

$2\theta/\omega$ -Scan-Methode ( $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) gemessen. Von den 10529 insgesamt gesammelten Reflexen waren 7091 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-92) gelöst, und nach dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  mit allen Daten zu den  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werten 0.026 bzw. 0.050 verfeinert (SHELXL-97); min./max. Differenzelektronendichte von 0.39 bzw.  $-0.33 \text{ e}\AA^{-3}$ . Alle Wasserstoffatomepositionen wurden der Differenzelektronendichtheckarte entnommen und in chemisch äquivalenten Gruppen mit gemeinsamen  $U$ -Werten frei verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 21–31.

[6] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11–19.

[7] G. D. Smith, P. E. Fanwick, L. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1989**, *26*, 618–620.

[8] T. Birchall, J. A. Vetrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 877–879.

[9] MO-Rechnungen am  $[\eta^5\text{-Cp}_3\text{Sn}]^-$ -Ion ebenso wie an Modellverbindungen von **1** werden zur Zeit durchgeführt, um die postulierte Natur der Bindungen zu überprüfen.

[10] T. S. Dory, J. J. Zuckerman, C. L. Barnes, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C1–C7.

[11] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237–242;  
b) C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 823–826.

[12] W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernet, *Z. Electrochem.* **1962**, *66*, 823–827.

[13] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *26*, 217–288.

[14] Kryoskopische Molmassenbestimmungen (in Benzol) über einen weiten Konzentrationsbereich ( $n = 0.49 \pm 0.02$  (0.015 mol L $^{-1}$ );  $n = 0.51 \pm 0.02$  (0.030 mol L $^{-1}$ )) zeigen, daß in Lösung zwei Spezies vorliegen.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1 bei +25 °C ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 400.12 MHz) zeigen, daß abgeschrähten von PMDETA-Signalen nur ein scharfes Resonanzsignal bei  $\delta = 5.97$  auftritt, das einem diskreten  $[\eta^5\text{-Cp}_3\text{Sn}]^-$ -Ion zugeordnet werden kann. Es gibt keine Signale unterhalb dieses Bereichs, die CpNa zugeordnet werden könnten. Bei Abkühlung auf –40 °C spaltet das Cp-Signal auf. Bei einer Meßtemperatur von –80 °C sind beide Signale (Intensitätsverhältnis 2:1) getrennt:  $\delta = 6.02$  ( $^2J(\text{Sn},\text{H}) = 29.4$  Hz;  $\eta^5\text{-Cp}$ ), 6.00 ( $^2J(\text{Sn},\text{H}) = 28.8$  Hz;  $\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp}$ ).

[15] J. W. Connolly, C. Hoff, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 123–153.

# Aromatische Borheterocyclen: Erzeugung von $1H$ -Borepin und Struktur von Tricarbonyl(1-phenylborepin)molybdän\*\*

Von Arthur J. Ashe III\*, Jeff W. Kampf,  
Yasuhiro Nakadaira\*, und Jennifer M. Pace

*Professor William von E. Doering  
zum 75. Geburtstag gewidmet*

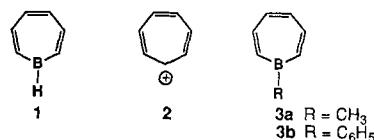
**1H-Borepin 1** ist isoelektronisch  
aber von großem Interesse<sup>[1], 2]</sup>. Me-

haben eine Vielzahl ideenreicher Synthesen von hochsubstituierten Borepinen<sup>[3-9]</sup> hervorgebracht; das äußerst einfach substituierte 1-Methylborepin **3a** wurde vor kurzem hergestellt<sup>[10]</sup>. Wir berichten nun über die erste Synthese des Stammheterocyclus **1** und über die Ergebnisse von Strukturuntersuchungen, die zeigen, daß in 1-Stellung substituierte Borepine in Übergangsmetallkomplexen als  $\eta^7$ -gebundene, aromatische Liganden fungieren können.

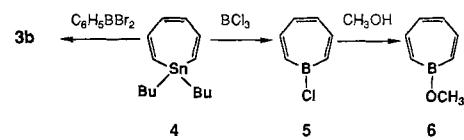
[\*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. J. W. Kampf, J. M. Pace  
Department of Chemistry  
The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

Prof. Dr. Y. Nakadaira  
Department of Chemistry  
The University of Electro-Communications  
Chofu, Tokyo 182 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Research Corporation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert.



