

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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 0 °C mit 0.57 mL (4.0 mmol, 1.1 Moläquiv.) Me<sub>2</sub>Sil versetzt. Nach 5 min wird die Reaktion durch Zugabe von MeOH abgebrochen, und es wird ca. 15 h über festem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $P\bar{2}2_12_1$ ;  $a = 6.7772(6)$ ,  $b = 13.8324(6)$ ,  $c = 21.889(1)$  Å;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.1475$  g cm<sup>-3</sup>; Cu $K\alpha$ -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:  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.028$ . 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 Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [4] E. Keller, *SCHAKAL88, Grafikprogramm für kristallographische und Molekülmödelle*, 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

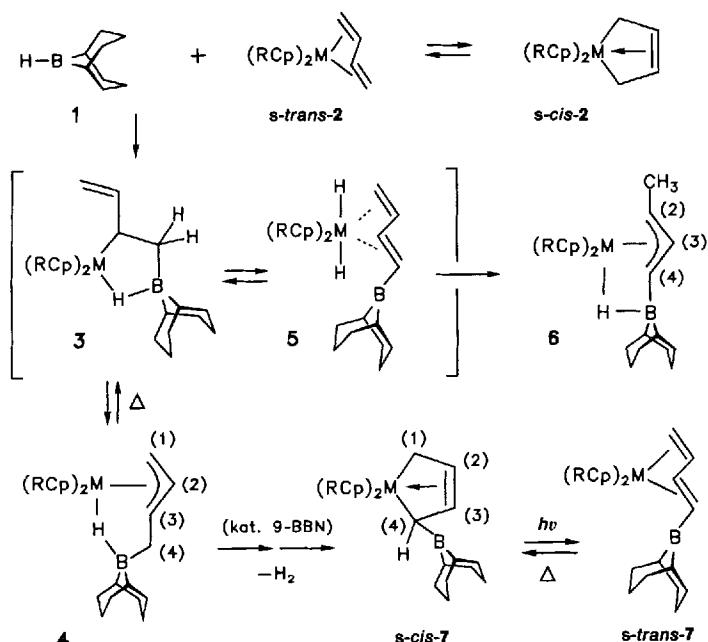
[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Noe, D. Wingbermühle  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772

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<sup>[1]</sup>. 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 ( $\eta^4$ -Butadien)bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-zirconium **2a**<sup>[2]</sup> 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 = CH<sub>3</sub> (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 ( $\pi$ -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)métallocenen<sup>[3]</sup>.

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  $\mu$ -H(Zr,B)-Brücke. Nach den typischen spektroskopischen Daten ist an das Zirconiumatom nun ein Crotylligand  $\eta^3$ -koordiniert, der an C(4) (Numerierung siehe Schema 1) einen 9-BBN-Substituenten trägt. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[4]</sup> zeigt, daß **6a** ein metallacyclisches Gerüst mit einer 1,3-disubstituierten ( $\pi$ -Allyl)zirconocen-Einheit aufweist. Die beiden Substituenten (CH<sub>3</sub> an C(2) und R<sub>2</sub>B von 9-BBN an C(4)) sind *syn*-ständig bezüglich der  $\pi$ -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

nehmen an, daß bei dieser C-H-Aktivierung ausgehend von **4** zunächst das ( $\sigma$ -Allyl)metallocen **3** gebildet werden muß<sup>[5]</sup>.  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung im fünfgliedrigen Metallacy-

Tabelle 1. Charakterisierung und spektroskopische Daten der neu dargestellten Organometallverbindungen.

