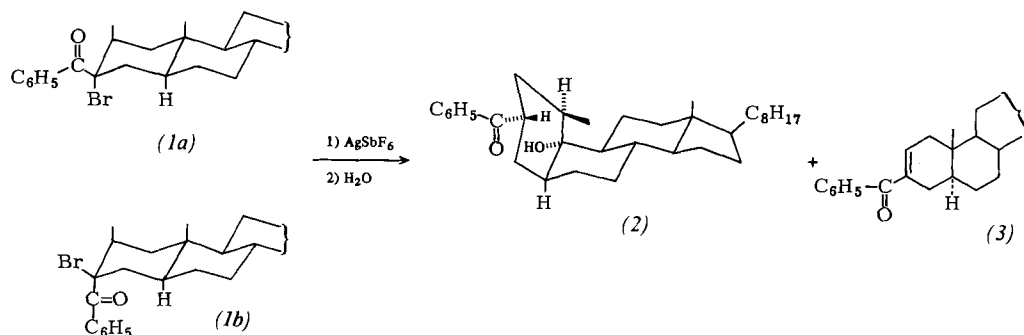


(2b) und (2c): 0.2 g (1b) werden zweimal aus CD₃OD bei -78 °C umkristallisiert; es werden 0.12 g (60%) (2b) isoliert. 0.5 g (1c) werden zweimal mit einer Mischung aus Aceton und einigen Tropfen CD₃OD oder D₂O bei 20 °C 1 d gerührt und aus Aceton bei -20 °C umkristallisiert; man erhält 0.4 g (80%) (2c).

(3c): 1.5 g (ca. 3 mmol) (1b) werden in 20 cm³ CH₃OH gelöst, mit 2.32 g (7 mmol) CBr₄ versetzt und 8 d gerührt. Man destilliert alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck bei 20 °C ab, löst erneut in 20 cm³ CH₃OH und rührt weitere 2 d. Durch Zugabe von NaBPh₄ im Überschuß fällt (3c) als gelbes Pulver aus, das aus Aceton bei -20 °C umkristallisiert wird; 1.38 g (ca. 60%) (3c) werden als gelbe, luftstabile Kristalle erhalten.

(5c): 1 g (1.3 mmol) (3c) werden in Aceton gelöst und bei 20 °C und ca. 300 Torr 6 h mit UV-Licht bestrahlt (HANAU TQ 150, von außen durch DURAN 50 Glass). Die Lösung wird filtriert, unter vermindertem Druck bei 20 °C eingengt und bei -78 °C auskristallisiert; 0.62 g (65%) (5c) werden als rotbraune, luftstabile Kristalle erhalten.



(4c) und (6): 2.5 g (ca. 5 mmol) des Rohprodukts von (1b) werden in einer Mischung aus 100 cm³ dest. H₂O und 100 cm³ Aceton gelöst, 4 g CBr₄ (12 mmol) zugegeben und die Mischung 24 h gerührt. Bei 20 °C destilliert man unter vermindertem Druck etwas mehr als 100 cm³ Lösung ab (Hauptmenge des Acetons), verdünnt mit 100 cm³ dest. Wasser, filtriert und halbiert die gelbe Lösung. Zu einer Hälfte der Lösung gibt man NaBPh₄ im Überschuß, filtriert das gelbe Pulver ab, wäscht mit dest. H₂O und trocknet 12 h bei 20 °C und 10⁻³ Torr; 1.48 g (ca. 80%) (4c) werden als gelbes, licht- und luftempfindliches Pulver isoliert.

Die andere Hälfte der Lösung wird bei 20 °C und ca. 300 Torr so lange mit UV-Licht bestrahlt (Bedingungen siehe oben), bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 6 h). Die roten Kristalle werden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 20 °C unter vermindertem Druck getrocknet; 0.68 g (ca. 70%) (6) werden als rote, luftstabile Kristalle erhalten.

Eingegangen am 15. Oktober 1980,
ergänzt am 19. März 1981 [Z 773]

- [1] H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 467, 105 (1980).
[2] a) H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 33, 351 (1978); b) Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 157 (1979).
[3] a) B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, J. Chem. Res. (M) 1977, 1677; b) W. Malisch, R. Ries, Angew. Chem. 90, 140 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 120 (1978); Chem. Ber. 112, 1304 (1979).
[4] R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, J. Organomet. Chem. 7, 135 (1967).
[5] Bei Feuchtigkeitszutritt verschiebt sich die OH-Bande, und man beobachtet zusätzliche breite OH-Banden.