Am bequemsten stellt man Borepine durch Sn-B-Austausch aus einem geeigneten Stannepin und Borhalogeniden her<sup>[4, 8-10]</sup>. Entsprechend führt die Umsetzung von 1,1-Dibutylstannepin **4**<sup>[11]</sup> mit Phenylbordibromid in Benzol in 30% Ausbeute zu 1-Phenylborepin **3b**. Aus **4** und  $\text{BCl}_3$  im Überschuß bildet sich in siedendem Butan 1-Chlorborepin **5** in 67% Ausbeute. **5**, eine leichtflüchtige Flüssigkeit, kann durch Kurzwegdestillation (pot-to-pot destillation) einfach gereinigt werden. **5** reagiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  in 73% Ausbeute zu 1-Methoxyborepin **6**. Diese Borepine sind luft-



empfindlich, und das Borepin 5 ist darüber hinaus noch extrem feuchtigkeitsempfindlich; sie sind aber mit üblichen Schlenk-Techniken gut handhabbar. Tabelle 1 faßt ihre NMR-spektroskopischen Daten zusammen.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der neu dargestellten Borepine und des Borepinkomplexes 7 ( $\text{C}_6\text{D}_5$ , 25 °C, Kopplungskonstanten in Hz).

1	3b	5	6	7
H2(7) 8.09 (d, J(2,3) = 12.4)	8.10 (d, J(2,3) = 12.9)	7.60 (d, J(2,3) = 12.4)	6.99 (d, J(2,3) = 13.1)	4.86 (d, J(2,3) = 11.6)
H3(6) 7.60 (br d)	7.62 (br d)	7.25 (br d)	7.30 (br d)	5.31
H4(5) 6.89 (m, J(3,4) = 8.3)	6.85 (m, J(3,4) = 8.0)	6.57 (m, J(3,4) = 8.3)	6.56 (m, J(3,4) = 8.4)	4.64 (m, J(3,4) = 7.8)
B 48.0 (br d, J = 99)	48.8 (br)	47.9 (br)	40.0 (br)	28.1 (br)
C2(7) 152 (br)	149.5 (br)	150 (br)	140 (br)	98.1 (br)
C3(6) 149.2	148.2	148.3	146.2	112.1 [a]
C4(5) 136.4	135.4	135.4	132.7	96.8 [a]

[a] Zuordnung nicht gesichert.

Gibt man  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  im Überschuß (50 mg) zu einer gefrorenen Lösung von 10 mg **5** in 500  $\mu\text{L}$   $\text{C}_6\text{D}_6$  in einem NMR-Röhrchen bei  $-78^\circ\text{C}$  zusammen und läßt auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen, so beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung, daß die Intensität der Signale von **5** im Verlauf von 15 min abnimmt und gleichzeitig neue Signale erscheinen. Das Spektrum nach der Reaktion ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>[12]</sup>. Wir ordnen dieses Spektrum  $1H$ -Borepin **1** zu, wie später ausgeführt wird. Da  $1H$ -Borepin sowohl extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff als auch thermisch sehr labil ist, wurde es nicht isoliert. Es reagiert jedoch, was charakteristisch für sekundäre Borane ist, mit Methanol zum Methoxyderivat **6**.

Der Beweis für das Vorliegen von 1*H*-Borepin beruht zum Großteil auf  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Befunden (Tabelle 1). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der vier Borepine **1**, **3b**, **5** und **6** weisen nahezu gleiche Signalmuster auf, was zeigt, daß die  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Ring-

protonen in allen Fällen nahezu gleich sind. Die Signale der  $\beta$ -Protonen erscheinen aufgrund der starken Kopplung mit dem Quadrupolkern  $^{11}\text{B}$  als stark verbreiterte Doublets, während die Signale der  $\alpha$ -Protonen nur schwach verbreitet sind, da die Kopplung schwächer ist. Nur die Signale der weiter entfernten  $\gamma$ -Protonen sind scharf. Das Signal des Bor gebundenen Protons konnte nicht gefunden werden, möglicherweise aufgrund seiner Linienbreite<sup>[15]</sup>. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint jedoch ein breites Doublett ( $J = 99$  Hz), das bei  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung zu einem Singulett zusammenfällt, was ein eindeutiger Hinweis auf ein Bor gebundenes Proton ist.

