

Produkt.<sup>[2f]</sup> In Abwesenheit von **2** findet keine Reaktion zwischen **1** und Alkinen statt. Unsere Versuche, **1** in Gegenwart von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  an Alkine<sup>[2j]</sup> zu addieren, waren nicht erfolgreich, und wir konnten keine Bildung des zu **3** analogen Palladiumkomplexes beobachten. Die Struktur der Verbindung **4** in Lösung ergibt sich eindeutig aus dem konsistenten Satz der NMR-Daten (siehe Experimentelles). Die Reaktion zwischen **1** und **2** ermöglicht eine Untersuchung struktureller und dynamischer Besonderheiten von **3**, dem ersten 1,3-Distanna-2-platinat-[3]ferrocenophan und der ersten, vollständig charakterisierten Zwischenstufe einer Metall-katalysierten Distannylierung. Die neuen 1,4-Distanna[4]ferrocenophane **4** sind wegen ihrer reaktiven Sn-C-Bindungen attraktive Edukte für weitere Umwandlungen.

## Experimentelles

**3:** Eine Lösung von **1** (0.11 g, 0.22 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde langsam zu **2** (0.16 g, 0.22 mmol) in Toluol (10 mL) getropft, und die Mischung wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nach ca. 10 min fiel ein gelbes Produkt aus. Dekantieren, Waschen mit Toluol und Ether und Trocknen ergab 0.19 g (69.5%) **3** als gelben Feststoff, Schmp. 185 °C (Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz,  $[\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})]$ ,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})]$ ):  $\delta = -0.41$  (s, 12 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ , [6.6], (44.3)), 4.02 (m, 4 H, 2,5-H, (7.6)), 4.15 (m, 4 H, 3,4-H), 7.09–7.42 (m, 30 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125.8 MHz,  $[\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})]$ ,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})]$ ,  $[\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})]$ ):  $\delta = -3.0$  ( $\text{Me}_2\text{Sn}$ , [57.1], (211.7), [15.7]), 79.3 (C-1, [96.0], (4.8)), 75.4 (C-2,5, [9.5], (38.6)), 69.6 (C-3,4, [6.0], (29.1)), 128.4 (C-1), 134.3 (C-2,6, [23.0], [12.9]), 128.1 (C-3,5, [1.8], [10.1]), 129.9 (C-4);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101.2 MHz, 25 °C,  $[\text{J}(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})]$ ,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})]$ ):  $\delta = 31.6$  ([2627.9], (680.0));  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 93.3 MHz,  $[\text{J}(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})]$ ,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})]$ ):  $\delta = 27.5$  ([9056], (350.0));  $^{195}\text{Pt-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 107.1 MHz,  $[\text{J}(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})]$ ):  $\delta = -762.3$  ([2640]).

**4:** Allgemeine Vorschrift, ausgehend von **3**: Das jeweilige Alkin wird zu einer Lösung von **3** (0.12 g, 0.1 mmol) in THF (30 mL) gegeben und die Mischung mehrere Stunden lang auf 65 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach der Filtration wird das Filtrat zur Trockne eingeengt. Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel gibt **4a–d** als orange Öle.

**4:** Allgemeine Vorschrift, ausgehend von **1**: Eine Lösung von **1** (0.12 g, 0.25 mmol), Alkin (0.3 mmol) und **2** (0.01 Äquiv.) in THF (30 mL) wird 72 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie oben beschrieben ergibt **4c,d**.

**4a:** EI MS:  $m/z$  (%) 508 (100) [ $M^+$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})]$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 12 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (54.9)), 4.06 (m, 4 H, 2,5-H, (10.6)), 4.25 (m, 4 H, 3,4-H, (6.1)), 7.43 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ , (131.8), (204.6));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.8 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})]$ ):  $\delta = -8.0$  ( $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (356.2)), 66.7 (C-1, (499.7), (2.0)), 71.5 (C-3,4, (41.1)), 74.7 (C-2,5, (52.8)), 154.9 (C=C, (528.2), (31.7));  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 93.3 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})]$ ):  $\delta = -71.7$  ((444.2)).

