

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 Kreuzkopplungen mit ungleichen Entriolen **I** verwirklichen lassen.

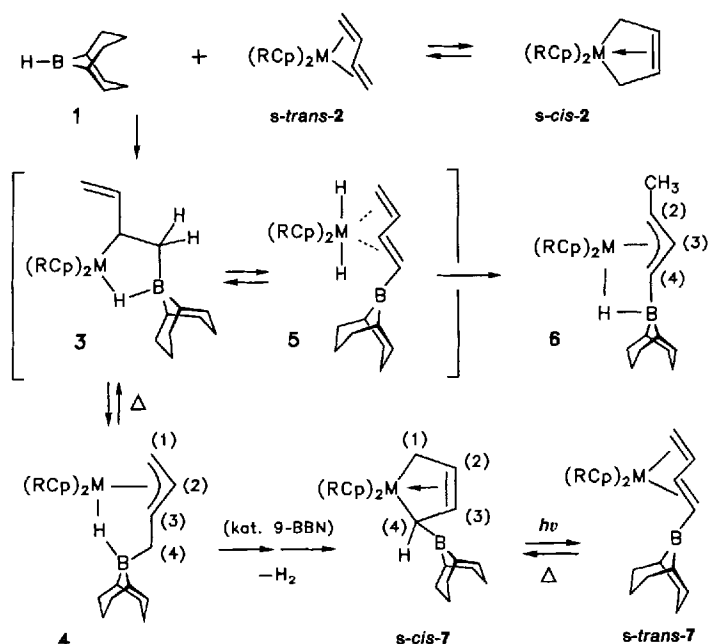
1.00 g (3.6 mmol) **1a** in 2 mL CH_2Cl_2 wird bei 0 °C mit 0.57 mL (4.0 mmol, 1.1 Moläquiv.) Me_3SiI versetzt. Nach 5 min wird die Reaktion durch Zugabe von MeOH abgebrochen, und es wird ca. 15 h über festem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gerührt. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt, der Rückstand 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.

- [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 $P2_12_12_1$; $a = 6.7772(6)$, $b = 13.8324(6)$, $c = 21.889(1)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.1475 \text{ g cm}^{-3}$; $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung; $0 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 25$; 1993 Reflexe, davon 1741 unabhängige mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ zur Strukturlösung (Direkte Methode [8]) und Kleinst-Quadrate-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-Leopoldsdafen, 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** \rightarrow **11** \rightarrow **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 Quinanchemie, 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**, A46, 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**.

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

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

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



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].

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

nehmen an, daß bei dieser C-H-Aktivierung ausgehend von **4** zunächst das (σ -Allyl)metalloccen **3** gebildet werden muß^[5]. β -Hydrid-Eliminierung im fünfgliedrigen Metallacy-

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

4a: 320 mg (86%) isoliert, Schmp. 114 °C (DSC); korrekte C,H-Analyse. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 200 MHz): δ = 5.60, 5.33, 5.22, 5.17, 5.14, 5.09, 4.93, 4.87 (m, je 1 H, C₅H₄CH₃), 4.55 (m, 1 H, 3-H), 3.81 (m, 1 H, 2-H), 2.60 (m, 1 H, 1-H *syn*), 2.40–1.90 (m, 12 H, CH₂, 9-BBN), 1.60, 1.54 (2s, je 3 H, CH₃), 1.82 (dd, 1 H, 4-H), 1.43 (m, 1 H, 1-H *anti*), 1.33 (m, 1 H, 4-H'), 0.65 (br m, 2 H, CH, 9-BBN), 4.35 (br s, 1 H, Zr-H-B), Kopplungskonstanten [Hz]: ²J = 11.3 (1-H *syn*, 1-H *anti*), 5.2 (4-H, 4-H'), ³J = 15.9 (2-H, 3-H), 3.3 (1-H *syn*, 2-H), 11.4 (1-H *anti*, 2-H), 8.2 (3-H, 4-H), 13.3 (3-H, 4-H'); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 75 MHz): δ = 117.9, 117.2 (*ipso*-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 (CH₂, 9-BBN), 28.4 (br, CH, 9-BBN), 14.8 (127 Hz, CH₃); ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol, 64 MHz): δ = –19.5. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1594 cm^{–1} (br, m-H)

6a: 270 mg (98%) isoliert. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 200 MHz): δ = 5.16–4.94 (m, 5H), 4.90 (m, 1H), 4.68 (m, 1H), 4.52 (m, 1H, C₅H₄CH₃), 4.32 (m, 1H, 3-H), 2.60–2.00 (m, 14H, 4-H, 2-H und CH₂, 9-BBN), 1.83 und 1.66 (s, je 3H, C₅H₄CH₃), 1.74 (d, 3H, Allyl-CH₃), 0.86 und 0.45 (br m, je 1H, CH, 9-BBN), –4.44 (br s, 1H, Zr-H-B); ¹³C NMR ([D₆]Benzol, 50 MHz): δ = 116.0, 111.8 (*ipso*-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, 38.4, 35.4, 34.0, 26.4, 26.0 (CH₂, 9-BBN; CH, 9-BBN nicht beobachtet), 19.1 (125 Hz, Allyl-CH₃); 15.1 und 14.8 (127 Hz, C₅H₄-CH₃); ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol, 64 MHz): δ = 4.6. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm^{–1} (br, m-H)