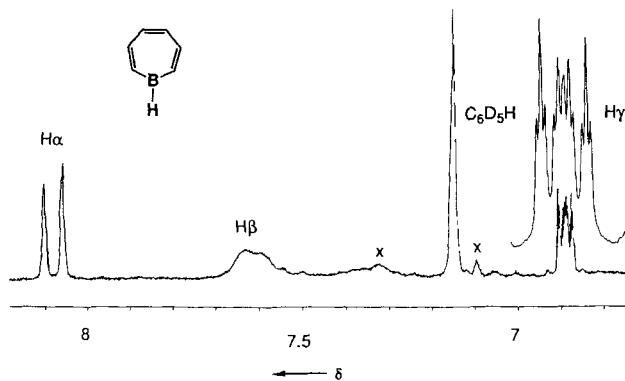


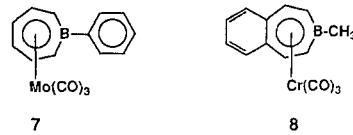
Abb. 1. Tieffeldbereich des 300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **1H**-Borepin **1** (Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Signale von überschüssigem  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  sind nicht gezeigt). Das Signal der  $\gamma$ -Protonen ist zusätzlich gespreizt wiedergegeben.  $\times$  markiert Signale, die von nicht identifizierten Oxidationsprodukten von **1** herrühren.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen, daß die  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Ato me etwa gleich stark abgeschirmt sind; die Signale der  $\gamma$ -C-Atome dagegen erscheinen im für aromatische und olefinische C-Atome üblichen Bereich. MO-Rechnungen (STO-3G-Basis) ergeben p- $\pi$ -Orbitalpopulationen von 0.94, 0.94 und 0.98 Elektronen für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -C-Atome<sup>[2a]</sup>. Da  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen ein Maß für Änderungen der  $\pi$ -Elektronendichte sind, stehen die beobachteten Verschiebungen mit den MO-Rechnungen in Einklang.

Die Tiefeldverschiebung der NMR-Signale der Ringprotonen substituierter Borepine wurde auf einen diamagnetischen Ringstrom zurückgeführt<sup>[4–8, 10]</sup>. Die Tiefeldlage der Protonensignale von **1**, besonders die der  $\alpha$ -Protonen, fügt sich gut in dieses Bild ein. Auch Aussagen zur Konformation von **1** sind anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums möglich. Die Karplus-Beziehung zwischen der Größe der vicinalen Kopplungskonstante  $^3J_{\text{H}3, \text{H}4}$  und dem Torsionswinkel  $\text{H}3\text{C}3\text{C}4\text{H}4$  ist gültig für Cycloheptatrien und Heterocycloheptatriene<sup>[16–18]</sup>.  $^3J_{\text{H}3, \text{H}4}$  beträgt im Falle von 18.3 Hz, was dem für einen Torsionswinkel von 0° berechneten Wert der Kopplungskonstante recht nahe kommt, der für eine planare Konformation erforderlich ist. Dieser wurde von MO-Rechnungen vorausgesagt<sup>[2a, 18]</sup>. Die NMR-spektroskopischen Befunde legen also nahe, daß **1H**-Borepin eine planare, aromatische Verbindung ist.

Zur weiteren Untersuchung des aromatischen Charakters der Borepine haben wir den  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex **7** durch Umsetzung von **3b** mit Tricarbonyltris(pyridin)molybdän und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  hergestellt. Verglichen mit dem freien Liganden **3b** sind die NMR-Signale der Borepin-Ringatome deutlich zu höherem Feld verschoben. Die Borepin-Einheit ist daher  $\eta^7$  an Molybdän koordiniert<sup>[19]</sup>. Da bisher nur Strukturdaten für den Komplex **8** mit ankondensiertem Benzol-

ring<sup>[4c]</sup> vorlagen, haben wir **7** auch mit Röntgenbeugung untersucht<sup>[20]</sup>.



Die Strukturanalyse ergab einen nahezu planaren,  $\eta^7$  an die  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Einheit gebundenen Borepinring (Abb. 2). Der B-Mo-Abstand (2.523(3) Å) ist etwas länger als die C-Mo-Abstände, die 2.33–2.42 Å betragen; das Boratom liegt etwas außerhalb der Ringebene. Dies ist in Einklang mit dem größeren Durchmesser des Boratoms und entspricht den Verhältnissen, wie sie auch bei anderen borhaltigen Ligan den auftreten<sup>[21]</sup>. Der unkomplexierte Phenylring ist um 28° aus der Ebene des Borepinrings gekippt.