**4b:** EI MS:  $m/z$  (%) 524 (100) [ $M^+$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})]$ ):  $\delta = 0.30$  (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (54.8)), 0.24 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (53.5)), 2.17 (d, 3 H, Me, (49.7), (10.6),  $^2\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 1.7$ ), 4.06 (m, 4 H, 2,5-H), 4.26 (m, 4 H, 3,4-H), 6.81 (q, 2 H,  $\text{HC}=\text{C}$ , (204.8), (102.0), [1.7]);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})]$ ):  $\delta = -7.7$  ( $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (356.4)), -7.9 ( $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (340.1)), 33.9 (Me, (113.4), (86.1)), 67.3 (C-1, (494.6), (2.0)), 67.0 (C-1, (496.4), (2.4)), 71.44 (C-3,4, (40.2)), 71.38 (C-3,4, (40.2)), 75.0 (C-2,5, (51.2)), 74.9 (C-2,5, (50.1)), 144.1 ( $\text{HC}=\text{C}$ , (556.9), (73.0)), 163.4 ( $\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3$ , (544.8), (34.8));  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 93.3 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})]$ ):  $\delta = -73.1$  ((349.2)), -61.5 ((349.2)).

**4b':** EI MS:  $m/z$  (%) 524 (100) [ $M^+$ ].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})]$ ):  $\delta = 0.31$  (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (53.5)), 0.29 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (54.2)), 2.30 (s, br, 2 H,  $\text{CH}_2$ , (70.9)), 4.06 (m, 4 H, 2,5-H), 4.26 (m, 4 H, 3,4-H), 5.08 (d, 1 H,  $\text{HC}=\text{C}$ , (80.1), (27.3),  $^2\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3$ ), 5.66 (dt, 1 H,  $\text{HC}=\text{C}$ , (166.4), (25.9),  $^2\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 2.3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})]$ ):  $\delta = -9.1$  ( $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (362.9)), -9.2 ( $\text{Me}_2\text{Sn}$ , (347.4)), 25.2 ( $\text{CH}_2$ , (324.6), (55.6)), 67.8 (C-1, (471.4)), 67.1 (C-1, (484.3)), 71.29 (C-3,4, (40.2)), 71.20 (C-3,4, (40.2)), 74.7 (C-2,5, (53.4)), 74.6 (C-2,5, (51.2)), 120.7 (C=CH<sub>2</sub>, (49.0), (40.2)), 152.7 (C=CH<sub>2</sub>, (518.8), (54.5));  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 93.3 MHz,  $[\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})]$ ):  $\delta = -40.1$  ((96.9)), -17.9 ((96.9)).

Alle anderen Verbindungen **4** wurden in gleicher Weise dargestellt.

Eingegangen am 24. Januar 1997 [Z 10032]

**Stichworte:** Alkine · Eisen · Homogene Katalyse · Sandwichkomplexe · Zinn

[1] a) E. J. Bulten, H. A. Budding, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C5–C6; b) E. J. Bulten, H. A. Budding, *ibid.* **1974**, *78*, 385–393; c) E. Piers, R. T. Skerlj, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 626–627.

[2] a) T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, C45–C47; b) H. Killing, T. N. Mitchell, *Organometallics* **1984**, *3*,

