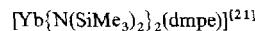
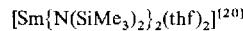
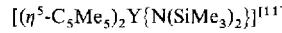
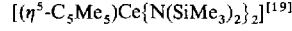
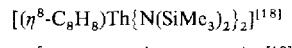


takt der beiden Methylgruppen zum Lewis-sauren Lanthanoidzentrum sind der Sm-N1-Si1-(110.5(1) $^{\circ}$) und der Sm-N2-Si3-Winkel (106.8(1) $^{\circ}$) verglichen mit dem Sm-N1-Si2-(130.2(1) $^{\circ}$) und dem Sm-N2-Si4-Winkel (133.0(1) $^{\circ}$) verkleinert. Gleiches gilt für die N1-Si1-C1- und N2-Si3-C7-Bindungswinkel, die mit 107.8(1) und 107.1(1) $^{\circ}$ um 5–8 $^{\circ}$ kleiner sind als die übrigen N1-Si1-C- und N2-Si3-C-Winkel. γ -Agostische Wechselwirkungen, wie sie bei **3** zu beobachten sind, treten auch in den Festkörperstrukturen der in Schema 2 zusammengefaßten Komplexe auf.



Schema 2. dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Suspension von $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$ [22,23] ($\text{Ln} = \text{Y, Gd, Er, Lu, Sm}$) in 50 mL Toluol gibt man bei -60°C unter Röhren $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und läßt über 12 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 70 mL *n*-Hexan versetzt, gerührt, absetzen gelassen und die überstehende Lösung abdekantiert. Abkühlen des Extrakts auf -25°C liefert **1a**–**1d** und **3** in kristalliner Form.

1a: Ansatz: 0.88 g (1.46 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.54 g (2.94 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.58 g (47%) farblose Kristalle; Schmp. 119 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 6.59$ (s, 4 H, C_8H_8), 3.12 (m, 2 H, THF), 0.94 (m, 2 H, THF), 0.06 (s, 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 94.9$ (d, $^1\text{J}(\text{C}_8\text{H}_8)$, 89 $^{\circ}\text{Y}$) = 2.5 Hz, C_8H_8), 71.2 (THF), 25.0 (THF), 3.9 (SiMe_3); MS (70 eV): m/z (%): 353 (19) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 338 (41) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 193 (26) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

1b: Ansatz: 0.66 g (0.89 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Gd}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.33 g (1.80 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.45 g (51%) farblose Kristalle; Schmp. 112 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; MS (70 eV, 158 $^{\circ}\text{Gd}$): m/z (%): 422 (3) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 407 (9) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 262 (9) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Gd}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

1c: Ansatz: 0.54 g (0.71 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.26 g (1.42 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.30 g (42%) rosa Kristalle; Schmp. 116 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; MS (70 eV, 166 $^{\circ}\text{Er}$): m/z (%): 430 (1) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 415 (5) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 270 (2) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Er}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

1d: Ansatz: 0.64 g (0.83 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.30 g (1.64 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.49 g (58%) farblose Kristalle; Schmp. 143 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 6.55$ (s, 4 H, C_8H_8), 3.08 (m, 2 H, THF), 0.91 (m, 2 H, THF), 0.07 (s, 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 94.0$ (C_8H_8), 71.8 (THF), 25.0 (THF), 4.2 (SiMe_3); MS (70 eV): m/z (%): 439 (13) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 424 (36) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 279 (14) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

3: Ansatz: 0.71 g (0.98 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Sm}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.48 g (2.62 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.22 g (32%) orange Kristalle; Schmp. 196 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 9.29$ (s, 2 H, C_8H_8), -2.32 (s, 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 82.6$ (C_8H_8), 1.9 (SiMe_3).

Eingegangen am 27. Februar 1993 [Z 5896]

- [1] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 239.
- [2] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757.
- [3] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc. Trans.* **1882**, 41, 411.
- [4] B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova. Chast. Khim.* **1911**, 43, 1298, 1786.
- [5] S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, C. A. Harmon, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1348.
- [6] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3030.
- [7] a) S. R. Ely, T. E. Hopkins, C. W. DeKock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1624; b) C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 625.
- [8] H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görslitz, J. Pickardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 623.