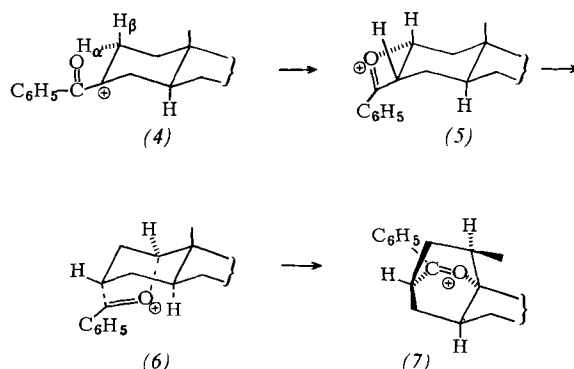
Regio- und stereoselektive „long-range“-Hydroxylierung von Cholestanen – ein neuer Weg zu 5 α -Steroiden mit cis-verknüpften A,B-Ringen

Von Jean-Pierre Bégue^[*]

Seit langem untersuchen wir die Möglichkeit, Verbindungen über α -Acylcarbenium-Ionen in zu den Carbeniumzentren entfernten Positionen regio- und stereoselektiv zu hydroxylieren^[1]. Es gelang uns nun, diese am Cyclohexansystem erfolgreiche Methode auch bei Steroiden anzuwenden; die intermediäre Bildung von Oxonium-Ionen sollte Gerüstumlagerungen verhindern, so daß eine stereoselektive Hydroxylierung erwartet werden konnte.

Die aus Cholestanon hergestellten^[2] Bromide (1a) und (1b) wurden mit AgSbF₆ (1.5 Äquiv.) in CH₂Cl₂ umgesetzt, wobei nach Hydrolyse und Dünnschichtchromatographie (Silicagel) das Hydroxyketon (2) [Ausb.: 45 bzw. 32%] und das ungesättigte Keton (3) [Ausb.: 35 bzw. 25%] isoliert wurde. (2) (Fp = 155–160 °C) konnte anhand einer Röntgen-Strukturanalyse^[3] und spektroskopischer Daten^[4] identifiziert werden.

Die Entstehung von (2) und (3) läßt sich mit der primären Bildung des α -Acylcarbenium-Ions (4) erklären^[5]; (4) kann sich dann in zwei konkurrierenden Reaktionen wie folgt umwandeln: entweder unter Hydrid- und Methanidverschiebung über (5) und (6) zum Oxonium-Ion (7), aus dem dann (2) hervorgeht, oder unter Eliminierung eines



Protons direkt zu (3). (3) ist das erwartete Eliminierungsprodukt eines C-3-substituierten 5 α -Steroids^[6].

Die für Steroide neuartige Umsetzung (1) \rightarrow (2) enthält folgende wesentliche Schritte: (5) entsteht durch Hydridverschiebung von 2-H _{β} nach C-3^[7]; sukzessive Wanderung von 1-H und der 19-Me-Gruppe – der letzte Schnitt ist von einer Konfigurationsumkehr an C-10 begleitet – führt zum 5-H α -Steroid (2).

[*] Dr. J. P. Bégue
Groupe de Recherche Nr. 12 (CNRS)
2 rue Henri-Dunant, F-94320 Thiais (Frankreich)

Im Edukt (1b) befinden sich 2-H_β und Br in *cis*-Stellung; dies ist ein weiterer Hinweis^[8] darauf, daß die Dissoziation der C—Br-Bindung und die 1,2-Hydridverschiebung nacheinander ablaufen. Die Tatsache, daß bei beiden Reaktionsmöglichkeiten von (4) nur 2-H, nicht jedoch 4-H involviert ist, deutet darauf hin, daß in beiden Fällen intermediär ähnliche Konformationen auftreten^[9].

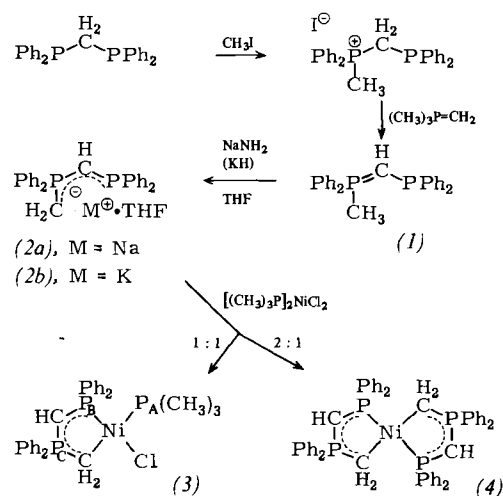
Es gelang uns also die regio- und stereoselektive „long-range“-Hydroxylierung an C-10 eines Steroids; daneben wurde auch die ungewöhnliche Isomerisierung eines A/B-*trans*- in ein A/B-*cis*-Steroid (5-H) beobachtet.

Eingegangen am 2. Mai 1980 [Z 774]