- 1917–1919; c) H. Killing, T. N. Mitchell, *ibid.* **1984**, *3*, 1318–1320; d) T. N. Mitchell, N. M. Dornseifer, A. Rahm, *J. High Pressure Res.* **1991**, *7*, 165; e) T. N. Mitchell, B. Kowall, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 127–130; f) T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *ibid.* **1986**, *304*, 257–265; g) T. N. Mitchell, U. Schneider, *ibid.* **1991**, *407*, 319–327; h) M. Niestroj, W. P. Neumann, T. N. Mitchell, *ibid.* **1996**, *519*, 45–68.
- [3] M. Akhtar, H. C. Clark, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 233–240.
- [4] W. McFarlane, N. H. Rees, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3211–3214.
- [5] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927–1928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [6] Zum Beispiel inserieren Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur in die Sn-Sn-Bindung von **1** unter Bildung von 1,3-Distanna-2-chalkogeno[3]ferrocenophanen: M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, im Druck.
- [7] a) M. Herberhold, „*Ferrocene Compounds containing Heteroelements*“ in *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 219–278; b) M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1985–1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1837–1840; c) I. Manners, *ibid.* **1996**, *108*, 1712–1731 bzw. **1995**, *35*, 1602–1621.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{FeP}_2\text{PtSn}_2$ , orangefarbene Prismen mit den Abmessungen  $0.25 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ; **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 11.929(2)$ ,  $b = 12.538(2)$ ,  $c = 15.654(2)$  Å,  $\alpha = 86.14(2)$ ,  $\beta = 81.81(2)$ ,  $\gamma = 74.85(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.981 \text{ mm}^{-1}$ . Auf einem SIEMENS-P4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  pm, Graphit-Monochromator) wurden 14670 Reflexe im Bereich von  $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  ( $T = 296$  K) gesammelt. Die Struktur wurde mit 12944 unabhängigen und 10475 beobachteten Reflexen mit dem Programm SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert ( $F_0 \geq 2.0 \sigma(F_0)$ ). Die Daten wurden empirisch für Absorptionseffekte unter Verwendung von  $\Psi$ -Scans von 10 ausgesuchten Reflexen korrigiert (min./max. Transmissionsfaktoren: 0.3131/1.0000). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome befinden sich in den berechneten Positionen. Die Verfeinerung konvergierte mit 506 Parametern bei  $R/\text{wR}$ -Werten von 0.0571/0.0390 mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$ ; die max./min. Restelektronendichte war  $3.72 \pm 3.60 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-100122 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [9] J. Barrau, G. Rima, V. Cassana, J. Satgé, *Organometallics* **1995**, *14*, 5700–5703.
- [10] H. Yamashita, T. Kobayashi, M. Tanaka, *Organometallics* **1992**, *11*, 2330–2333.
- [11] a) G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *ibid.* **1996**, *15*, 713–720.
- [12] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1982**, S. 96.
- [13] a) Wir haben den bekannten Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  [3] hergestellt, der im Gegensatz zur Angabe in Lit. [3] in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Sein dynamisches Verhalten, welches in Lit. [3] nicht angesprochen wird, ist dem von **3** analog. b) Für  $[\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{Ph}_3\text{GeHg})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  wurde eine ähnliche Molekülbewegung berichtet; jedoch wurde ein Übergangszustand mit tetraedrisch umgebener Platin angenommen: Yu. K. Grishin, V. A. Roznyatovsky, Yu. A. Ustyuk, S. N. Titova, G. A. Domrachev, G. A. Razuvaev, *Polyhedron* **1983**, *2*, 895–899.

## Relative Wanderungsneigung von Substituenten und Stereochemie der dyotropen Ringerweiterung von $\beta$ -Lactonen

Johann Mulzer,\* Karsten Hoyer und Anke Müller-Fahrnow

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

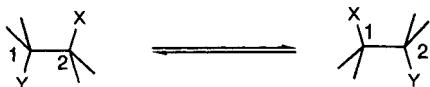
Bei dyotropen Reaktionen vom Typ 1 tauschen zwei Substituenten bezüglich einer C-C-Einfachbindung die Positionen (Schema 1).<sup>[1]</sup> Die wechselseitige 1,2-Verschiebung ist reversi-

[\*] Prof. Dr. J. Mulzer

Institut für Organische Chemie der Universität  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)  
Telefax: Int. +1/31367-2280

Dipl.-Chem. K. Hoyer, Institut für Organische Chemie der  
Universität Frankfurt am Main

Dr. A. Müller-Fahrnow, Institut für Physikalische Chemie der Schering AG, Berlin



Schema 1.

bel, solange nicht durch bestimmte Strukturmerkmale ein Energiegefälle erzeugt wird. Die Verschiebung kann im Falle eines konzertierten Ablaufs nach einem *syn*- oder *anti*-Mechanismus erfolgen. Bei einem *anti*-Mechanismus ist Inversion an C-1 und C-2 erforderlich. Bei stufenweisem Ablauf besteht hingegen kein zwingender Zusammenhang zwischen den Konfigurationen an C-1 und C-2. Über die relative Wanderungstendenz einzelner Substituenten bei dyotropen Reaktionen ist so gut wie nichts bekannt.

