

5: IR (Auszug): $\bar{\nu}$ =2966, 2917, 1771, 1385, 1145, 1085, 1035 cm^{-1} ; FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 465 (M^+ , bzgl. ^{187}Re , ^{35}Cl); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ =3.21 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{C}\equiv$), 2.72 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{C}\equiv$), 1.90 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3 , -30°C): δ =179.5, 167.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 110.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 18.1, 15.2 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv$), 10.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

[7] 3: rotbraune Platten aus *n*-Hexan/Methylenchlorid, monoklin $P2_1/n$ (Nr. 14); $a=832.3(2)$, $b=1418.9(3)$, $c=1464.0(7)$ pm, $\beta=106.74(3)^\circ$; Abbruch bei $R_w=0.069$ und nicht vernünftig verfeinerbaren Butadien-Liganden, enantiomere Moleküle auf gleichwertigen Gitterplätzen. — 4: samttrote, trigonale Platten; monoklin $P2_1/c$ (Nr. 14); $a=859.4(1)$, $b=2745.4(4)$, $c=855.5(1)$ pm, $\beta=117.73(1)^\circ$; $V=1787 \times 10^6$ pm 3 , $Z=4$; $M=502.5$; $T=24^\circ\text{C}$; $\rho_{\text{exp}}=1.868$ g cm^{-3} ; $F_{\text{obs}}=984$; CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, $\lambda=0.7107$ \AA (MoK α), Meßbereich: $2^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$, $t(\text{max})=60$ s, $h(-10/10)$, $k(0/32)$, $l(-10/10)$; 6368 gemessene Reflexe, davon 161 ausgelöscht, 3112 unabhängige Reflexe, 2903 unabhängige Reflexe mit $I > 0.5\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach Patterson-Methode; 190 Parameter; full-matrix-least-squares-Verfeinerung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen; numerische Absorptionskorrektur, $\mu=71.9$ cm^{-1} , sechs Flächen, Kristallformat $0.42 \times 0.05 \times 0.42$ mm 3 , Transmissionsfaktoren 0.1975 bis 0.7425; $R_w=\sum(|F_{\text{0}}|-|F_{\text{c}}|)/\sum|F_{\text{0}}|=0.023$; $R_{\text{w}}=[\sum w(|F_{\text{0}}|-|F_{\text{c}}|)^2/\sum w|F_{\text{0}}|]^{1/2}=0.023$; GOF=[$\sum w(|F_{\text{0}}|-|F_{\text{c}}|)^2/(\text{NO}-\text{NV})]^{1/2}=2.639$ ($w=1/\sigma^2|F_{\text{0}}|$); $\Delta e_0/\text{\AA}^3=0.87$; shift/err=0.00.

[8] Zusammenfassung: H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723. — Elektronische Faktoren reichen für die beobachtete Konformationsstabilität nicht aus.

[9] J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* 6 (1987) 1164, zit. Lit.

kristallines **1** (**1_s**) bei -30 bis -20°C 10 h mit gasförmigem Bromwasserstoff im Überschuß reagieren, so addiert sich dieser regio- und diastereospezifisch zu **2** (100%, $F_p=58-59^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}=+0.7$, $\bar{\nu}_{\text{CBr}}=669$ cm^{-1}), ohne daß die Kristalle zwischenzeitlich schmelzen.

Langsamer reagiert kristallines Cholesterylacetat **3_s** mit gasförmigem HBr (1 bar, -30°C , 6 d). Regio- und diastereospezifisch wird das bereits bekannte 5α -Bromid **4^[4]** erhalten (100%, $[\alpha]_D^{20}=+2.3$, $\bar{\nu}_{\text{CBr}}=669$ cm^{-1}). Diese Umsetzungen lassen sich sehr einfach durchführen. In Lösung (z. B. Dichlormethan) entstehen auch bei aufwendiger Vermeidung von Wasser in beiden Fällen neben **2** bzw. **4** beträchtliche Anteile an weiteren Produkten.