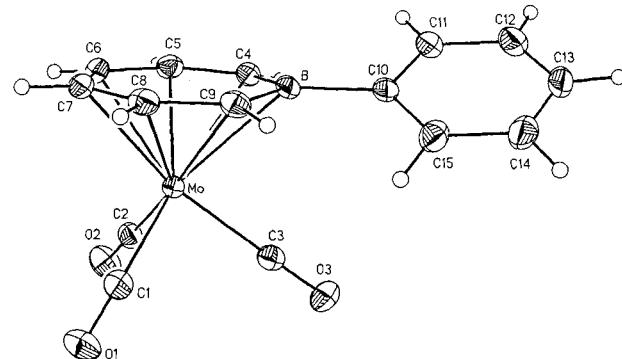


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [Å]: Mo-B 2.523(3), Mo-C4 2.400(3), Mo-C5 2.346(3), Mo-C6 2.327(3), Mo-C7 2.348(3), Mo-C8 2.380(3), Mo-C9 2.416(3), B-C4 1.525(4), B-C9 1.532(4), B-C10 1.578(4), C4-C5 1.390, C5-C6 1.421(4), C6-C7 1.408(5), C7-C8 1.423(4), C8-C9 1.391(4).

Die C-C-Bindungslängen des Borepinrings (1.39–1.42 Å) sind typisch für komplexierte, monocyclische borhaltige Liganden. Die nur geringfügig schwankenden Bindungslängen (Abweichung 0.04 Å) zeigen, daß die  $\pi$ -Bindungen nur in sehr geringem Umfang lokalisiert sind. Interessanterweise ist der Bereich in dem die Bindungslängen liegen derselbe, der auch für die C-C-Bindungslängen des Phenylrings gilt (1.36–1.40 Å). Die B-C-Bindungslänge innerhalb des Borepinrings ist deutlich kürzer als die B-C-Bindungslänge zum ipso-Kohlenstoffatom des Phenylrings, was auf B-C- $\pi$ -Bindung im Borepinring hinweist. Diese Strukturdaten zeigen ganz deutlich, daß Borepin als aromatischer Ligand fungieren kann.

### Experimentelles

**3b:** Phenylbordibromid (0.84 g, 3.4 mmol) in 5 mL Benzol wurde bei 25 °C unter Röhren zu einer Lösung von **4** (1.0 g, 2.4 mmol) in 5 mL Benzol getropft. Während des Zutropfens verfärbte sich die Reaktionsmischung grün. Nach 5 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Kurzwegdestillation (120 °C/0.05 Torr) gereinigt, wobei man 1.35 g Produkt erhielt. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestand dieses zu 10% aus **3b** (30% Ausbeute), der Rest war überwiegend Dibutylzinnbromid. Diese Mischung konnte ohne weitere Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden. Nach erneuter Destillation konnten 70 mg (15%) **3b** rein erhalten werden ( $K_p$  95 °C/0.05 Torr). – El-MS:  $m/z$  (rel. Intensität) 166 (45,  $M^+$  für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^{11}\text{B}$ ), 165 (100).

**5:** Zu einer gelinde siedenden Lösung von  $\text{BCl}_3$  (1.0 g, 8.5 mmol) in 10 mL Butan tropfte man bei 0 °C unter Röhren **4** (1.0 g, 2.4 mmol). Während des

Zutropfens geriet die Lösung heftig ins Sieden und wurde grün-braun, während sich ein brauner Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde weiter gerührt und Butan und überschüssiges  $\text{BCl}_3$  abdestilliert. Anschließend wurde auf 15 °C und danach auf 50 °C erwärmt. Der Rückstand wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt (50 °C/0.5 Torr) und 200 mg (67%) Produkt erhalten, das bei -78 °C zu farblosen Kristallen erstarrte. – EI-MS:  $m/z$  (rel. Intensität) 126 (17,  $M^+$  für  $\text{C}_6\text{H}_5^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}$ ), 123 (100). Hochauflötes EI-MS: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$  123.0173, gef. 123.0171.