- [1] a) J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, C. Pardo, *Tetrahedron* 31, 1919 (1975); D. Baudry, M. Charpentier-Morize, *Nouv. J. Chim.* 2, 255 (1978); J. P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, M. Charpentier-Morize, C. Pardo, *Tetrahedron* 31, 2505 (1975); b) J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, *Angew. Chem.* 83, 327 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 327 (1971).
- [2] J. P. Bégué, M. Malissard, *Tetrahedron* 34, 2095 (1978).
- [3] F. Baert, J. Lamiot, noch unveröffentlicht; ein weiterer Beweis für die äquatoriale Stellung der Benzoylgruppe ist die Stabilität von (2) gegenüber Basen.
- [4] ¹H-NMR: δ=0.75 (s, 3H, 18-Me), 1.39 (d, 3H, 19-Me, J=8 Hz), 3.67 (t, 1H, 3-H); ¹³C-NMR: δ=12.8 (C-18), 43.0 (C-13), 74.3 (C-10), 128.3, 128.7, 132.8, 136.6 (C₆H₅), 203.6 (C=O); MS: m/z=492 (M⁺) 474 (M⁺-18), 450, 369, 133, 105; IR: ν(CO)=1690 cm⁻¹; ν(OH)=3630 cm⁻¹.
- [5] Die Struktur von α-Acylocarbenium-Ionen ist noch unbekannt; sie könnten als Carbenium-Ionen oder als Oxirenium-Ionen vorliegen; siehe: J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, *Acc. Chem. Res.* 13, 207 (1980), zit. Lit.
- [6] W. Klyne: *The Chemistry of the Steroids*, Wiley, New York 1957, S. 69.
- [7] Es konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung der *cis*- und *trans*-Isomere des (1-Brom-4-*tert*-butyl)cyclohexyl(phenyl)ketons mit AgSbF₆ nach Bildung des α-Acylocarbenium-Ions sukzessive 1,2-Hydridverschiebungen stattfinden [8].
- [8] J. P. Bégué, M. Malissard, *Tetrahedron* 34, 2095 (1978).
- [9] R. Bucourt, *Top. Stereochem.* 8, 207 (1974).

Auf diese Weise sind die vorzüglichen Donoreigenschaften der Phosphane^[1b] und der Ylide^[1c] deshalb besonders wirkungsvoll kombiniert, weil die Ladungsdichte am Phosphan durch das brückenbildende Carbanion noch erhöht wird, ohne daß die endständige Carbanion-Funktion davon betroffen ist.

Das nach mehreren Verfahren gut zugängliche^[2] Methyl(diphenyl)phosphonio-(diphenylphosphino)methanid (1) kann mit NaNH₂ oder KH in Tetrahydrofuran (THF) unter NH₃- bzw. H₂-Entwicklung in die Alkalimetallkomplexe (2) umgewandelt werden. Diese Komplexe kristallisieren als 1:1-Addukte mit dem Solvens und sind in Lösung ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisierbar^[3]. Ihre Struktur in Lösung ist als Ionenpaare mit deutlichem Einfluß des Metallkations auf das Anion zu beschreiben^[4a], im festen Zustand sollte sie dem kürzlich an Benzylphosphonio-Analoga röntgenographisch festgelegten Prinzip entsprechen^[4].



Ein neuer ylidischer Organophosphor-Ligand^[**]

Von Hubert Schmidbauer, Ulrich Deschler und Beatrix Milewski-Mahrle^[*]

Die Koordinationschemie mit phosphororganischen Liganden in ihren zahlreichen Variationen hat seit über 40 Jahren nichts an Interesse eingebüßt^[1a,b]. Wir berichten nun über ein Chelat-System, in dem die herkömmliche Donorfunktion eines tertiären Phosphans unmittelbar mit den Strukturelementen eines Phosphor-Ylids verknüpft ist. Wie in Formel (A) vereinfacht dargestellt, entsteht durch alternierendes Anfügen von zwei Carbanion- und einem Phosphonium-Zentrum an das Phosphan ein besonders robustes Ensemble, was in der Schreibweise mit Ladungsdelokalisation (B) noch besser zum Ausdruck kommt.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbauer, Dipl.-Chem. U. Deschler, Dipl.-Chem. B. Milewski-Mahrle, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Hoechst AG unterstützt.

Die Alkalimetall-Vorstufen (2) für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen müssen nicht isoliert, sondern können in situ mit Metallhalogeniden umgesetzt werden. So ergibt Reaktion mit wasserfreiem [(CH₃)₃P]₂NiCl₂ im Molverhältnis 1:1 unter Abscheidung von NaCl (KCl) und Freisetzen eines der beiden (CH₃)₃P-Liganden zunächst den orangebraunen Komplex (3), Fp=192°C, der noch etwas luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung von (3) in THF deutet sich durch Verbreiterung der Signale von P_A und P_B ein (CH₃)₃P-Austausch an (δP_A=-13.5, br.; δP_B=28.7, br. d, ²J(P_BP_C)=164.8 Hz; δP_C=48.6, d)^[5]. - Reaktion von (2) mit [(CH₃)₃P]₂NiCl₂ im Molverhältnis 2:1 ergibt direkt den Komplex (4), der bei Bildung aus (2a) hartnäckig NaCl festhält; aus (2b) ist er dagegen leicht salzfrei als zitronengelbe Kristalle, Fp=247°C, erhältlich. (4) ist praktisch unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, wird aber in Methanol rasch abgebaut. Das EI-Massenspektrum zeigt als Ion größter Masse m/z=853 (M⁺-⁵⁹Ni), was die monomere Formulierung stützt. Für eine *trans*-Struktur (4) spricht das komplizierte ³¹P-NMR-Spektrum, das sich nur mit einem Datensatz simulieren läßt, der eine starke *trans*-P_AP_A-Kopplung über das Nickelatom hinweg vorsieht (Abb. 1).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt die quadratisch-planare Umgebung des Ni-Atoms im diamagneti-