[9] Kristalldaten von **1d**: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{LuNOSi}_2$, $M_r = 511.61$, farblose, quaderförmige Kristalle ($0.24 \times 0.15 \times 0.42 \text{ mm}^3$), monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit $a = 2392.8(6)$, $b = 2115.0(2)$, $c = 1320.4(4)$ pm, $\beta = 104.68(3)$ $^{\circ}$, $V = 6464(3) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ bestimmt aus 96 Reflexen mit $24^{\circ} < 2\theta < 27.4^{\circ}$, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 47.0 \text{ cm}^{-1}$. Absorptionskorrektur durch ψ -Scans. Es wurden 10448 unabhängige Reflexe im Bereich $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ mit ω - θ -Scans bei einer Kristalltemperatur von -155°C auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson- (SHELXS-86) und Differenz-Fourier-Methoden (SHELX-76) gelöst. Die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung von 622 Parametern anhand von 9346 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ konvergierte bei $R = 0.022$ und $R_w = 0.029$ ($w = 1/\sigma^2(F_0) + 0.0003 F_0^2$). Die drei symmetricunabhängigen Moleküle in einer asymmetrischen Einheit haben keine nahen Kontakte. Bringt man die Atome Lu, O und N von jeweils zwei Molekülen zur Deckung, so erkennt man, daß einerseits die Atome der C_8H_8 -Ringe annähernd übereinstimmen, aber andererseits die THF-Moleküle und die Amido-Liganden gegeneinander um die Lu-O- bzw. Lu-N-Bindung gedreht sind. Damit liegen drei deutlich verschiedene Konformere in der asymmetrischen Einheit vor [14].

- [10] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, 4, 1440.
- [11] K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, 5, 1726.
- [12] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9558.
- [13] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 120.
- [14] Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sm}_2$, $M_r = 1046.41$, orange, quaderförmige Kristalle ($0.42 \times 0.24 \times 0.06 \text{ mm}^3$), trikline Raumgruppe $P\bar{1}(2)$ mit $a = 869.8(2)$, $b = 1070.0(3)$, $c = 1400.6(4)$ pm, $\alpha = 97.86(2)$, $\beta = 101.97(2)$, $\gamma = 100.24(2)$ $^{\circ}$, $V = 1234.3(6) \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.8 \text{ cm}^{-1}$. Der Kristall auf dem Enraf-Nonius-Diffraktometer wurde auf -155°C gekühlt. Absorptionskorrektur durch ψ -Scans. Es wurden 4289 Reflexe im Bereich $1 \leq 2\theta \leq 49^{\circ}$ mit ω - θ -Scans gemessen, von denen 3956 Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ bei der Strukturlösung (Patterson-Differenz-Fourier-Methoden) und Verfeinerung verwendet wurden. Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung von 368 Parametern konvergierte bei $R = 0.018$ und $R_w = 0.025$ ($w = 1/\sigma^2(F_0) + 0.0005 F_0^2$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57255, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] J. S. Ghora, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669.
- [16] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2317.
- [17] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6423.
- [18] T. M. Gilbert, R. R. Ryan, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1988**, 7, 2514.
- [19] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 2637.
- [20] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 575.
- [21] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3725.
- [22] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8650.
- [23] A. L. Wayda, *Organometallics* **1983**, 2, 565.

Kationische Domino-Transformationen von 4-En-1,2,3-triol-Derivaten

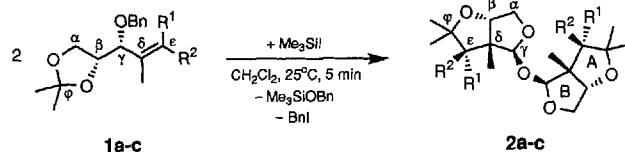
Von Johann Mulzer*, Stefan Greifenberg, Jürgen Buschmann und Peter Luger

Dominoprozesse mit carbokationischen Zwischenstufen sind in Synthese und Biosynthese von entscheidender Bedeutung^[1]. Wir berichten hier über eine achtstufige Reaktionssequenz, die durch eine Dimerisierung zu interessanten Bis(furanosid)-Derivaten abgeschlossen wird.

