

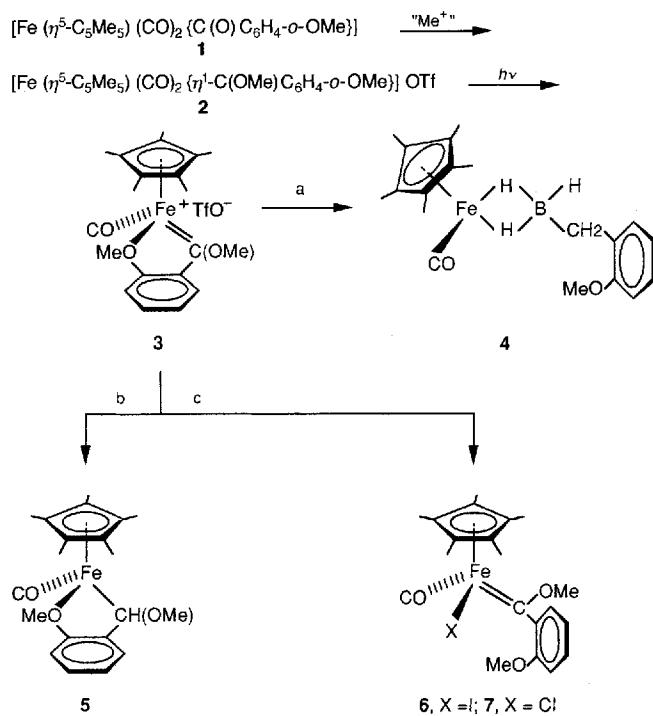
Ein Carbeneisen-Chelatkomplex als Quelle für ein Ferraboranderivat**

Sylvain Nlate, Pierre Guénot, Sourisak Sinbandhit, Loïc Toupet, Claude Lapinte und Véronique Guerchais*

Carbenkomplexe, die zusätzlich labile Liganden enthalten, sind von besonderem Interesse, da solche Liganden eine potentiell freie Koordinationsstelle für nachfolgende Reaktionen schützen^[1, 2]. Darüber hinaus sollte die Wanderung eines angreifenden Substrats zum Carbenfragment unterstützt werden, wenn das entstehende 16-Valenzelektronen(VE)-Intermediat durch weitere Chelatbildung stabilisiert werden kann^[1]. Obwohl intramolekulare Reaktionen von Carbenkomplexen der Elemente der sechsten Nebengruppe schon weithin erschlossen sind^[1, 3], gibt es nur wenige Beispiele für Eisen^[4]. Wir untersuchten deshalb die Eigenschaften des leicht zugänglichen Anisylcarbenkomplexes **3**, Tf = Trifluorsulfonyl, um den Einfluß der *ortho*-Methoxygruppe als labiler Ligand auf die Reaktivität zu ermitteln, und berichten nun über die Synthese und die Röntgenstrukturanalyse des Organoboratokomplexes **4** mit η^2 -koordiniertem Boratliganden^[5, 6].

Der C,O-chelatisierte Carbenkomplex **3** wurde in 76 % Ausbeute durch O-Methylierung des entsprechenden Acylderivats **1**, gefolgt von photochemisch induzierter CO-Abspaltung und intramolekularer Koordination der *ortho*-Methoxygruppe des resultierenden Carbenkomplexes **2** hergestellt. Umsetzung von **3** in THF bei -80°C mit zwei Äquivalenten NaBH_4 ergab nahezu quantitativ den Komplex **4**, der in Form brauner Kristalle isoliert wurde (Schema 1). Die neue Verbindung **4** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie, IR-, Mehrkern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse identifiziert.