**6:** Eine Mischung aus Methanol (55 mg, 1.72 mmol) und 1.0 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde zu **5** (200 mg, 1.61 mmol) bei -78 °C gegeben. Unter Röhren wurde innerhalb von 15 min auf 25 °C erwärmt. Lösungsmittel und überschüssiges Methanol wurden im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt (50 °C/1 Torr), worauf man 140 mg (73%) **6** erhielt. – EI-MS:  $m/z$  (rel. Intensität) 120 (33,  $M^+$  für  $\text{C}_7\text{H}_8^{11}\text{BO}$ ), 119 (100). Hochauflötes EI-MS: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8^{11}\text{BO}$  119.0668, gef. 119.0666.

**7:** Eine Lösung von 1.35 g der Mischung aus **3b** und Dibutylzinnbromid (0.8 mmol **3b**) (siehe zuvor) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde zu einer Suspension von  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (0.38 g, 0.9 mmol) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben.  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0.4 mL, 2.8 mmol) wurde unter Röhren während 5 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam dunkler und nahm eine goldbraune Farbe an. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan ( $2 \times 25$  mL) extrahiert. Die gelb-brauen Extrakte wurden mit 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein zähflüssiges, gelbes Öl (0.54 g), das sich bei Abkühlung verfestigte. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestand dieses zu 20% aus **7**. Umkristallisation aus Pentan ergab 10 mg leuchtend orange Kristalle,  $F_p = 75-76$  °C.

Eingegangen am 8. April 1992 [Z 5290]

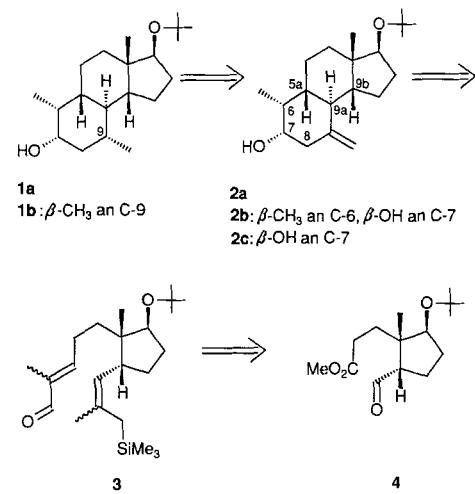
- [1] M. E. Vol'pin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1960**, 29, 129.
- [2] a) J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3785, *ibid.* **1984**, 106, 7696; b) J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1863; c) N. L. Allinger, J. H. Siefert, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 752.
- [3] E. E. van Tamelen, G. Brieger, K. G. Untch, *Tetrahedron Lett.* **1960**, Nr. 8, 14.
- [4] a) A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1263; b) G. Axelrad, D. Halpern, *Chem. Commun.* **1971**, 291; c) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. M. Kausch, H. Konishi, M. O. Kristen, J. Kroker, *Organometallics* **1990**, 9, 2944.
- [5] A. T. Jeffries III, S. Gronowitz, *Chem. Scr.* **1973**, 4, 183.
- [6] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4436; b) siehe jedoch: A. Geisberger, Dissertation, Universität Gießen, **1990**.
- [7] W. Schacht, D. Kaufmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 665.
- [8] a) A. J. Ashe III, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1879; *ibid.* **1988**, 110, 6599; b) A. J. Ashe III, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Al-Taweel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 513.
- [9] Y. Sugihara, T. Yagi, I. Murata, A. Imamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1479.
- [10] Y. Nakadaira, R. Sato, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1987**, 1451.
- [11] R. Sato, Dissertation, Tohoku University, **1984**; Y. Nakadaira, R. Sato, H. Sakurai, 6th Int. Symp. Novel Arom. Comp. Osaka, **1989**, A-47.
- [12] Das gleiche Ergebnis erhält man mit  $n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  oder  $t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ .
- [13] H. C. Brown, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6682.
- [14] Die beobachteten Spektren können mit dem PANIC-Programm von Bruker simuliert werden, wobei folgende  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von **1** erhalten werden:  $J(2,3) = 12.4$ ,  $J(2,4) = 1.0$ ,  $J(2,5) = 0.7$ ,  $J(2,6) = 0$ ,  $J(2,7) = 3.2$ ,  $J(3,4) = 8.3$ ,  $J(3,5) = 1.0$ ,  $J(3,6) = J(3,7) = 0$ ,  $J(4,5) = 11.1$  Hz.
- [15] Der Borokomplex  $[\text{CpCo}(\text{C}_6\text{Ph}_4\text{BH})]$  verhält sich ähnlich: F. E. Hong, C. W. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 949.
- [16] Y. Nakadaira, R. Sato, H. Sakurai, *Organometallics* **1991**, 10, 435.
- [17] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870.
- [18] H. Günther, M. Gorlitz, H. Meizenheimer, *Org. Magn. Reson.* **1974**, 6, 388.
- [19] G. E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 760.
- [20] Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 12.406(4)$ ,  $b = 6.733(2)$ ,  $c = 16.390(4)$  Å,  $\beta = 95.11(2)$ °,  $V = 1363.6(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.685 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 93.18 \text{ cm}^{-1}$ , 3997 Reflexe, 3777 mit  $F_0 \geq 0.6 \sigma(F)$  zur Verfeinerung benutzt;  $R = 0.04.66$ ,  $R_w = 0.04.52$ ; GOF = 1.22. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] a) G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köfer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 153; b) W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger, Y.-H. H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1410; c) G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3786; d) G. E. Herberich, B. Hessner, S. Beswetherick, J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 421; e) G. E. Herberich, B. Hessner, M. Negele, J. A. K. Howard, *ibid.* **1987**, 336, 29.

