Kp [°C/Torr])	$[\alpha]^{25}_{D}$ [e]	Edukt
17α -Bromethinyl- 17β -hydroxy-4-androsten-3-on 2a	40	88	183.7	+ 6.6	[13]
17β -Hydroxy- 17α -iodethinyl-4-androsten-3-on 3a	45	79	163.8	- 2.4	[13]
17α -Bromethinyl- 17β -hydroxy-4-östren-3-on 2b	15	83	184.6	- 47.2	[14]
17β -Hydroxy- 17α -iodethinyl-4-östren-3-on 3b	30	79	168.0 (Pyridin)	- 69	[14]
17α -Bromethinyl- 17β -hydroxy-5(10)-östren-3-on 2c	45	81	166.0	+ 105	[15]
17β -Hydroxy- 17α -iodethinyl-5(10)-östren-3-on 3c	30	75	124.0	+ 90.2	[15]
17α -Bromethinyl- 17β -hydroxy-18-methyl-4-östren-3-on 2d	20	88	206.4	- 51	[16]
17β -Hydroxy- 17α -iodethinyl-18-methyl-4-östren-3-on 3d	30	86	157.0	- 59.2	[16]

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Produkt [a]	t [min] [b]	Ausb. [%] [c]	Fp [°C] [d] (Kp [°C/Torr])	$[\alpha]^{25}_{D}$ [e]	Edukt
17α -Bromethinyl- 17β -hydroxy-18-methyl-4,15-östradien-3-on 2e	15	82	106.5	- 219.6	[17]
17β -Hydroxy- 17α -iodethinyl-18-methyl-4,15-östradien-3-on 3e	15	77	165.0	- 268.8 (Pyridin)	[17]
17α -Bromethinyl- 17β -hydroxy-18-methyl-11-methylen-4-östren-3-on 2f	30	86	203.8	+ 19.2	[18]
17β -Hydroxy- 17α -iodethinyl-18-methyl-11-methylen-4-östren-3-on 3f	30	75	179.0	+ 1.1	[18]
17α -Bromethinyl-18-methyl-11-methylen-4-östren- 17β -ol 2g [f]	45	51	168.8	+ 6.4	[18]
17α -Bromethinyl-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien- 17β -ol 2h	30	84	172.6	- 17.5	[13]
17α -Iodethinyl-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien- 17β -ol 3h	60	86 [h]	145.8	- 24.3	[13]
17α -Bromethinyl-1,3,5(10)-östratrien-3, 17β -diol 2i [f]	60	56	169.6	- 20	[13]
3 -Benzoyloxy- 17α -iodethinyl-1,3,5(10)-östratrien- 17β -ol 3i	30	65	184.0	- 16	[3]
1-Brom-2-phenylacetylen 4 [9, 10] [g]	40	61	(56-57/6)	-	-
2-(3-Brom-2-propynoxy)tetrahydro-2H-pyran 5 [11] [g]	40	59	(92/6)	-	[19]

[a] Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalysen sowie UV-, IR- und NMR-Daten charakterisiert. [b] Reaktionsmedium: Aceton. [c] Nach Umkristallisation aus Aceton/Hexan. [d] Mettler FP 11; 2°C/min; Substanzen schmelzen unter Zersetzung. [e] $c = 0.5$; wenn nicht anders angegeben, in Chloroform. [f] Chromatographisch gereinigt an Silicagel (0.04-0.063 mm, Merck) mit Hexan/Essigester nach der Gradienten-Methode. [g] Ausbeuten wurden nicht optimiert. [h] Aus Diisopropylether.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung (oder Suspension) von 3.0 mmol des Alkins in 20 mL Aceton wird bei Raumtemperatur mit 3,5 mmol *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid und 50 mg Silbernitrat versetzt. Nach 15-60 min (Tabelle 1) gießt man die Reaktionsgemisch unter Rühren in Eiswasser, filtriert das ausgefallene Produkt ab und löst es in Essigester. Man wäscht mit Wasser, trocknet, engt im Vakuum ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation.