<b>4a:</b>	320 mg (86%) isoliert, Schmp. 114 °C (DSC); korrekte C,H-Analyse. - $^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 200 MHz): $\delta$ = 5.60, 5.33, 5.22, 5.17, 5.14, 5.09, 4.93, 4.87 (m, je 1 H, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.55 (m, 1 H, 3-H), 3.81 (m, 1 H, 2-H), 2.60 (m, 1 H, 1-H <i>syn</i> ), 2.40–1.90 (m, 12 H, CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 1.60, 1.54 (2s, je 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.82 (dd, 1 H, 4-H), 1.43 (m, 1 H, 1-H <i>anti</i> ), 1.33 (m, 1 H, 4-H'), 0.65 (br m, 2 H, CH, 9-BBN), -0.35 (br s, 1 H, Zr-H-B); Kopplungskonstanten [Hz]: $^2J$ = 11.3 (1-H <i>syn</i> , 1-H <i>anti</i> ), 5.2 (4-H, 4-H'), $^3J$ = 15.9 (2-H, 3-H), 3.3 (1-H <i>syn</i> , 2-H), 11.4 (1-H <i>anti</i> , 2-H), 8.2 (3-H, 4-H), 13.3 (3-H, 4-H'); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 75 MHz): $\delta$ = 117.9, 117.2 ( <i>ipso</i> -C, MeCp), 112.2, 109.1, 107.0, 105.4, 104.8 (doppelte Intensität), 102.1, 101.9 (CH, MeCp), 113.7 ( $^1J$ (C,H) = 149 Hz, C-3), 97.8 (140 Hz, C-2), 48.0 (153 und 144 Hz, C-1), 25.0 (C-4), 33.4, 33.0 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 28.4 (br, CH, 9-BBN), 14.8 (127 Hz, CH <sub>3</sub> ); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 64 MHz): $\delta$ = -19.5. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1594 cm <sup>-1</sup> (br, m-H)
<b>4b:</b>	270 mg (98%) isoliert. - $^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 200 MHz): $\delta$ = 5.16–4.94 (m, 5 H), 4.90 (m, 1 H), 4.68 (m, 1 H), 4.52 (m, 1 H, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.32 (m, 1 H, 3-H), 2.60–2.00 (m, 14 H, 4-H, 2-H und CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 1.83 und 1.66 (s, je 3 H, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.74 (d, 3 H, Allyl-CH <sub>3</sub> ), 0.86 und 0.45 (br m, je 1 H, CH, 9-BBN), -4.44 (br s, 1 H, Zr-H-B); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 50 MHz): $\delta$ = 116.0, 111.8 ( <i>ipso</i> -C, MeCp), 110.3, 107.7, 107.1, 104.5, 102.8, 102.0, 101.6, 98.4 (CH, MeCp), 128.3, 80.3 ( $^1J$ (C,H) = 145 Hz), 89 (br, $^1J$ (C,H) $\approx$ 125 Hz, C-2, C-3, C-4), 38.5, 34.4, 34.0, 26.4, 26.0 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN; CH, 9-BBN nicht beobachtet), 19.1 (125 Hz, Allyl-CH <sub>3</sub> ); 15.1 und 14.8 (127 Hz, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 64 MHz): $\delta$ = 4.6. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm <sup>-1</sup> (br, m-H)
<b>4b:</b>	1.7 g (86%) isoliert, Schmp. 130 °C; korrekte C,H-Analyse. - $^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 200 MHz): $\delta$ = 5.30 und 5.13 (s, je 5 H, Cp), 4.48 (m, 1 H, 3-H), 3.81 (m, 1 H, 2-H), 2.56 (m, 1 H, 1-H <i>syn</i> ), 2.40–1.75 (m, 12 H, CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 2.01 (dd, 1 H, 4-H), 1.40 (m, 1 H, 1-H <i>anti</i> ), 1.29 (dd, 1 H, 4-H'), 0.64 (br m, 2 H, CH, 9-BBN), -0.47 (br s, 1 H, Zr-H-B); Kopplungskonstanten [Hz]: $^2J$ = 11.5 (1-H <i>syn</i> , 1-H <i>anti</i> ), 5.1 (4-H, 4-H'), $^3J$ = 16.3 (2-H, 3-H), 4.1 (1-H <i>syn</i> , 2-H), 12.0 (1-H <i>anti</i> , 2-H), 8.0 (3-H, 4-H), 13.3 (3-H, 4-H'); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 75 MHz): $\delta$ = 105.9 und 104.5 (Cp), 112.4 ( $^1J$ (C,H) = 148 Hz, C-2), 95.7 (142 Hz, C-3), 44.8 (153 und 146 Hz, C-1), 33.3, 32.8 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 28.3, 26.2 (CH, 9-BBN), 24.9 (C-4); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 64 MHz): $\delta$ = -19.5. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3116, 1441, 1016, 808 cm <sup>-1</sup> (Cp), 1617 (br, m-H)