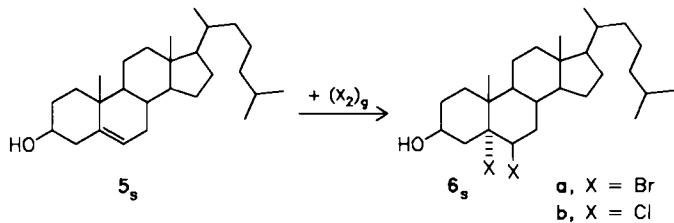
Überraschenderweise reagieren die Gase HCl und HI (1 bar, -30 bis $+25^\circ\text{C}$) – abgesehen von Veränderungen der Kristallfarbe nach blaßgelb bis rotbraun – nicht mit **1_s** oder **3_s**, und Cholesterylstearat wird noch nicht einmal von dem sonst besonders wirksamen HBr angegriffen. Dies zeigt, daß nicht die Reaktionsenthalpien, sondern spezifische Kristalleffekte bei der Gas/Festkörper-Reaktivität das entscheidende Kriterium sein müssen. Dies gilt selbst dann, wenn die Gase in die Kristalle eindringen können, wie die Verfärbungen ohne chemische Reaktion belegen^[5].

Diastereospezifische Gas/Festkörper-Additionen mit Cholesterin-Derivaten**

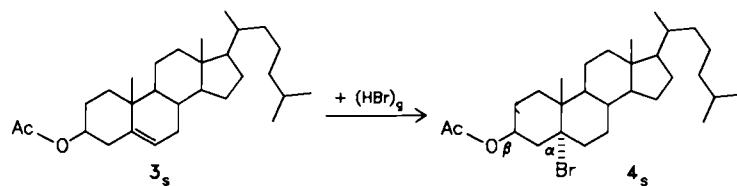
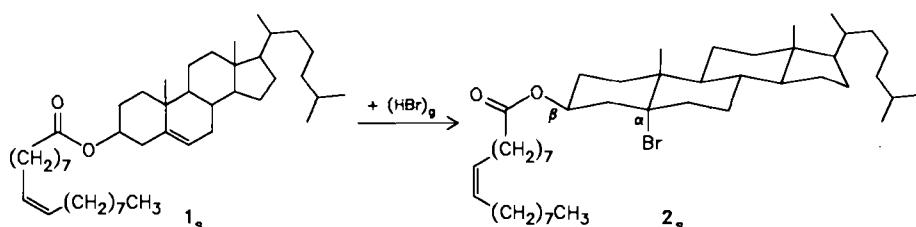
Von Gerd Kaupp* und Christine Seep

Gas/Festkörper-Additionen sind – bei sehr einfacher Reaktionsführung – besonders ressourcenschonend. Sie ermöglichen häufig die selektive Synthese hochreaktiver Verbindungen^[1], allerdings sind ausgeprägte Stereoselektivitäten bisher selten^[1,2]. Wir fanden nun, daß Cholesterin und einige seiner Ester Gas/Festkörper-Reaktivität zeigen und schon als Kristallpulver diastereospezifische Additionen eingehen.

Cholesteryleoleat **1** wird aufgrund seiner cholesterisch flüssigkristallinen Phase vielfältig verwendet^[3]. Läßt man



Auch die Gas/Festkörper-Addition von Brom an Cholesterin **5** (1:1-Verhältnis der Reaktanten, 25°C , 2 h) verläuft quantitativ und diastereospezifisch zum thermodynamisch ungünstigeren $5\alpha,6\beta$ -Dibromid **6a**^[4,6] ($[\alpha]_D^{20}=-52$,



[*] Prof. Dr. G. Kaupp, C. Seep

Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$\bar{\nu}_{\text{CBr}} = 566, 591, 616 \text{ cm}^{-1}$). Damit wird diese Verbindung ohne Stabilisierung durch Kristallessigsäure in wochenlang lagerfähiger Form zugänglich. Sie ist ein willkommenes Ausgangsmaterial für ressourcenschonende Gas/Festkörper-Reaktionen mit reaktiven Gasen wie NH_3 , CH_3NH_2 , HI und CH_3SH ^[7].

Chlorgas reagiert mit **5**, (1 : 1 bis 2 : 1, < 0.2 bar, -50°C , 5 h) wenig regioselektiv, aber im Hinblick auf den Anteil steroidgerüsterhaltender Addition in 5,6-Stellung diastereospezifisch. So läßt sich nur das $5\alpha,6\beta$ -Dichlorid **6b**^[4] isolieren (nach präparativer Dünnschichtchromatographie: 34%, $[\alpha]_D^{20} = -32$, $\bar{\nu}_{\text{CCl}} = 656 \text{ cm}^{-1}$)^[8]. Bei höherer Temperatur (oberhalb -30°C) wird die Umsetzung wegen partiellen Schmelzens beträchtlich langsamer, da die Kristalle vor weiterem Gaskontakt geschützt werden. Hier scheint die Gas/Festkörper-Technik kaum Vorteile gegenüber konventionellen Chlorierungen zu bieten.