Eingegangen am 16. April 1984 [Z 801]

- [1] R. Wiechert, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 362 (1981) 367.
- [2] J. H. Fried, T. S. Bry, A. E. Oberster, R. E. Beyler, T. B. Windholz, J. Hannah, L. H. Sarett, S. L. Steelman, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4663.
- [3] J. K. Mazaitis, B. E. Francis, W. C. Eckelman, R. E. Gibson, R. C. Reba, J. W. Barnes, G. E. Bentley, P. M. Grano, H. A. O'Brien, Jr., *J. Labelled Compd. Radiopharm.* 18 (1980) 1033.
- [4] C. Burgess, D. Burn, P. Feather, M. Howarth, V. Petrow, *Tetrahedron* 22 (1966) 2829.
- [5] C. Burgess, G. Cooley, P. Feather, V. Petrow, *Tetrahedron* 23 (1967) 4111.
- [6] P. L. Southwick, J. R. Kirchner, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3305.

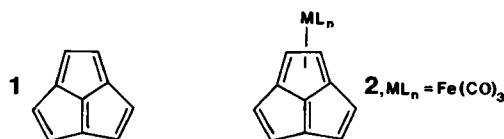
- [7] F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1930) 1868.
[8] V. L. Heasley, D. F. Shellhamer, L. E. Heasley, D. B. Yaeger, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4649.
[9] S. Uemura, H. Okazaki, M. Okano, S. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1911.
[10] S. I. Miller, G. R. Ziegler, R. Wielesack, *Org. Synth. Coll. Vol. V* (1973) 921.
[11] G. Sturtz, C. Charrier, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1707.
[12] G. S. Lewandos, J. W. Maki, J. P. Ginnebaugh, *Organometallics* 1 (1982) 1700.
[13] H. H. Inhoffen, W. Logemann, W. Hohlweg, A. Serini, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 71 (1938) 1024.
[14] C. Djerassi, L. Miramontes, G. Rosenkranz, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4092.
[15] F. B. Colton, US-Pat. 2725389 (29. November 1955) Searle; *Chem. Abstr.* 50 (1956) 9454e.
[16] G. Sauer, U. Eder, G. Haffer, G. Neef, R. Wiechert, *Angew. Chem.* 87 (1975) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 417.
[17] H. Hofmeister, R. Wiechert, K. Annen, H. Laurent, H. Steinbeck, DBP 2546062 (10. Oktober 1975) Schering AG; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 168265k.
[18] A. J. Van den Broek, C. Van Bokhoven, P. M. J. Hobbelen, J. Leemhuis, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 94 (1975) 35.
[19] H. B. Henbest, E. R. H. Jones, I. M. S. Walls, *J. Chem. Soc.* 1950, 3646.

Neuartige

Tricarbonyl(η^4 -dihydroacepentalen)eisen-Komplexe und Tricarbonyl-(η^2 -dihydroacepentalen)ferrate(-2)*

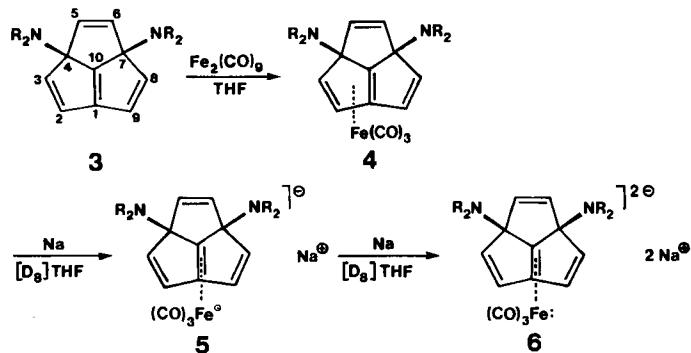
Von Holger Butenschön und Armin de Meijere*