<b>6b:</b>	330 mg (87%) isoliert (9:1 Mischung von <b>6b</b> und <i>s-cis</i> - <b>7b</b> ), Schmp. 178 °C (DSC). - $^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 200 MHz): $\delta$ = 5.00 und 4.98 (s, je 5 H, Cp), 4.23 (m, 1 H, 3-H), 2.66 (m, 1 H, 2-H), 2.55–2.00 (br m, 13 H, CH <sub>2</sub> , 9-BBN, und 4-H), 1.73 (d, 3 H, Allyl-CH <sub>3</sub> ), 0.76 und 0.36 (br m, je 1 H, CH, 9-BBN), -4.69 (br s, 1 H, m-H), Kopplungskonstanten [Hz]: $^3J$ = 17.6 (4-H, 3-H), 14.8 (3-H, 2-H), 6.0 (2-H, CH <sub>3</sub> ), $^4J$ = 1.2 (4-H, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 75 MHz): $\delta$ = 102.6 und 102.4 (Cp), 127.3 ( $^1J$ (C,H) = 146 Hz, C-2), 88 (br, $^1J$ (C,H) $\approx$ 125 Hz, C-4), 79.1 (145 Hz, C-3), 38.5 (doppelte Intensität), 35.3, 34.1, 26.5, 26.0 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 28.8 und 24.2 (CH, 9-BBN), 19.6 (125 Hz, CH <sub>3</sub> ); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 64 MHz): $\delta$ = 4.1. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3113, 1438, 1017, 803 cm <sup>-1</sup> (Cp)
<i>s-cis</i> - <b>7b:</b>	$^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 50 MHz, 300 K): $\delta$ = 5.47 und 4.92 (s, je 5 H, Cp), 5.30 und 4.9 (m, je 1 H, 3-H, 2-H), 3.31 (dt, 1 H, 1-H), 2.2–1.4 (br m, 14 H, CH <sub>2</sub> , CH, 9-BBN), 0.29 (d, 1 H, 4-H), -0.30 (m, 1 H, 1-H'); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 50 MHz): $\delta$ = 118.1 und 116.8 (C-2 und C-3), 104.8 und 101.3 (Cp), 77.2 (br, C-4), 51.7 (C-1), 36.8, 36.3, 32.1, 31.9, 26.4, 21.8 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 30.2, 24.6 (CH, 9-BBN); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 64 MHz): $\delta$ = 60.3
<i>s-cis</i> - <b>7c:</b>	310 mg (46%) isoliert, Schmp. 195 °C, korrekte C,H-Analyse. - $^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 200 MHz): $\delta$ = 5.45 und 4.94 (s, je 5 H, Cp), 5.40 (m, je 1 H, 3-H), 5.05 (m, 1 H, 2-H), 3.09 (dt, 1 H, 1-H), 2.2–1.4 (br m, 14 H, 9-BBN), 0.33 (d, 1 H, 4-H), -0.52 (dt, 1 H, 1-H'); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 50 MHz): $\delta$ = 118.8 ( $^1J$ (C,H) = 157 Hz) und 117.7 (157 Hz, C-2 und C-3), 104.5 und 100.8 (Cp), 72 (br, C-4), 46.6 ( $^1J$ (C,H) = 152 und 133 Hz, $^2J$ (C,H) = 9 Hz, C-1), 36.7, 36.1, 31.9, 31.7, 26.6, 21.5 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 30.0, 24.5 (CH, 9-BBN); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Benzol, 64 MHz): $\delta$ = 62. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3111, 1440, 1014, 804 cm <sup>-1</sup> (Cp)
<i>s-trans</i> - <b>7c:</b>	$^1\text{H-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Toluol, 200 MHz, 300 K): $\delta$ = 4.87 und 4.79 (s, je 5 H, Cp), 3.45–3.33 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 3.02 (m, 1 H, 1-H <i>syn</i> ) 2.2–1.8 (br m, 14 H, 9-BBN), 1.52 und 1.25 (m, je 1 H, 1-H <i>anti</i> , 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D <sub>6</sub> ]Toluol, 50 MHz, 235 K): $\delta$ = 99.8 und 99.6 (C-2, C-3), 99.4 und 99.0 (Cp), 76.5 ( $^1J$ (C,H) = 127 Hz, C-4), 57.8 ( $^1J$ (C,H) = 154 und 147 Hz, C-1), 38.1, 38.0, 32.5, 29.5, 26.6, 22.0 (CH <sub>2</sub> , 9-BBN), 30.9, 26.3 (CH, 9-BBN).