Die verbrückenden Wasserstoffatome liefern im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) ein breites Pseudoquartett bei $\delta = -17.87$ (2 H, $^1J(\text{B},\text{H}) \approx 43$ Hz), das terminale B-H dagegen ein Pseudoquartett (1 H) bei $\delta = 6.35$. Die Größe von $^1J(\text{B},\text{H})$ ist mit ca. 108 Hz charakteristisch für Wasserstoffatome in einer terminalen B-H-Einheit. Die Methylengruppe erscheint als breites Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 2.60$, das sich nach ^{11}B -Entkopplung (55 ppm) in ein Dublett von Triplets verwandelt ($^3J(\text{HB},\text{H}) = 5$, $^3J(\text{H},\text{BH}_2) = 2.5$ Hz). Obwohl bei tiefem Feld gelegen, stimmt die chemische Verschiebung des Boratoms in **4** gut mit veröffentlichten Werten für η^2 -Boratantalkomplexe überein^[7]. Das nicht entkoppelte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) von **4** zeigt ein Triplet für den Carbonylliganden ($^2J(\text{C},\text{H}) = 7$ Hz), was das Vorliegen zweier bindender Fe-H-Wechselwirkungen bestätigt. Im Mössbauer-Spektrum findet man die charakteristischen Parameter (IS = 0.104 mm s^{-1} gegen Fe, OS = 1.898 mm s^{-1}) einer diamagnetischen Eisen(II)-Spezies^[8]; der Boratligand ist



Schema 1. Reaktionen von Nucleophilen mit dem Komplex **3**. a) 2 Äquiv. NaBH_4 in THF, -80°C ; b) NaBH_4 in THF/MeOH (9/1) oder 1 Äquiv. LiBEt_3 in THF, -80°C ; c) $n\text{Bu}_4\text{NI}$ oder $(\text{PPh}_3)_2\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 .

ein Dreielektronendonator, wie er zur Erfüllung der 18-VE-Regel für Eisen(II) benötigt wird. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur zeigt das Massenspektrum Ionen bei m/z 133 (100 %) für $[\text{BH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-o-OMe}]^+$ und 232 (11 %) für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{BH}_2)]^+$.

Die Kristallstrukturanalyse^[9] ergab für **4** in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle in leicht unterschiedlicher Konformation. Der Carbonylligand des ersten Moleküls ist zwischen zwei Positionen fehlgeordnet, im zweiten Molekül (Abb. 1) zeigen die Kohlenstoffatome des C_5Me_5 -Liganden besonders große Temperaturfaktoren. Von den Borsubstituenten konnten

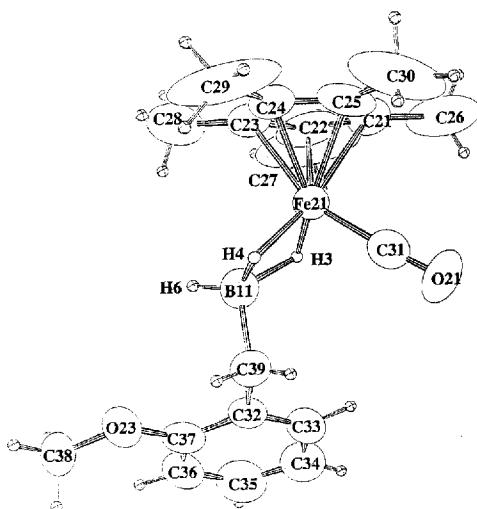


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung des Moleküls mit geordnetem CO-Ligand, thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: C39-B11 1.57(2), C32-C39 1.50(2), Fe21-C31 1.76(1), O21-C31 1.13(2), O23-C37 1.36(1), O23-C38 1.38(1); Fe21-C31 1.75(1), O23-C37-C32 1.18(1), C37-O23-C38 1.21(1).

* Dr. V. Guerchais, Dr. S. Nlate, Dr. C. Lapinte

Laboratoire de Chimie des Complexes de Métaux de Transition et
Synthèse Organique
URA CNRS 415, Université de Rennes 1
Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 99 28 16 46

Dr. P. Guénot, Dr. S. Sinbandhit
Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest
Université de Rennes 1
Dr. L. Toupet
Groupe Matière Condensée et Matériaux, URA CNRS 815
Université de Rennes 1

** Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und von der Universität Rennes gefördert. Wir danken T. B. Marder (University of Waterloo, Kanada) für aufschlußreiche Diskussionen sowie F. Varret und J. Linarès (Universität Paris 6) für die Unterstützung bei der Mössbauer-Spektroskopie.

nur das Kohlenstoffatom und die verbrückenden Wasserstoffatome mit normalen B-C- bzw. B-H-Bindungslängen^[6, 10] lokalisiert werden. Das terminale Wasserstoffatom wurde in der Differenz-Fourier-Analyse nicht gefunden und deshalb vor den letzten Verfeinerungen in die theoretische Position gesetzt.