Die dyotrope Ringerweiterung von  $\beta$ - zu  $\gamma$ -Lactonen (Schema 2) verläuft nach dem *anti*-Mechanismus und ist aufgrund



Schema 2.

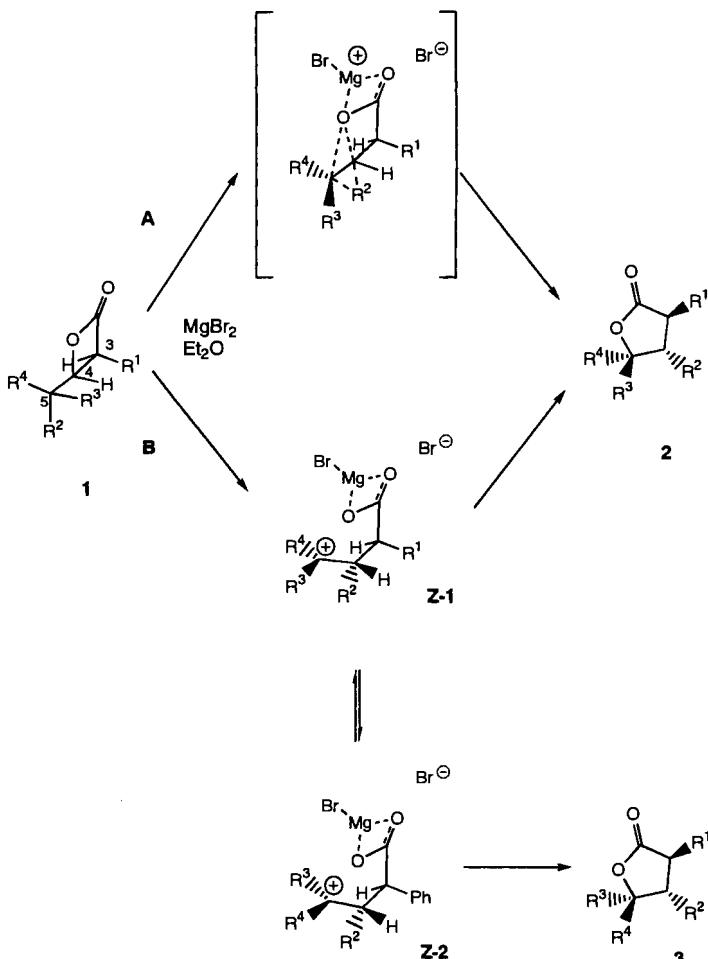
der geringeren Ringspannung des  $\gamma$ -Lactons irreversibel.<sup>[2]</sup> Mit drei verschiedenen Substituenten  $Y^1$ ,  $Y^2$  und  $Y^3$  an C-5 des  $\beta$ -Lactons lässt sich die relative Wanderungstendenz unterschiedlicher Substituententypen ermitteln. Wir untersuchten diese für Reste mit  $\sigma$ - ( $Y^1$  = Alkyl),  $\pi$ - ( $Y^2$  = Phenyl) und n-Donoreigenschaften ( $Y^3$  = OR). Im letzten Fall liegt formal eine Semipinakol-Umlagerung vor.<sup>[3]</sup> Des weiteren befassten wir uns mit der Stereochemie der Umlagerung bezüglich der C-4-C-5-Bindungsachse, wobei C-3 als Bezugspunkt dient. Für den Mechanismus sind die Alternativen A (konzertiert) und B (mehrstufig-ionisch) denkbar (Schema 3).<sup>[2, 4, 5]</sup>