Normalerweise extrem instabile und/oder reaktive cyclische Polyene wie Cyclobutadien und Pentalen sind als Übergangsmetall-Komplexe isolierbar^[1,2]. Bisher ist über die Anwendung dieses Prinzips auf Acepentalen **1** (Cyclopenta[cd]pentalen) nicht berichtet worden. Während für **1** vor langem ein Triplett-Grundzustand vorhergesagt wurde^[3], sollten Komplexe des Typs **2** Systeme mit geschlossenen Schalen sein^[4].



Da die 4,7-Bis(dialkylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraene (2a,6a-Bis(dialkylamino)-2a,6a-dihydroacepentalene) **3** aus 1,4,7-Trichlor- und 1,4,7-Tribrom-triquinacen und sekundären Aminen leicht zugänglich sind^[5], wurde getestet, ob die Verbindungen **3** komplexiert und anschließend defunktionalisiert werden könnten. Tatsächlich erhielt man Tricarbonyl(η^4 -dien)eisen-Komplexe **4** mit $Fe_2(CO)_9$ in Tetrahydrofuran (THF) als gelbe und orange Öle, isoliert durch Säulenchromatographie und vollständig charakterisiert durch IR-, Massen-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (siehe Tabelle 1). Obwohl bisher nicht schlüssig bewiesen, ist die $Fe(CO)_3$ -Gruppe höchstwahrscheinlich *trans* zu den beiden Dialkylamino-

gruppen angeordnet. Die Komplexe **4** sind neue Verbindungen mit gekreuzt-konjugierten Trieneinheiten; ihre ¹H-NMR-Daten sind im Einklang mit denen der wenigen bekannten Beispiele^[6]. Die denkbare entartete metallotrope



a, $NR_2 = NEt_2$; **b**, $NR_2 =$ Piperidino; **c**, $NR_2 =$ 3,5-Dimethylpiperidino; **d**, $NR_2 =$ Morpholino; **e**, $NR_2 = NMe_2$

Umlagerung^[4] von **4** wurde an **4b** bis 150°C nicht beobachtet; oberhalb 150°C trat Zersetzung ein.

Tabelle 1. Dihydroacepentalen-Komplexe: Reaktionsbedingungen, Ausbeute, charakteristische Daten (δ_{TMS}).