Behandlung von **3** mit einem Äquivalent LiBEt₃H in THF ergab den Komplex **5** (Schema 1) als einziges Produkt (93%), und zwar laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren diastereomerenrein. Auch mit NaBH₄ in THF/MeOH (9/1) reagiert **3** zu **5**; unter diesen Bedingungen verhindert die Bildung eines MeOH-BH₃-Addukts die weitere Reduktion zu **4**. Es zeigte sich, daß andere Nucleophile, z.B. Halogenide, die koordinierte Methoxygruppe verdrängen. So ergibt die Reaktion von **3** mit nBu₄NI oder (PPh₃)₂NCl spezifisch und in 85% Ausbeute die Carbenhalogenkomplexe **6**, X = I, bzw. **7**, X = Cl. Dieses Ergebnis zeigt die hohe Labilität der chelatisierten *ortho*-Methoxygruppe und steht im Gegensatz zu der im allgemeinen bei Methoxycarbenspezies beobachteten O-Demethylierung, durch die der Ausgangsacylkomplex zurückgebildet wird^[11].

Die Reduktion von Alkoxykarbenkomplexen des Typs [{Fe}={C(OR')R}]⁺ zu Alkylderivaten [{Fe}–CH₂R] wurde unter bestimmten Reaktionsbedingungen bereits beobachtet^[4, 12]. An diesem Prozeß ist vermutlich ein Alkylidenkomplex [{Fe}={CHR}]⁺, entstanden durch säurekatalysierte Eliminierung der α -Alkoxygruppe^[13], beteiligt, es gab jedoch bisher noch keinen Fall für die Bildung eines solchen Komplexes bei der Reduktion mit Boranen. Die Reaktion des Dicarbonylkomplexes **2** mit NaBH₄ (in reinem THF) ergibt das η^1 -Benzylderivat [Fe(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂{ η^1 -CH₂C₆H₄-o-OMe}], die Methylengruppe wird dabei unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von **4** gebildet. Die Bildung des Boratokomplexes **4** verläuft folglich formal vermutlich über die Insertion eines BH₃-Moleküls in eine Eisen-Kohlenstoff-Bindung.

Über vergleichbare Insertionen von Boranen wurde bisher nur für koordinativ ungesättigte Komplexe (Rh^[14], Ta^[17], Zr^[15]) berichtet. Die Bildung von **4** wird vermutlich durch das mit der Bildung von **6**, **7** gezeigte leichte Brechen der Fe-o-OMe-Bindung erleichtert. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß der Acetonitrilcarbenkomplex [Fe(η^5 -C₅Me₅)(CO)(CH₃CN){C(OMe)OMe}]OTf^[16] das gleiche Verhalten zeigt; der verwandte Komplex [Fe(η^5 -C₅Me₅)(CO){ η^2 -H₂BH-(CH₂CH₃)}] wird auf ähnliche Weise durch Reduktion mit NaBH₄ erhalten^[17]. Darüber hinaus läßt sich der Boratoligand leicht durch Zugabe von PMe₃ aus **4** verdrängen, wobei das Addukt [Me₃P-BH₂(CH₂C₆H₄-o-OMe)] und der Hydridokomplex [Fe(η^5 -C₅Me₅)(CO)(PMe₃)(H)] entstehen.

Experimentelles

3: Eine Lösung von 0.547 g **2** (1 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ wurde 3 h bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff mit Ether gewaschen; Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O ergab 0.498 g (96%) **3** in Form brauner Kristalle. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (m, Ar), 7.43 (m, Ar), 7.21 (m, Ar), 4.78 (s, 3 H, OMe), 3.95 (s, 3 H, OMe(Ar)), 1.61 (s, 15 H, C₅Me₅); ¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 325.8 (=C), 213.1 (CO), 167.7, 137.2, 134.8, 125.0, 118.9, 115.9 (Ar), 95.0 (C₅Me₅), 71.4 (OMe), 69.9 (OMe(Ar)), 9.5 (C₅Me₅); IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1977 s (v(CO)); Elementaranalyse für C₂₁H₂₅O₂FeSF₃: ber. C 48.66, H 4.86; gef. C 48.70, H 4.80%.