Bei Mechanismus A sollte sich nur ein Reaktionsprodukt bilden. Die stereochemische Information des Eduktes wird dabei vollständig auf das Produkt übertragen, wobei sich die beiden wandernden Reste jeweils suprafacial bezüglich der C-4-C-5-Bindungsachse gegeneinander verschieben. Bei Mechanismus B wird hingegen ein Carbokation Z-1 gebildet, das eine Rotation um die C-4-C-5-Bindungsachse zu Z-2 eingeht. Z-1 und Z-2 cyclisieren zu den beiden epimeren  $\gamma$ -Lactonen 2 und 3. Die experimentellen Befunde sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Ist einer der Substituenten  $R^2$ – $R^4$  ein Phenylrest, so zeigt dieser stets die größte Wanderungstendenz. Die Ringerweite-

Tabelle 1. Produktverhältnisse (2:3) bei der dyotropen Ringerweiterung der  $\beta$ -Lactone 1.

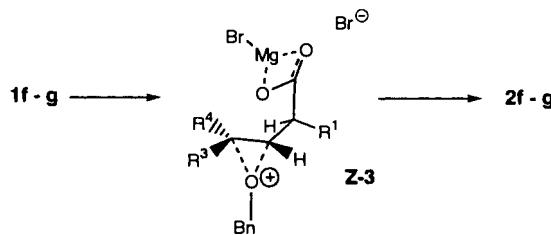
$R^2$	$R^3$	$R^4$	$\beta$ -Lacton [6]		Ausb. [%] [7]
			1	2	
Ph	Me	OMe	a	78	22
Ph	OMe	Me	b	22	78
Ph	Me	H	c	97	3
Ph	H	Me	d	85	15
Ph	[a]	H	e	94	6
OBn	tBu	Me	f	>99	<1
OBn	Me	Et	g	>99	<1
OBn	Et	Me	h	>99	<1

[a]  $R^3 = (H_3C)_2C=CHCH_2CH_2$ .

Schema 3.

lung der  $\beta$ -Lactone 1a und 1b liefert die  $\gamma$ -Lactone 2a und 3a bzw. 2b und 3b in gleichem Verhältnis. Dies bedeutet, daß hier eine kationische Zwischenstufe Z-1 gemäß Schema 3 durchlaufen wird, die sich durch Rotation mit einem zweiten Konformer Z-2 schnell ins Gleichgewicht setzt. Der Ringschluß zum  $\gamma$ -Lacton ist langsam im Vergleich zur Rotation, so daß die Gleichgewichtszusammensetzung dem Produktverhältnis von 2a:2b entspricht. Auch die Umlagerungen der  $\beta$ -Lactone 1c–e lassen sich durch Annahme einer ionischen Zwischenstufe Z-1 verstehen, in der jetzt allerdings das kationische Zentrum als sekundäres Carbeniumion nur eine geringe Lebensdauer hat, so daß Rotation und Ringschluß zum  $\gamma$ -Lacton ähnlich schnell verlaufen. Jetzt entscheidet die sterische Spannung in Z-1 über den stereochemischen Ablauf. Ist wie bei 1d der größere Substituent (Me) in der bedrängten endo-Position ( $R^4$ ), so ist die Rotationsneigung höher als im Falle 1c, wo Z-1 die Methylgruppe in der günstigeren exo-Anordnung ( $R^3$ ) trägt. In beiden Fällen ist vor dem Ringschluß höchstens eine Rotation möglich. Eine Stabilisierung des Carbeniumzentrums durch Phenonium-Überbrückung liegt offensichtlich nicht vor.