clus<sup>[6]</sup> liefert dann ein Gleichgewichtsgemisch regiosomärer [ $\eta^2$ -1-(9-BBN)butadien]dihydridoziirconocene **5**, aus dem durch intramolekulare Hydrozirconierung das beobachtete Produkt **6** gebildet werden kann.

Im hypothetischen Zwischenprodukt **5** dieser Reaktionssequenz ist ein [1-(9-BBN)butadien]zirconocen vorgebildet. Es sollte eigentlich möglich sein, durch eine Folge von Addition und Eliminierung von Hydridoliganden ein Isomer von **5** mit *cis*-ständigen Hydridoliganden zu generieren, das dann unter H<sub>2</sub>-Abspaltung ein stabiles [ $\eta^4$ -1-(9-BBN)butadien]metallocen liefern kann. Dies ist tatsächlich erreicht worden:

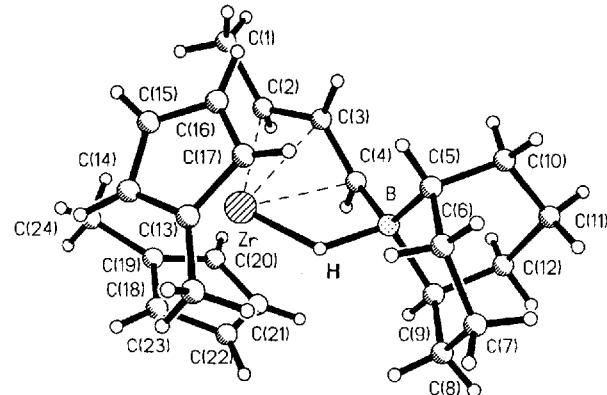


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C(2) 2.564(8), Zr-C(3) 2.449(8), Zr-C(4) 2.425(6), Zr-H 1.85(6), B-H 1.40(5), B-C(5) 1.604(11), B-C(9) 1.611(12), B-C(4) 1.556(12), C(3)-C(4) 1.393(12), C(2)-C(3) 1.402(13), C(1)-C(2) 1.492(13); Zentr. Cp(1)-Zr-Zentr. Cp(2) 128.0, Zr-H-B 119.1(40), H-B-C(4) 94.2(28), C(5)-B-C(9) 107.5(7), C(1)-C(2)-C(3) 124.9(8), C(2)-C(3)-C(4) 122.9(8), C(3)-C(4)-B 127.7(6).

Die Addition von 9-BBN an ( $\eta^4$ -Butadien)zirconocen **2b** bei Raumtemperatur liefert den Metallacyclus **4b**. Nachfolgende Thermolyse (1 h bei 100 °C) führt zur Bildung eines Gemisches aus dem Zirconiumkomplex **6b** mit borylsubstituiertem Crotylliganden und dem [*s-cis*- $\eta^4$ -1-(9-BBN)-butadien]zirconocen **s-cis**-**7b** im Verhältnis 9:1. Das Produkt **7** wird durch H<sub>2</sub>-Abspaltung konkurrierend zum Umlagerungsprodukt **6** bei 100 °C gebildet. Hohe Ausbeuten an [ $\eta^4$ -1-(9-BBN)butadien]zirconocen kann man erzielen, wenn man die Umwandlung von **4b** direkt bei erhöhter Temperatur (ca. 100 °C) durch weiteres 9-BBN (ca. 10 Mol-%) katalysiert. Die mechanistischen Details der Dialkylboran-induzierten Bildung von **7** werden derzeit von uns untersucht.

Das [ $\eta^4$ -1-(9-BBN)butadien]hafnocen **7c** kann auf sehr einfache Weise direkt ausgehend vom leicht zugänglichen (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)hafnocen<sup>[2]</sup> synthetisiert werden. Man gibt (Butadien)hafnocen und 9-BBN im Molverhältnis 1:1 in Toluol zusammen, röhrt 1 h bei 50 °C und thermolysiert die resultierende Mischung direkt weitere 3 h bei 100 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit siegendem *n*-Heptan extrahiert. Aus dem Heptanextrakt erhält man das [*s-cis*- $\eta^4$ -1-(9-BBN)butadien]hafnocen *s-cis*-**7c** in ca. 50 % Ausbeute als orangefarbene Kristalle<sup>[17]</sup>. Die Photolyse von *s-cis*-**7c** (ca. 10proz. Lösung in Toluol) liefert quantitativ das Isomer *s-trans*-**7c**, das oberhalb 0 °C rasch wieder zum stabileren *s-cis*-**7c** isomerisiert [*s-trans*-**7c**  $\rightarrow$  *s-cis*-**7c**:  $\Delta G^\ddagger$  (300 K) = 22.6  $\pm$  0.5 kcal mol<sup>-1</sup>]<sup>[18]</sup>.