Die aus (*R*)-2,3-Isopropylidenglycerinaldehyd in zwei Stufen zugänglichen Entriol-Derivate **1a**–**c**^[2] liefern bei der

- [*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. S. Greifenberg
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-5163
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

Behandlung mit Trimethylsilyliodid die stereochemisch einheitlichen Bicyclen **2a–c** in akzeptablen Ausbeuten (Schema 1). Mit anderen Lewis-Säuren, wie Aluminiumtrichlorid, Zinntrachlorid, Trimethylsilyltrifluoromethansulfonat, Trimethylsilylcyanid und Trimethylsilylchlorid, verläuft die Reaktion uneinheitlich oder bleibt gänzlich aus. Die



Schema 1. **a**, $R^1 = H$, $R^2 = Me$; **b**, $R^1 = R^2 = H$; **c**, $R^1 = Et$, $R^2 = H$. Ausbeuten bezogen auf **1**, wobei zu berücksichtigen ist, daß maximal 50 % erreicht werden können: **2a**, 24%; **2b**, 37%; **2c**, 18%.

1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2a–c** zeigen den aufgrund der C_2 -Symmetrie zu erwartenden halbierten Signalsatz (Tabelle 1); die Dimerstruktur geht aus dem hochauflösten Massenspektrum hervor. Die relative Konfiguration wurde

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–c**.

2a : farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{20} = -124.2$ ($c = 0.95$ in $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): $\delta = 0.86$ (d, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.69 (q, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.72 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 3.80 (dd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 1H), 4.04 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 4.41 (s, 1H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 68 MHz): $\delta = 10.14$, 15.07, 21.61, 28.29, 51.32, 57.63, 72.21, 84.84, 87.52, 104.82; IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2972$ s, 2935 m, 2898 m, 2974 w, 1465 m, 1389 m, 1379 w, 1369 m, 1258 w, 1227 m, 1177 m, 1141 m, 1104 m, 1069 s, 980 vs, 932 m, 902 m, 860 m, 763 w, 612 w, 519 w cm^{-1} ; MS (EI, 80 eV, 60 °C): m/z (%): 339 (0.8), 199 (3.6), 185 (7.6), 169 (100), 43 (49.8).
2b : farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -110.3$ ($c = 1.06$ in $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 1.19$ (s, 6H), 1.25 (s, 3H), 1.72 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 1.80 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 3.69 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 3.79 (dd, $J_1 = 9.7$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz, 1H), 4.12 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 4.59 (s, 1H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): $\delta = 20.23$, 27.86, 29.35, 52.51, 54.64, 71.66, 83.02, 89.04, 111.32; IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2973$ s, 2932 s, 2899 m, 2831 w, 1458 m, 1382 m, 1367 m, 1263 w, 1188 m, 1101 vs, 1074 m, 1055 s, 1010 s, 979 m, 923 m, 868 w cm^{-1} ; MS (EI, 80 eV, 60 °C): m/z (%): 171 (12.0), 155 (19.2), 126 (85.4), 111 (54.4), 59 (33.8), 43 (100).
2c : farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -95.3$ ($c = 1.15$ in $CHCl_3$); 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): $\delta = 1.01$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.76 (dd, $J_1 = 15$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 1H), 3.79 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 3.91 (dd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 3.5$ Hz, 1H), 4.14 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 4.92 (s, 1H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 68 MHz): $\delta = 13.40$, 20.21, 21.06, 23.44, 31.64, 55.61, 60.65, 71.56, 84.46, 88.78, 106.83; IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 2968$ s, 2933 s, 2878 s, 2830 w, 1462 m, 1385 m, 1365 m, 1199 m, 1151 m, 1104 vs, 1057 vs, 1006 s, 974 m, 943 m, 914 m, 876 w, 756 w, 628 w cm^{-1} ; MS (EI, 80 eV, 80 °C). m/z (%): 199 (64.5), 183 (57.3), 154 (70.9), 139 (42.8), 125 (70.7), 111 (61.6), 96 (91.5), 69 (70.6), 53 (61.4), 43 (100).

für **2a** durch Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[31] und für **2b**, **c** durch NOE-Differenzmessungen bestimmt. Die absolute Konfiguration von **2a–c** ergibt sich aus der Tatsache, daß das stereogene Zentrum an C_β ungeändert vom Startmaterial **1a–c** übernommen worden ist.