## Die Tandem-Sakurai-Carbonyl-En-Reaktion: eine neue hochstereoselektive sequentielle Transformation und ihre Anwendung bei der Synthese von Steroidderivaten\*\*

Von Lutz F. Tietze\* und Matthias Rischer

Professor Gerhard Quinkert zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung neuer sequentieller Transformationen<sup>[1]</sup> zur Herstellung organischer Verbindungen ist von großem Interesse, da diese Synthesestrategie häufig – auch in komplizierten Fällen – einen effizienten, kurzen und stereoselektiven Zugang ermöglicht. In den vergangenen Jahren haben wir zahlreiche neue Sequenzen wie die Tandem-Knoevenagel-Hetero-Diels-Alder<sup>[2]</sup> und die Tandem-Knoevenagel-En-Reaktion<sup>[3]</sup> sowie die Tandem-Knoevenagel-Allylsilan-Cyclisierung<sup>[4]</sup> und die Tandem-Pictet-Spengler-En-Reaktion<sup>[1a]</sup> entwickelt. Hier beschreiben wir die Tandem-Sakurai-Carbonyl-En-Reaktion und ihre Verwendung in der diastereoselektiven Synthese des enantiomerenreinen BCD-Teils von Steroiden **1** mit einer Methylgruppe im Ring B entsprechend der Retrosynthese **1a** → **4**. Bei der Sakurai-Reaktion<sup>[5]</sup> entsteht aus einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung und einem Allylsilan eine  $\delta,\epsilon$ -ungesättigte Carbonylverbindung, die in der nachfolgenden intramolekularen Carbonyl-En-Reaktion<sup>[6]</sup> einen cyclischen Homoallylkohol bildet. Steroide mit einer zusätzlichen Methylgruppe am Grundgerüst zeigen häufig eine erhöhte biologische Aktivität, z.B. ist die antiphlogistische Wirkung des  $6\alpha$ -Methylprednisolons etwa fünfmal höher als beim Cortison<sup>[7]</sup>.



Die Synthese von **1a** geht vom enantiomerenreinen Aldehyd **4** aus, der in wenigen Stufen aus dem Keton **5**<sup>[8]</sup> durch Reduktion und Ozonolyse erhältlich ist. Wittig-Reaktion von **4** mit *in situ* gebildetem **6**<sup>[9]</sup> ergibt **8** (**6**,  $n\text{BuLi}$ , THF, -78 °C → 0 °C, 2 h; + **4**, -78 °C → 20 °C, 3 h, 50%,  $E/Z = 1:1$ ). Reduktion mit Lithiumaluminimumhydrid (1 Äquiv., THF, 20 °C; Rückfluß, 30 min, 90%) und Oxidation mit Pyridiniumdichromat (1.5 Äquiv.,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C, 15 h, 87%) führt zum Aldehyd **9**, der bei Umsetzung mit dem Imin **7** das für die sequentielle Transformation erforderliche Substrat **3**

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. M. Rischer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[\*\*] Intramolekulare En- und verwandte Reaktionen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Dr. R. Wiechert und Dr. G. Sauer, Schering AG, Berlin, danken wir für eine Probe von **5**. – 10. Mitteilung: [1a].