4a: $3a + 7.5 Fe_2(CO)_9$, THF, 25°C, 3 d, 64%, hellgelbes Öl. – IR (Film): 3050, 2975, 2045 (CO), 1985 (CO), 1955 (CO), 1205, 1070, 760 cm^{-1} . – UV (THF): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 238$ (sh, 3.982), 313 (4.011), 361 (3.807). – ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): $\delta = 0.97$ (t, 6 H, 2'-H, ³ J(1',2') = 6.8 Hz), 1.05 (t, 6 H, 2''-H, ³ J(1',2'') = 7.2 Hz), 2.40–2.75 (m, 8 H, 1'-H, 1''-H), 3.70 (d, 1 H, 3-H, ³ J(2,3) = 3.1 Hz), 5.23 (d, 1 H, 2-H), 5.76 (d, 1 H, 6-H, ³ J(5,6) = 6.0 Hz), 5.93 (d, 1 H, 5-H), 6.51 (d, 1 H, 8-H, ³ J(8,9) = 5.5 Hz, AB-System), 6.56 (d, 1 H, 9-H). – ¹³ C-NMR (100.63 MHz, CDCl ₃): $\delta = 14.0$ (q, C-2', ¹ J(C,H) = 125.3 Hz), 14.8 (q, C-2'', ¹ J(C,H) = 125.3 Hz), 44.2 (t, C-1', ¹ J(C,H) = 131.0 Hz), 45.4 (t, C-1'', ¹ J(C,H) = 131.0 Hz), 77.0 (dd, C-2, ¹ J(C,H) = 177.7 Hz, ² J(C,H) = 4.1 Hz), 78.3 (s, C-4), 78.4 (dd, C-3, ¹ J(C,H) = 168.7 Hz, ² J(C,H) = 6.5 Hz), 83.5 (s, C-7), 88.6 (s, C-10), 116.1 (bs, C-1), 125.5 (dd, C-6, ¹ J(C,H) = 170.9 Hz, ² J(C,H) = 2.8 Hz), 137.0 (dd, C-5, ¹ J(C,H) = 167.1 Hz, ² J(C,H) = 2.6 Hz), 141.2 (d, C-8, ¹ J(C,H) = 164.2 Hz), 147.3 (d, C-9, ¹ J(C,H) = 164.9 Hz), 212.3 (s, CO). – MS (70 eV): m/z 410 (M^+ , 2%), 255 ($M^+ - 3CO - NEt_2 + H$, 100%).
4b: $3b + 5 Fe_2(CO)_9$, THF, 25°C, 1 d, 70%, hellgelbes Öl
4c: $3c + 5 Fe_2(CO)_9$, THF, 25°C, 1 d, 24%, orangefarbener Öl
4d: $3d + 5 Fe_2(CO)_9$, THF, 25°C, 3 d, 26%, gelbes Öl
4e: $3e + 5 Fe_2(CO)_9$, THF, 25°C, 3 d, 4% (nicht optimiert; Verluste bei der Säulenchromatographie), hellgelbes Öl
5b: grün, persistent. – ESR (9.236 GHz, $[D_6]THF$): $g = 2.01598$ (bs)
6a: gelb. – ¹ H-NMR (270 MHz, $[D_6]THF$): $\delta = 0.99$ (t, 12 H, 2'-H, ³ J(1',2') = 7.0 Hz), 2.73 (mc, 4 H, 1'-H, ² J(1',1'b) = -14.2 Hz), 3.38 (mc, 4 H, 1'-H), 4.70 (d, 3(8)-H, ³ J(3(8),2(9)) = 4.9 Hz), 5.97 (s, 5(6)-H), 6.11 (d, 2(9)-H). – ¹³ C-NMR (67.92 MHz, $[D_6]THF$): $\delta = 14.2$ (q, C-2', ¹ J(C,H) = 124.1 Hz), 43.7 (t, C-1', ¹ J(C,H) = 133.7 Hz), 68.7 (bs, C-10), 78.7 (bs, C-1), 86.6 (bs, C-4(7)), 122.3 (dd, C-5(6), ¹ J(C,H) = 158.8 Hz, ² J(C,H) = 4.4 Hz), 136.8 (d, C-2(9), ¹ J(C,H) = 160.2 Hz), 142.8 (C-3(8), ¹ J(C,H) = 160.1 Hz), 237.6 (s, CO)
6b: gelb. – ¹ H-NMR (80 MHz, $[D_6]THF$): $\delta = 1.20$ –1.60 (m, 2'-H, 3'-H), 2.10–3.20 (m, 1'-H), 4.72 (d, 3(8)-H, ³ J(2(9),3(8)) = 4.8 Hz), 5.90 (s, 5(6)-H), 6.16 (d, 2(9)-H)

Um einen Austritt der Dialkylaminogruppen zu ermöglichen, wurden die Komplexe **4a** und **4b** unter NMR-Kontrolle mit Natrium reduziert^[7]. In beiden Fällen änderte sich die gelbe Farbe innerhalb 3 h zu einem tiefen Grün, und auf dieser Stufe waren keine NMR-Signale registriert. Die so aus **4b** erzeugte, offensichtlich paramagne-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. H. Butenschön
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde durch die Stiftung Volkswagenwerk, den Fonds der Chemischen Industrie sowie die Firmen Hoechst AG und BASF AG unterstützt. H. B. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.