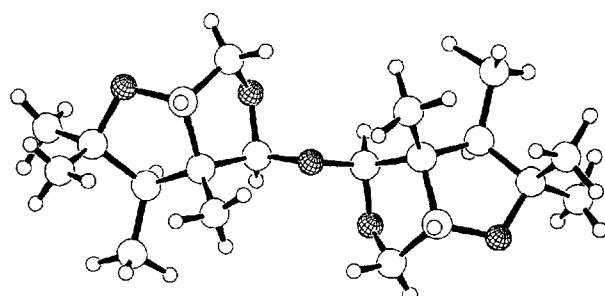
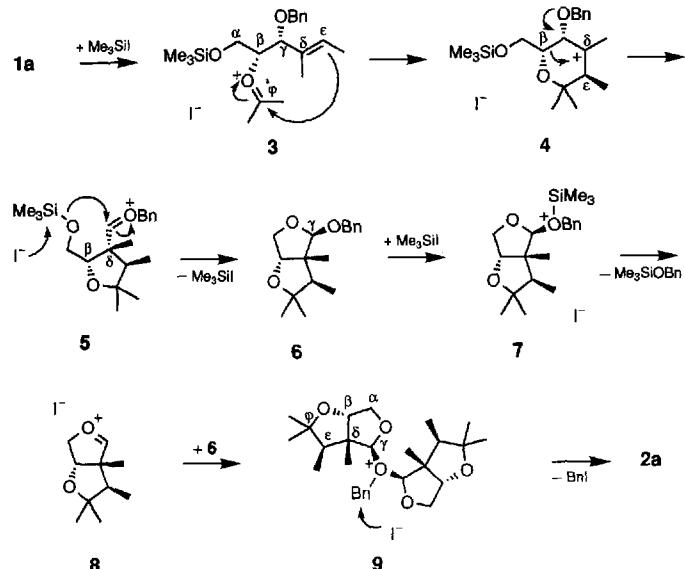


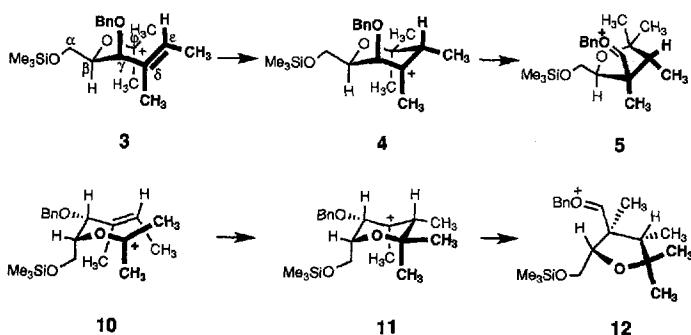
Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall [3, 4].



Schema 2. Mechanismus der Bildung von **2a**.

Den mutmaßlichen Verlauf der Umwandlung von **1** in **2** gibt Schema 2 wieder. Obwohl keine der postulierten Zwischenstufen **3–9** isoliert werden kann, läßt sich die Reaktionsfolge aus den Atomkonnektivitäten in **1** und **2** sowie der relativen Konfiguration von **2** erschließen. Der Acetonidring von **1** öffnet sich unter dem Einfluß des Silyliodids zum Oxonium-Ion **3**, welches eine Prins-Cyclisierung zu **4** ein geht. Anschließende Pinakol-Umlagerung von C_β zu C_δ liefert **5**^[5]. Das Oxonium-Ion **5** stabilisiert sich unter Desilylierung zum Tetrahydrofuran **6**, dessen labile Glycosidbindung unter dem Einfluß von Trimethylsilyliodid zum cyclischen Oxonium-Ion **8** aufbricht. Dieses addiert unumgesetztes Glycosid **6** zum Dimer **9**, das unter Verlust von Benzyliodid **2a** liefert. Bei einer Gesamtausbeute von ca. 50 % verläuft jede Stufe mit durchschnittlich 91 % Einzelausbeute.