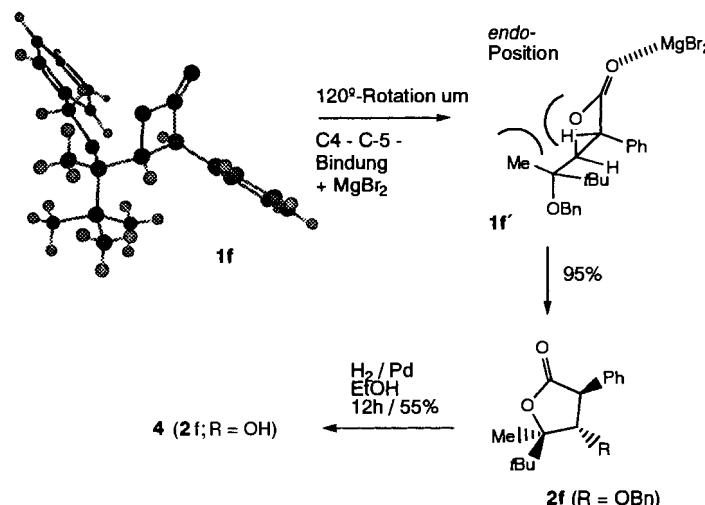
Nach dem Phenylrest zeigen Alkoxy-substituenten die zweitbeste Wanderungsfähigkeit. Bemerkenswert ist die ausgezeichnete Diastereoselektivität und Ausbeute bei der Umlagerung der  $\beta$ -Lactone 1f–h, die innerhalb der Erfassungsgrenze ausschließlich zu 2f–h abläuft. Hier wird offensichtlich infolge der Donorwirkung der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom die Bildung eines zwitterionischen Oxonium-Intermediates Z-3 möglich, das eine Rotation um die C-4-C-5-Achse unterdrückt.



Schema 4.

Wanderungen von Heteroatomsubstituenten mit guter Diastereoselektivität sind bekannt.<sup>[8]</sup>

Für die Semipinakol-Umlagerung ist diese strikte Stereokontrolle ungewöhnlich. Für die  $\beta$ -Lactone **1a-f** liegen Kristallstrukturanalysen vor, die uns Aussagen über die Konformation bezüglich der C-4-C-5-Achse liefern. Nimmt man an, daß ähnliche Konformationen auch für den in Lösung gebildeten  $\beta$ -Lacton-Magnesiumbromid-Komplex gelten, so kann man der Frage nachgehen, inwieweit Grundzustands- und Reaktivkonformation miteinander korrelieren. Bemerkenswerterweise steht schon in der Struktur von **1a-e** im Kristall der wandernde Substituent in der stereoelektronisch „richtigen“ R<sup>2</sup>-Position antiperiplanar zur C-O-Bindung des Lactons. Demgegenüber muß bei **1f** (oder dessen MgBr<sub>2</sub>-Komplex) erst eine Rotation um die C-4-C-5-Bindung zu **1f'** erfolgen, welche die Me-Gruppe in die beengte endo-Position befördert (Schema 5).<sup>[11]</sup> Nach AM1-



Schema 5. Die Formel für **1f** entspricht der Struktur im Kristall.

Rechnungen an vereinfachten Modellsystemen ist hierfür ein Energieaufwand von ca. 2 kcal mol<sup>-1</sup> erforderlich, so daß das Curtin-Hammett-Prinzip erfüllt sein dürfte und die Grundzustandskonformation der  $\beta$ -Lactone auf die Produktverhältnisse der diastereomeren  $\gamma$ -Lactone ohne Einfluß ist.<sup>[12, 13]</sup>

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die  $\beta$ -Lacton- $\gamma$ -Lacton-Ringerweiterung nach Mechanismus **B** verläuft, wobei die Wanderungstendenz der Substituenten der Reihung  $\pi$ -Donor > n-Donor >  $\sigma$ -Donor folgt. Dabei verläuft die Wanderung des  $\pi$ -Donor- und vermutlich auch des  $\sigma$ -Donor-Substituenten über eine Zwischenstufe **Z-1**, über deren Rotationsneigung die Stabilisierung am Carbeniumionenzentrum entscheidet. Ein Phenoniumion wird nicht durchlaufen. Die Wanderung von n-Donor-Substituenten erfolgt über die verbrückten Oxoiumionen **Z-3**. Bei allen Umlagerungen wird ohne Ausnahme

Inversion an C-4 beobachtet. Mit diesen Ergebnissen ist der Mechanismus einer dyotropen Reaktion näher definiert<sup>[11]</sup>. Der präparative Wert der Umlagerung liegt im Falle von **1c, e, f-h** darin, daß mit hoher Selektivität drei benachbarte stereogene Zentren im Produkt **2** erzeugt werden.