4b: 1.7 g (86%) isoliert, Schmp. 130 °C; korrekte C,H-Analyse. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 200 MHz): δ = 5.30 und 5.13 (s, je 5H, Cp), 4.48 (m, 1H, 3-H), 3.81 (m, 1H, 2-H), 2.56 (m, 1H, 1-H *syn*), 2.40–1.75 (m, 12H, CH₂, 9-BBN), 2.01 (dd, 1H, 4-H), 1.40 (m, 1H, 1-H *anti*), 1.29 (dd, 1H, 4-H'), 0.64 (br m, 2H, CH, 9-BBN), –4.47 (br s, 1H, Zr-H-B); Kopplungskonstanten [Hz]: ²J = 11.5 (1-H *syn*, 1-H *anti*), 5.1 (4-H, 4-H'), ³J = 16.3 (2-H, 3-H), 4.1 (1-H *syn*, 2-H), 12.0 (1-H *anti*, 2-H), 8.0 (3-H, 4-H), 13.3 (3-H, 4-H'); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 75 MHz): δ = 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 (CH₂, 9-BBN), 28.3, 26.2 (CH, 9-BBN), 24.9 (C-4); ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol, 64 MHz): δ = –19.5. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3116, 1441, 1016, 808 cm^{–1} (Cp), 1617 (br, m-H)

6b: 330 mg (87%) isoliert (9:1 Mischung von **6b** und *s-cis*-**7b**), Schmp. 178 °C (DSC). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 200 MHz): δ = 5.00 und 4.98 (s, je 5H, Cp), 4.23 (m, 1H, 3-H), 2.66 (m, 1H, 2-H), 2.55–2.00 (br m, 13H, CH₂, 9-BBN, und 4-H), 1.73 (d, 3H, Allyl-CH₃), 0.76 und 0.36 (br m, je 1H, CH, 9-BBN), –4.69 (br s, 1H, m-H), Kopplungskonstanten [Hz]: ³J = 17.6 (4-H, 3-H), 14.8 (3-H, 2-H), 6.0 (2-H, CH₃), ⁴J = 1.2 (4-H, 2-H); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 75 MHz): δ = 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 (CH₂, 9-BBN), 28.8 und 24.2 (CH, 9-BBN), 19.6 (125 Hz, CH₃); ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol, 64 MHz): δ = 4.1. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3113, 1438, 1017, 803 cm^{–1} (Cp)

s-cis-**7b**: ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 50 MHz, 300 K): δ = 5.47 und 4.92 (s, je 5H, Cp), 5.30 und 4.9 (m, je 1H, 3-H, 2-H), 3.31 (dt, 1H, 1-H), 2.2–1.4 (br m, 14H, CH₂, CH, 9-BBN), 0.29 (d, 1H, 4-H), –0.30 (m, 1H, 1-H'); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 50 MHz): δ = 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 (CH₂, 9-BBN), 30.2, 24.6 (CH, 9-BBN); ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol, 64 MHz): δ = 60.3

s-cis-**7c**: 310 mg (46%) isoliert, Schmp. 195 °C, korrekte C,H-Analyse. – ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 200 MHz): δ = 5.45 und 4.94 (s, je 5H, Cp), 5.40 (m, je 1H, 3-H), 5.05 (m, 1H, 2-H), 3.09 (dt, 1H, 1-H), 2.2–1.4 (br m, 14H, 9-BBN), 0.33 (d, 1H, 4-H), –0.52 (dt, 1H, 1-H'); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 50 MHz): δ = 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 (CH₂, 9-BBN), 30.0, 24.5 (CH, 9-BBN); ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol, 64 MHz): δ = 62. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3111, 1440, 1014, 804 cm^{–1} (Cp)

s-trans-**7c**: ¹H-NMR ([D₆]Toluol, 200 MHz, 300 K): δ = 4.87 und 4.79 (s, je 5H, Cp), 3.45–3.33 (m, 2H, 2-H, 3-H), 3.02 (m, 1H, 1-H *syn*) 2.2–1.8 (br m, 14H, 9-BBN), 1.52 und 1.25 (m, je 1H, 1-H *anti*, 4-H); ¹³C-NMR ([D₆]Toluol, 50 MHz, 235 K): δ = 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 (CH₂, 9-BBN), 30.9, 26.3 (CH, 9-BBN).

clus^[6] liefert dann ein Gleichgewichtsgemisch regioisomerer [η^2 -1-(9-BBN)butadien]dihydrido-zirconocene **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 H₂-Abspaltung ein stabiles [η^4 -1-(9-BBN)butadien]metalloccen liefern kann. Dies ist tatsächlich erreicht worden:

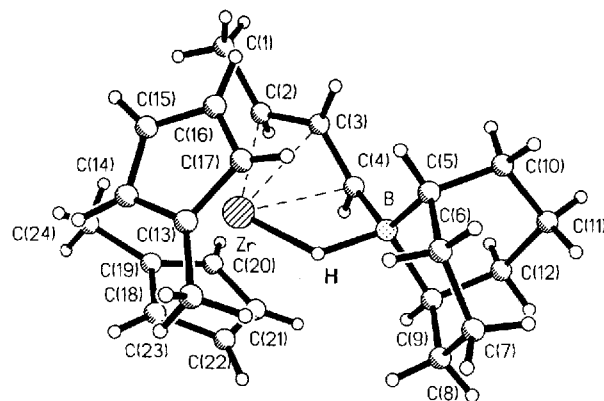


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-C(2) 2.564(8), Zr-C(3) 2.449(8), Zr-C(4) 2.425(6), Zr-H 1.85(6), B-H 1.40(5), B-C(5) 1.604(11), B-C(9) 1.611(12), B-C(4) 1.556(12), C(3)-C(4) 1.393(12), C(2)-C(3) 1.402(13), C(1)-C(2) 1.492(13); Zentr. 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 (η^4 -Butadien)zirconocen **2b** bei Raumtemperatur liefert den Metallacyclus **4b**. Nachfolgende Thermolyse (1 h bei 100 °C) führt zur Bildung eines Gemisches aus dem Zirkoniumkomplex **6b** mit borylsubstituiertem Crotylliganden und dem [*s-cis*- η^4 -1-(9-BBN)-butadien]zirconocen *s-cis*-**7b** im Verhältnis 9:1. Das Produkt **7** wird durch H₂-Abspaltung konkurrierend zum Umlagerungsprodukt **6** bei 100 °C gebildet. Hohe Ausbeuten an [η^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 [η^4 -1-(9-BBN)butadien]hafnocen **7c** kann auf sehr einfache Weise direkt ausgehend vom leicht zugänglichen (*s-cis*- η^4 -Butadien)hafnocen^[2] synthetisiert werden. Man gibt (Butadien)hafnocen und 9-BBN im Molverhältnis 1:1 in Toluol zusammen, rührt 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 siedendem *n*-Heptan extrahiert. Aus dem Heptanextrakt erhält man das [*s-cis*- η^4 -1-(9-BBN)butadien]hafnocen *s-cis*-**7c** in ca. 50% Ausbeute als orangefarbene Kristalle^[7]. 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**: ΔG^\ddagger (300 K) = 22.6 \pm 0.5 kcal mol^{–1}]^[8].

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^[9], werden wir solchen „heterodimetallischen“ Verbindungen als stöchiometrisch eingesetzte Reagentien oder Katalysatoren für die Aktivie-

Neuartige Synthese tetrasubstituierter β -Lactone: die Verwendung von Indium in der elektrochemisch unterstützten Reformatsky-Reaktion**

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

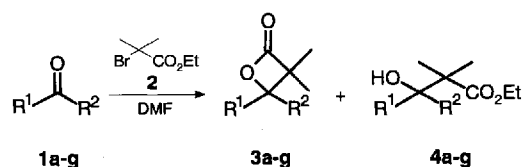
Professor Hans Groß zum 65. Geburtstag gewidmet

- [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. Waisermann, *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. Bann, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7649; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Bann, A. Rufinska, *Organometallics* **1986**, *5*, 402; G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermund, 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] Röntgenstrukturanalyse 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, $\beta = 109.87(3)^\circ$, $V = 1053.2(4)$ Å³, $Z = 2$, ρ_{calc} 1.342 g cm⁻³, Absorptionskoeffizient 5.27 cm⁻¹, $F(000)$ 448, Siemens-P4-Diffraktometer, M_{ox} ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 295$ K, Graphit-Monochromator, 2θ -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 Zeitschriftenzitats 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. Angermund, 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. Ndiip, *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. Youssofi, B. Carboni, M. Vaultier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1105; H. C. Brown, U. R. Khire, U. S. Racheria, *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. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Bann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 507.
- [9] G. Erker, R. Zwetler, 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.

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

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^[11]. Beim Einsatz anderer Metalle als Opferanode stellte sich heraus, daß mit Indium noch bessere Ausbeuten als mit Zink erhalten werden^[1]. 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 β -Hydroxysäureesters **4a** das kristalline β -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 Carbonylverbindungen **1a-f** bei der elektrochemisch unterstützten Reformatsky-Reaktion an einer Indiumanode. Für **a-g** siehe Tabelle 1.

einer für β -Lactone charakteristischen IR-Bande bei 1810 cm⁻¹, der Elementaranalyse und der Übereinstimmung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale sowie des Schmelzpunktes mit Angaben aus der Literatur^[8]. Die Ketone **1b-f** lieferten unter gleichen Bedingungen die β -Lactone **3b-f** in Ausbeuten um 60%. Erst eine HPLC-Untersuchung der durch Flash-Chromatographie gewonnenen Rohprodukte ergab, daß die eigentlich erwarteten β -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].