Unsere Versuche zeigen, daß man mit einer Kombination von Hauptgruppenelement und Übergangsmetall C-H-Bindungen in einfachen organischen Substraten leicht aktivieren kann. Da mittlerweile viele Komplexverbindungen mit Kombinationen aus d-Metall- und Hauptgruppenelement-Bausteinen leicht zugänglich sind<sup>[19]</sup>, werden wir solchen „heterodimetalischen“ Verbindungen als stöchiometrisch eingesetzte Reagenzien oder Katalysatoren für die Aktivie-

nung organischer Substrate besondere Aufmerksamkeit widmen.

Eingegangen am 23. März 1993 [Z 5952]

- [1] Siehe beispielsweise F. Antwi-Nsiah, M. Cowie, *Organometallics* **1992**, *11*, 3157; Y. Ishii, Y. Ishino, T. Aoki, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5429; V. Dufand, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, R. Mathieu, J. Jand, J. Waissermann, *Organometallics* **1991**, *10*, 4005; J. Schwank, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *64*, 225; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 240877c; M. Ichikawa, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2351; A. Fukuoka, M. Ichikawa, J. A. Hriljac, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3643; S. Sato, B. Chaudret, D. Gervais, R. Poilblanc, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 597; C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 219; E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 479; E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *ibid.* **1979**, *79*, 91, zit. Lit. Vgl. J. Hinc, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 1.
- [2] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388; G. Erker, K. Engel, C. Sarter in *Organometallic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 32.
- [3] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 914; G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649; G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **1986**, *5*, 402; G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 666; G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *Organometallics* **1987**, *6*, 1962; G. Erker, R. Lecht, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1763. Übersicht: G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397.
- [4] Röntgenstrukturanalysen von **6a**: Kristallgröße  $0.10 \times 0.26 \times 0.54$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 10.665(5)$  Å,  $b = 7.819(1)$  Å,  $c = 13.429(4)$  Å,  $\beta = 109.87(3)^\circ$ ,  $V = 1053.2(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.342$  g cm $^{-3}$ , Absorptionskoeffizient 5.27 cm $^{-1}$ , F(000) 448, Siemens-P4-Diffraktometer, Mo $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $T = 295$  K, Graphit-Monochromator,  $2\theta$ -Bereich 2.0 bis 50.0°, 2642 Reflexe gemessen, davon 2278 unabhängig und 1868 beobachtet ( $F > 4.0 \sigma(F)$ ), 237 unabhängige Parameter verfeinert, Siemens SHELXTL PLUS, direkte Methode,  $R = 0.0393$ ,  $R_w = 0.0415$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57168, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [5] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 506, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 494. Siehe auch: E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, J. Organomet. Chem. **1975**, *97*, 183; G. Erker, K. Berg, K. Angermann, C. Krüger, *Organometallics* **1987**, *6*, 2620, zit. Lit.
- [6] U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 916, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 914; J. S. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521, 6529; T. M. Miller, G. M. Whitesides, *Organometallics* **1986**, *5*, 1473.
- [7] Herkömmliche Synthesen des 1-(9-BBN)-substituierten 1,3-Butadiens und anderer borylsubstituierter Olefine: R. Köster, A. Bussmann, G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2130; G. M. Clark, K. G. Hancock, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1308; G. Zweifel, G. M. Clark, N. L. Polston, *ibid.* **1971**, *93*, 3395; R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765; D. A. Singleton, J. P. Martinez, G. M. Ndip, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5768; T. E. Cole, R. Quintanilla, *ibid.* **1992**, *57*, 5768; T. E. Cole, R. Quintanilla, *ibid.* **1992**, *57*, 7366; R. H. Wallace, K. K. Zong, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6941; I. Rivera, J. C. Colberg, J. A. Soderquist, *ibid.* **1992**, *33*, 6919; N. Noiret, Y. Youssoufi, B. Carboni, M. Vautier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1105; H. C. Brown, U. R. Khire, U. S. Racherla, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 15. R. Köster, G. Seidel, K. Wagner, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 305. R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1993**, *126*, 319, zit. Lit. Übersichtsartikel: R. Köster in „Organobor-Verbindungen I“ (*Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952–), Band 13/3a, **1982**, S. 206f.
- [8] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300. G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *ibid.* **1982**, *115*, 3311; U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **1983**, *2*, 462; G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1; G. Erker, T. Mühlenernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 507.
- [9] G. Erker, R. Zwettler, C. Krüger, R. Noe, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9620; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3791; M. Albrecht, G. Erker, M. Nolte, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C21; G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 111; G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1953; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, P. Binger, F. Langhauser, *Organometallics* **1992**, *11*, 3517; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8531; G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4174.