Die Konfigurationen der Produkte **2**, **4**, **6a** und **6b** sind durch Drehwerte (siehe ^[4] und dort zitierte Arbeiten) und charakteristische $\text{CCl}(\text{CBr})$ -Schwingungsfrequenzen^[4, 9] belegt^[10].

Die nach der Gas/Festkörper-Technik besonders schnell und bequem gewonnenen Produkte **2**, **4** und **6** sind interessante Zwischenprodukte auch für Weiterverarbeitungen in Lösung.

Experimentelles

Handelsübliches **5** (Aldrich oder Fluka) ist kristallwasserhaltig ($^1\text{H-NMR}$ -Nachweis) und wird durch Sublimation im Vakuum (5×10^{-4} Torr, Badtemperatur 140°C) gereinigt. Die Röntgenpulverdiagramme vor und nach der Sublimation sind nahezu identisch, jedoch zeigen FT-IR-Differenzspektren, daß im Fingerprint-Bereich schwache neue Banden bei $\bar{\nu} = 1262, 1100, 1027$ und 806 cm^{-1} für das sublimierte Cholesterin auftreten. Die Cholesterinester **1** ($F_p = 44.5^\circ\text{C}$) und **3** ($F_p = 116.5^\circ\text{C}$) (Aldrich) mußten nicht zusätzlich gereinigt werden. $-[\alpha]_D^{20}$ -Werte in CHCl_3 ; IR-Spektren in KBr.

Ein 500mL-Rundkolben mit 1.0-3.0 g gepulvertem **1**, **3** oder **5** wird evakuiert (5×10^{-4} Torr). Bei der im Text angegebenen Temperatur läßt man gegen ein Überdruckventil das betreffende Gas durch eine zuvor evakuierte Leitung zuströmen oder man verbindet das Reaktionsgefäß mit einem die berechnete Gasmenge enthaltenden Reservoir über eine Vakuumleitung und schirmt das Tageslicht ab. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird nicht umgesetztes Gas abgepumpt und nach Durchmischung der Kristalle eine Durchschnittsprobe für die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse entnommen. Die feinkristallinen Produkte können ohne Reinigung weiter umgesetzt werden. Sie lassen sich aus CH_3OH oder CCl_4 umkristallisieren.

Eingegangen am 24. Mai 1988 [Z 2774]

- [1] G. Kaupp, D. Matthies, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2387; *ibid.* **120** (1987) 1897; Übersicht: G. Kaupp, D. Matthies, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16** (1988) 119.
- [2] P. C. Chenchiah, H. L. Holland, B. Munoz, M. F. Richardson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1775.
- [3] Siehe beispielsweise L. M. Blinov: *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals*, Wiley, New York 1983; H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [4] C. W. Shoppee, M. E. H. Howden, R. Lack, *J. Chem. Soc.* 1960, 4874.
- [5] Noch eindringlicher zeigt sich dies, wenn man auf **5**, gasförmiges HCl einwirken läßt (bei -20 bis $+25^\circ\text{C}$ gelbgrün, später braunorange) oder wenn man HI verwendet (bei -20 bis $+25^\circ\text{C}$ beige, später rotbraun, nach dem Abpumpen des Gases farblos, nach Zutritt von Luft zunächst dunkelgrün, dann anthrazitsfarben). In beiden Fällen läuft keine chemische Reaktion ab ($^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3).
- [6] Bei naßchemischer Synthese muß dieses Isomer vor der Mutarotation zum $5\beta,6\alpha$ -Isomer durch Kristallisation mit 1 Moläquivalent Kristallesigsäure geschützt werden: *Org. Synth. Collect. Vol. 4* (1965) 195 (vgl. D. H. R. Barton, E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1066). Der Drehwert ist in [4] mit $[\alpha]_{D} = -44$ angegeben. In Lösung nimmt der Drehwert infolge Mutarotation langsam ab.
- [7] Diese gasförmig angebotenen Reagentien reagieren in gewohnter Weise mit den Kristallen von **6a**.
- [8] Weitere 5,6-Dichloride von **5** sind auch vor der chromatographischen Reinigung nicht nachweisbar, obwohl das $5\alpha,6\alpha$ -Isomer als stabil bekannt ist (keine Mutarotation) [S. P. J. Maas, J. G. De Heus, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 77 (1958) 531; [9]] und beim Dibromid die $5\beta,6\alpha$ -Form