4: In einer typischen Reaktion wurden 0.518 g **3** (1 mmol) mit 0.076 g NaBH₄ (2 mmol) in 15 mL THF bei -80 °C behandelt. Die anfangs braune Farbe änderte sich bei -30 °C nach gelb-orange. Nachdem das THF bis zur Trockne abgezogen war, wurde der Rückstand mit 2 × 10 mL Pentan extrahiert. Abkühlen der Lösung auf -20 °C ergab 0.301 g (85%) **4** als braune Mikrokristalle. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.29 (dd, ³J(H,H) = 7, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 1 H, Ar), 7.06 (td, ³J(H,H) = 8, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H, Ar), 6.93 (td, ³J(H,H) = 7, ⁴J(H,H) = 1 Hz, 1 H, Ar), 6.65 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 1 H, Ar), 6.35 (br. Pseudo-q, 1 H,

'J(B,H) ≈ 108 Hz, B-H-terminal), 3.46 (s, 3 H, OMe(Ar)), 2.60 (br. m, 2 H, CH₂), 1.39 (s, 15 H, C₅Me₅), -17.87 (br. Pseudo-q, 2 H, ¹J(B,H) ≈ 43 Hz, B-H-verbrückend); ¹H{¹¹B}(55 ppm)-NMR (C₆D₆): δ = 6.35 (br. s, B-H-terminal), 2.60 (dt, ³J(H,BH) = 5, ³J(H,BH₂) = 2.5 Hz, CH₂), -17.87 (br. s, B-H-verbrückend); ¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 218.8 (CO), 157.4, 134.8, 130.3, 125.3, 120.9, 110.8 (Ar), 90.8 (C₅Me₅), 55.0 (OMe(Ar)), 33.3 (br. m, BCH₂), 10.1 (C₅Me₅); ¹¹B{¹H}-NMR (96.295 MHz, C₆D₆/C₆H₆, Et₂OBF₃ als externer Standard): δ = 55.33 (br. s); IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1962 s (v(CO)); Nullfeld-Mössbauer-Daten (298 K): IS = 0.104 mm s⁻¹ gegen Fe, QS = 1.898 mm s⁻¹; hochauflöste MS (70 eV): m/z ber. für [M - 2H]⁺ (C₁₉H₂₂O₂¹¹B⁵⁶Fe) 352.1297 (gef. 352.130), [M - 2H - CO]⁺ 324.1348 (gef. 324.134), [M - 3H - CO]⁺ 323.1269 (gef. 323.127); Elementaranalyse für C₁₉H₂₂O₂BF₃: C 64.45, H 7.69; gef. C 64.55, H 7.62%.

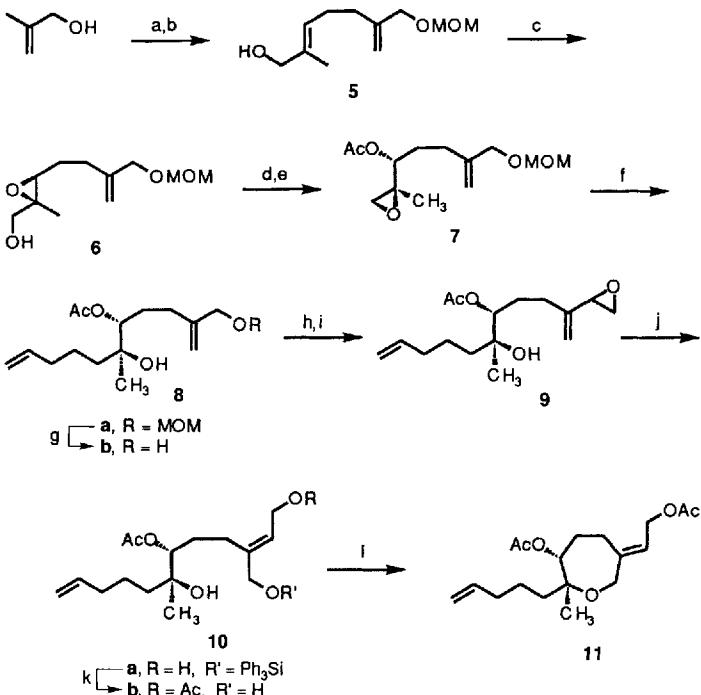
5: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 6.85 (m, Ar), 6.48 (m, Ar), 6.43 (m, Ar), 5.99 (m, Ar), 4.35 (s, 1 H, CH), 3.25 (s, 6 H, OMe und OMe(Ar)), 1.37 (s, 15 H, C₅Me₅); ¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 224.3 (CO), 158.5 (ein C(Ar) ist verdeckt von C₆D₆), 125.6, 123.2, 102.4, 93.6 (Ar), 87.7 (C₅Me₅), 69.6 (CH), 58.1 (OMe), 54.2 (OMe), 8.8 (C₅Me₅); IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1925 s (v(CO)); Elementaranalyse für C₂₀H₂₆O₃Fe: C 64.88, H 7.08; gef. C 64.33, H 7.05%.