Im Zuge der Reaktion steuert C_β die Konfigurationen der Zentren C_γ , C_δ und C_ϵ . Unter Zugrundelegung sesselförmiger Übergangszustände stehen für die Prins-Cyclisierung die Anordnungen **3** und **10** zur Wahl (Schema 3). Die Reaktion bevorzugt offensichtlich die in **3** vorliegende äquatoriale Anordnung der C_α -Seitenkette, so daß **4** entsteht. Wegen des suprafacialen Ablaufs der Pinakol-Umlagerung kann aus **4** nur **5** entstehen, in dem C_α und C_γ in *cis*-Position angeordnet sind und die Cyclisierung zu **4** zwangsläufig erfolgen kann. In **12** stündigen C_α und C_γ *trans* zueinander und wären nicht cyclisierungsfähig^[6]. Das stereogene Zentrum an C_γ wird beim Angriff von **6** an der besser zugänglichen^[7] konvexen Seite des gekrümmten Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüsts von **8** angelegt. Der Mechanismus fordert somit, daß die Stereochemie der δ,ϵ -Doppelbindung von **1** in den A-Ring von **2** übernommen



Schema 3. Zwischenstufen der Glycosidbildung.

wird. Wie der Vergleich der Umlagerungen **1a** → **2a** (*E*-Doppelbindung) und **1c** → **2c** (*Z*-Doppelbindung) zeigt, ist dies tatsächlich der Fall.

Die Umlagerung von **1a–c** in **2a–c** verläuft im Rahmen der HPLC-Nachweisgrenze (>95 %) stereoselektiv. Der präparative Wert der Reaktion liegt in der gekoppelten Bildung und glycosidischen Verknüpfung von Furanosid-Derivaten aus einfachen Vorstufen. Zur Zeit prüfen wir, ob sich analoge Sequenzen auch in Form von Kreuzkupplungen mit ungleichen Entriolen **1** verwirklichen lassen.

Experimentelles

1.00 g (3.6 mmol) **1a** in 2 mL CH_2Cl_2 wird bei 0 °C mit 0.57 mL (4.0 mmol, 1.1 Moläquiv.) Me_3SiL versetzt. Nach 5 min wird die Reaktion durch Zugabe von MeOH abgebrochen, und es wird ca. 15 h über festem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gerührt. Die Lösung wird im Vakuum einrotiert, der Rückstand in Ether aufgenommen und mehrmals mit Wasser extrahiert. Man trocknet die abgetrennte organische Phase über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Präparative Säulenchromatographie (Hexan/Essigester 5:1) liefert 310 mg (24 % der Theorie) **2a** als farblose Kristalle; Schmp. 134 °C.

Eingegangen am 30. März 1993 [Z 5963]

- [1] Übersicht: L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, **32**, 131, zit. Lit. [8]–[29].
- [2] G. Funk, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, 1992.
- [3] **2a**: Raumgruppe $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$; $a = 6.7772(6)$, $b = 13.8324(6)$, $c = 21.889(1)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.1475$ g cm $^{-3}$; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; $0 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 25$; 1993 Reflexe, davon 1741 unabhängige mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ zur Strukturlösung (Direkte Methode [8]) und Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit XTAL-System [9] verwendet; $R = 0.037$, $R_s = 0.028$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57249, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] E. Keller, *SCHAKAL88*, *Grafikprogramm für kristallographische und Molekülmodelle*, Universität Freiburg, 1988.
- [5] M. H. Hopkins, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 4748; G. C. Hirst, P. N. Howard, L. E. Overman, *ibid.* 1989, **111**, 1514.
- [6] Wegen der nicht quantitativen Ausbeute an **2** kann der Weg über **10** → **11** → **12** nicht ganz ausgeschlossen werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß **12** unter den Reaktionsbedingungen stabil und nach der hydrolytischen Aufarbeitung isolierbar sein müßte.
- [7] Dies ist eines der schon frühzeitig erkannten Grundprinzipien der Quinonchemie, siehe beispielsweise: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 1979, **79**, 41; J. Mulzer, H. J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H. U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, 1991, S. 323.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, **46**, 467.
- [9] S. R. Hall, J. M. Stewart, *XTAL 2.2 Users Manual*, University of Western Australia, Nedlands, WA, Australien, und University of Maryland, College Park, MD, USA, 1987.