stabilier ist als **6a**. Bei den Konkurrenzreaktionen zur 5,6-Addition wird laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Steroidgerüst verändert. Die genauen Konstitutionen der Umlagerungsprodukte konnten aber noch nicht geklärt werden.

[9] D. H. R. Barton, J. E. Page, C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.* 1956, 331.

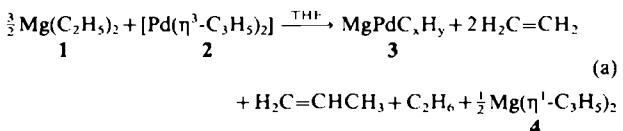
[10] Weitere die Konstitution und Einheitlichkeit sichernde Daten wurden aus Elementaranalysen, Massenspektren und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei hohen Feldstärken (300 MHz) gewonnen.

Organobimetallkomplexe aus Mg und Pd als Zwischenstufen bei der Bildung von amorphem MgPdC_xH_y aus $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^{**}$

Von *Borislav Bogdanović**, *Sara C. Huckett*, *Ursula Wilczok* und *Anna Rufińska*

Intermetallische Verbindungen werden gewöhnlich mit metallurgischen Methoden hergestellt^[11], obwohl die chemische Abscheidung aus der Gasphase ausgehend von Organometallverbindungen ("metalorganic chemical vapor deposition") zunehmend an Bedeutung gewinnt^[12]. Kürzlich beschrieben wir^[13] die Synthese amorpher intermetallischer Mg-Verbindungen sowie ihrer Hydride und Carbide unter milden Bedingungen ($T \leq 25^\circ\text{C}$) in organischen Lösungsmitteln aus katalytisch hergestelltem Magnesiumhydrid^[14] oder Alkylmagnesiumverbindungen und Bis(allyl)-metallverbindungen. Wir berichten hier über die Bildung von amorphem MgPdC_xH_y **3** ($x = 0.4-0.8$, $y = 0.4-2.3$) aus $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **1** und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ **2** sowie über die Identifizierung der als Zwischenstufen auftretenden Organobimetallkomplexe.

Die Reaktion von **1** und **2** (Molverhältnis 2 : 1, 25°C) verläuft nach Gleichung (a) (C und H in **3** wurden für die Stöchiometrie vernachlässigt).



Im Röntgenpulverdiagramm des schwarzen, pyrophoren **3** werden keine Reflexe beobachtet (kristalline intermetallische Verbindungen MgPd ^[5] und $\text{Mg}_{0.9}\text{Pd}_{1.1}$ ^[5b, 6] sind bekannt); dasselbe Ergebnis wurde auch nach Tempern von **3** (650°C , 72 h) erhalten. Die Tatsache, daß **3** nicht mit Wasserstoff reagiert ($20-400^\circ\text{C}$, H_2 -Normaldruck) weist darauf hin, daß die Probe keine wesentlichen Anteile an feinverteiltem Mg oder Pd enthält^[17]. **3** ist daher wahrscheinlich ein neues, amorphes Mg-Pd-Carbid, das im Gegensatz zum analogen amorphen MgNiC_xH_y ^[3a] ($x = 1.2-1.8$, $y = 2.3-3.4$) beim Tempern nicht in kristalline intermetallische Verbindungen und Carbide umgewandelt wird. Die Eigenschaften von **3** werden an anderer Stelle beschrieben werden^[8]. Untersuchungen über die Struktur von **3** sind zur Zeit im Gange.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. S. C. Huckett, U. Wilczok, Dr. A. Rufińska [+] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der NATO durch ein Stipendium an S.C.H. (1987) gefördert. Herrn Dr. R. Mynott, Frau B. Gabor und Frau S. Zöcklein danken wir für die Aufnahme und Deutung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, Herrn R. Ettl und Herrn G. Schroth für die der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

[+] $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.