Eingegangen am 3. Januar 1997 [Z 9961]

**Stichworte:** Dyotropie · Lactone · Reaktionsmechanismen · Umlagerungen

- [1] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 161–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 129–130; *ibid.* **1979**, *91*, 185–192 bzw. **1979**, *18*, 173–180; *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33; *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2189.
- [2] J. Mulzer, G. Brüntrup, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 840–841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 793–794.
- [3] Übersicht: D. J. Coveney in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 3 (Hrsg.: G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 777.
- [4] T. H. Black, J. A. Fields, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 125–130.
- [5] T. H. Black, S. H. Eisenbeis, T. S. McDermott, S. L. Maluleka, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2307–2316.
- [6] Die Synthese der  $\beta$ -Lactone erfolgte über eine Carboxygruppenaktivierung [9, 10]. Die Trennung der  $\beta$ - wie auch der  $\gamma$ -Lacton-Diastereomere gelang durch Hochleistungsflüssigchromatographie unter Normalphasenbedingungen an Nukleosil (5–7  $\mu$ m) mit Hexan/Essigsäureethylester-Lösungsmittelgemischen.
- [7] Zur Ringerweiterung wurden die  $\beta$ -Lactone in wasserfreiem Diethylether ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  mmol mL<sup>-1</sup>) gelöst und unter Eiskühlung und Röhren mit 1.0 Äquiv. einer 3.2 M MgBr<sub>2</sub>-Diethyletherlösung versetzt. Nach 12–60 h (bei 25–30 °C) wurden die Reaktionen durch Wasserzugabe abgebrochen und man isolierte die  $\gamma$ -Lactonisomere aus der etherischen Phase [2]. Durch Kontrollexperimente wurde gezeigt, daß die  $\gamma$ -Lactone **3a–e** unter den Umlagerungsbedingungen unverändert blieben.
- [8] M. T. Reetz, A. Schmitz, X. Holdgrün, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5421–5424.
- [9] J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowski, G. Brüntrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 52–54.
- [10] W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2000–2006.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von **1f**:  $0.6 \times 0.6 \times 0.6$  mm<sup>3</sup>, orthorhomatisch, *Pca*2<sub>1</sub>,  $a = 15.624$ ,  $b = 6.434$ ,  $c = 37.92$  Å,  $V = 3812$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.179$  g cm<sup>-3</sup>, Absorptionskoeffizient = 0.077 mm<sup>-1</sup>, 2θ-Bereich: 3.0–47.5°,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ (0.71073 Å),  $\omega$ -Scan,  $T = 294$  K, Anzahl der gesammelten Reflexe 3321, Anzahl der unabhängigen Reflexe 2892 (aufgrund gespaltener Reflexprofile konnten nur Intensitätsdaten vom Typ –h, +k, +l für die Strukturaufklärung und -verfeinerung verwendet werden), Anzahl der verfeinerten Reflexe = 2385 [ $F > 4\sigma(F)$ ], Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur, Siemens-SHELXTL+ für direkte Methoden und anisotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Zahl der freien Parameter = 451, Wasserstoffatome in berechnete Positionen eingefügt und bei der Verfeinerung an die zugehörigen Atome gekoppelt, für alle Wasserstoffatome einen gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert,  $R_{\text{obs}} = 0.1101$ ,  $wR = 0.1020$ , Verfeinerung gegen **I**, Restelektronendichte = 0.33 Å<sup>-3</sup> [14]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der Verbindung **1f** wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-128“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt [14].
- [12] E. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1966**, S. 177f.
- [13] Die relative Konfiguration von **2f** wurde durch Hydrogenolyse zu **4** und dessen Röntgenstrukturanalyse bestimmt [14].
- [14] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der Verbindung **1f** und **4** wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-128“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).