C-H-Aktivierung bei der Reaktion von (Butadien)-zirconocenen und -hafnocenen mit 9-BBN^{**}

Von Gerhard Erker*, Ralf Noe, Doris Wingbermühle und Jeffrey L. Petersen

Die gemeinsame Einwirkung zweier Metallzentren auf einen Liganden wird als eine Möglichkeit zur Aktivierung und gezielten Funktionalisierung organischer Substrate in Organometallverbindungen diskutiert. Allerdings konnte dieses

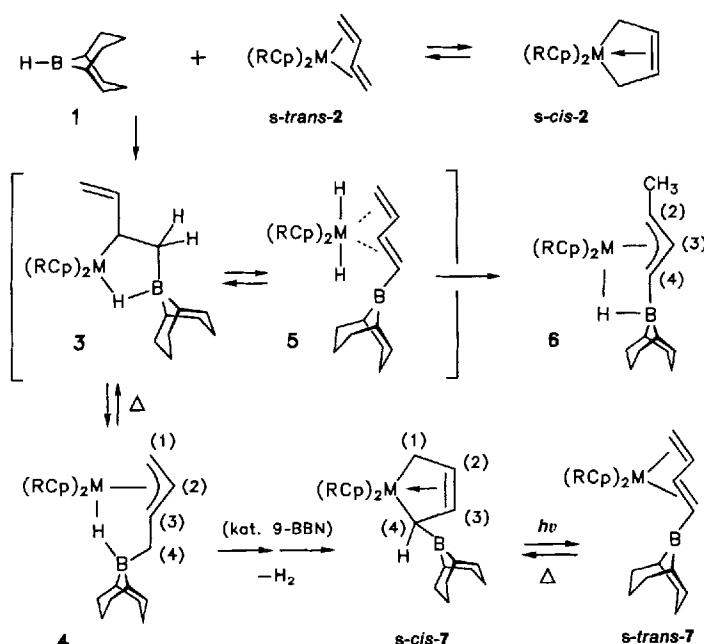
[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Noe, D. Wingbermühle
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772

Prof. Dr. J. L. Petersen
Department of Chemistry, West Virginia University
Morgantown, WV 26506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der NATO und der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Haibach-Stiftung gefördert.

eigentlich attraktive Konzept nur in wenigen Fällen experimentell realisiert werden^[1]. Dabei wurden in der Regel Kombinationen von Übergangsmetallen, meist sogar zwei gleiche d-Elemente, verwendet. Vielleicht gäbe es mittlerweile bereits mehr Beispiele für eine Dimetallaktivierung organischer Verbindungen, wenn man häufiger versucht hätte, ein Übergangsmetall mit einem elektropositiven Hauptgruppen-Element zusammenwirken zu lassen. Wir konnten gerade mit dieser Kombination die stöchiometrische C-H-Aktivierung von 1,3-Butadien unter recht milden Reaktionsbedingungen bewirken.

Wir haben (η^4 -Butadien)bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)-zirconium **2a**^[2] mit einem Moläquivalent 9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan (9-BBN) **1** umgesetzt (Schema 1; die Abkürzung 9-BBN wird im folgenden sowohl für das Boran als auch den Borylsubstituenten verwendet). In Toluol bei



Schema 1. M = Zr, R = CH₃ (a), R = H (b); M = Hf, R = H (c).

Raumtemperatur ist die Addition nach 5 h beendet, und Verbindung **4a** kann in 86 % Ausbeute isoliert werden. **4a** hat ein metallacyclisches Grundgerüst mit einer endocyclischen (π -Allyl)zirconocen-Einheit. Diese Strukturzuordnung folgt aus den charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften (Tabelle 1) und dem Vergleich mit den typischen Daten vieler analog aufgebauter Additionsverbindungen von (Butadien)metallocenen^[3].

Die Thermolyse von **4a** (ca. zweiproz. Lösung in Toluol) bei 100 °C (40 min) liefert nahezu quantitativ das zu **4a** isomere Umlagerungsprodukt **6a**. Dieses enthält immer noch eine μ -H(Zr,B)-Brücke. Nach den typischen spektroskopischen Daten ist an das Zirconiumatom nun ein Crotylligand η^3 -koordiniert, der an C(4) (Numerierung siehe Schema 1) einen 9-BBN-Substituenten trägt. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[4] zeigt, daß **6a** ein metallacyclisches Gerüst mit einer 1,3-disubstituierten (π -Allyl)zirconocen-Einheit aufweist. Die beiden Substituenten (CH₃ an C(2) und R₂B von 9-BBN an C(4)) sind *syn*-ständig bezüglich der π -Allyl-Einheit.

Im Verlauf dieser thermisch induzierten Isomerisierung wird nach Anlagerung des Borylsubstituenten ein Wasserstoffatom vom einen Ende des ursprünglichen Butadienliganden am Zirconium zum anderen Ende transferiert. Wir