## Neuartige Synthese tetrasubstituierter $\beta$ -Lactone: die Verwendung von Indium in der elektrochemisch unterstützten Reformatsky-Reaktion \*\*

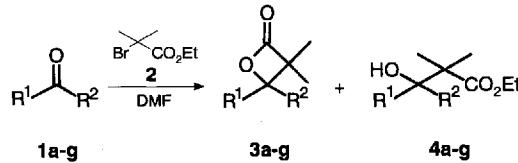
Von Hans Schick\*, Ralf Ludwig, Karl-Heinz Schwarz,  
Katharina Kleiner und Annamarie Kunath

Professor Hans Groß zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Auffinden biologisch aktiver Naturstoffe mit  $\beta$ -Lactonstruktur, z.B. Lipstatin<sup>[2]</sup>, Esterastin<sup>[3]</sup>, Lupeolacton<sup>[4]</sup>, Valilacton<sup>[5]</sup>, Obafluorin<sup>[6]</sup> oder Oxazolomycin<sup>[7]</sup>, hat das Interesse an leistungsfähigen Synthesen für  $\beta$ -Lactone stark anwachsen lassen. Eine aktuelle Zusammenstellung der heute verfügbaren Synthesemethoden für diese Substanzklasse findet man in Lit.<sup>[8-9]</sup>. Auf eine überraschend einfache Synthese tetrasubstituierter  $\beta$ -Lactone stießen wir nun bei Untersuchungen zur elektrochemischen Erzeugung des Reformatsky-Reagens aus 2-Brom-2-methylpropansäureethylester **2** mit Indium als Opferanode<sup>[10]</sup>.

In früheren Untersuchungen war gezeigt worden, daß sich die häufig schwer steuerbare Wärmeentwicklung einer Reformatsky-Reaktion sehr gut beherrschen läßt, wenn das Reformatsky-Reagens nicht durch Reaktion des 2-Bromcarbonsäureesters mit aktiviertem Zinkpulver, sondern unter Verwendung einer Zinkanode in einer Elektrolysezelle hergestellt wird. Mit dieser Methode gelang die Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid mit 2-Bromcarbonsäureestern zu 2-substituierten 1-Monoestern von 3-Oxohexandisäure in guten Ausbeuten<sup>[11]</sup>. Beim Einsatz anderer Metalle als Opferanode stellte sich heraus, daß mit Indium noch bessere Ausbeuten als mit Zink erhalten werden<sup>[11]</sup>. Dies war nun Anlaß, die elektrochemische Umsetzung von 2-Bromcarbonsäureestern auch mit Ketonen an einer Indiumanode zu untersuchen.

Bei der Elektrolyse von **2** und Cyclohexanon **1a** an einer Indiumanode bei einer Zellspannung von 30 V wurde statt des erwarteten flüssigen  $\beta$ -Hydroxsäureesters **4a** das kristalline  $\beta$ -Lacton **3a** in einer Ausbeute von 80% erhalten (Schema 1). Die Struktur von **3a** ergab sich zweifelsfrei aus



Schema 1. Addition des Bromesters **2** an die Carbynlverbindungen **1a-f** bei der elektrochemisch unterstützten Reformatsky-Reaktion an einer Indiumanode. Für **a-g** siehe Tabelle 1.

einer für  $\beta$ -Lactone charakteristischen IR-Bande bei  $1810$  cm $^{-1}$ , der Elementaranalyse und der Übereinstimmung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sowie des Schmelzpunktes mit Angaben aus der Literatur<sup>[8]</sup>. Die Ketone **1b-f** lieferten unter gleichen Bedingungen die  $\beta$ -Lactone **3b-f** in Ausbeuten um 60%. Erst eine HPLC-Untersuchung der durch Flash-Chromatographie gewonnenen Rohprodukte ergab, daß die eigentlich erwarteten  $\beta$ -Hydroxyester **4** in geringem Umfang als Nebenprodukte nachweisbar waren. Die

\* Prof. Dr. H. Schick, Dipl.-Chem. R. Ludwig, Dr. K.-H. Schwarz, Chem.-Ing. K. Kleiner, Dr. A. Kunath  
Zentrum für Selektive Organische Synthese  
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin

\*\* Reaktionen mit elektrochemisch erzeugten metallorganischen Verbindungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 2. Mitteilung: [1].