6: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.89 (d, ³J(H,H) = 7 Hz, 1 H, o-H), 6.93 (t, ³J(H,H) = 7 Hz, 1 H, p-H), 6.72 (t, ³J(H,H) = 7 Hz, 1 H, m-H), 6.36 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 1 H, m-H), 3.48 (s, 3 H, OMe), 3.17 (s, 3 H, OMe(Ar)), 1.72 (s, 15 H, C₅Me₅); ¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, C₆D₆): δ = 334.9 (=C), 221.6 (CO), 149.9, 141.8, 129.4, (ein C(Ar) ist verdeckt von C₆D₆), 121.4, 110.3 (Ar) 97.3 (C₅Me₅), 63.5 (OMe), 54.6 (OMe(Ar)), 10.5 (C₅Me₅); IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1930 s (v(CO)); Elementaranalyse für C₂₀H₂₅O₃FeI: C 48.42, H 5.08; gef. C 48.80, H 5.04%.

Eingegangen am 21. März,
ergänzte Fassung am 22. Juni 1994 [Z 6781]

- [1] a) K. H. Dötz, *Metal Carbenes in Cycloaddition Reactions (Organometallics in Organic Synthesis)* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, 1987, S. 93); b) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381, zit. Lit.; c) K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2137; d) K. H. Dötz, H. Larbig, K. Harms, *ibid.* **1992**, 125, 2143.
- [2] Zu semilibalen Dimetallkomplexen siehe P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya, A. Decian, J. Fischer, *Organometallics* **1991**, 10, 3714, zit. Lit.
- [3] Siehe unter anderem C. P. Casey, A. J. Shusterman, *Organometallics* **1985**, 4, 736; B. C. Söderberg, L. S. Hegedus, *ibid.* **1990**, 9, 3113, zit. Lit.; H. Adams, N. A. Bailey, C. E. Tattershall, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 912.
- [4] a) M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411; b) W. Petz, *Iron Carbene Complexes (Inorganic and Organometallic Chemistry)* Springer, Berlin, 1993, S. 142; *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin, 1994, Teil B16a.
- [5] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 263.
- [6] a) Über einen Eisenkomplex mit einem einzähnigen Tetrahydroboratoliganden (η^1 -BH₄) wurde berichtet: M. V. Baker, L. D. Field, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 996; R. Bau, H. S. H. Yuan, M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 114, L 27. b) Für einen Fe-Komplex mit zweizähnigem Tetrahydroboratoliganden (η^2 -H₂BH₂) siehe C. A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, C 78; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 605. c) Für eine Fe-H-B-Dreizentrenwechselwirkung siehe G. E. Herberich, T. Carstensen, D. P. J. Köffer, N. Klaff, R. Boese, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M. Stephan, H. Meth, U. Zenneck, *Organometallics* **1994**, 13, 619.
- [7] Q. Jiang, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1993**, 12, 177.
- [8] C. Roger, P. Hamon, L. Toupet, H. Rabâa, J.-Y. Saillard, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* **1991**, 10, 1045.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **4**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, μ = 7.93 cm⁻¹, T = 294 K, orthorhomatisch, *Pna*2₁, a = 30.674(9), b = 8.028(5), c = 15.518(7) Å, V = 3821(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.231 g cm⁻³, Z = 8. Es wurden 3850 unabhängige Reflexe, davon 2093 mit $I > 1.5 \sigma(I)$ beobachtet (Scan: $\omega/2\theta = 1$, hkl : 0.36, 0.9, 0.18). L_p -Korrektur, Korrektur für isotropen Zerfall und empirische Absorptionskorrektur, Lösung durch Direkte Methoden (DEFLT-1990), R = 0.049, R_w = 0.047, $w = 1/\sigma(F_0)^2 = [\sigma^2(I) + (0.04 F_0^2)]^{-1/2}$, Restelektronendichte (min./max.) = +0.23/1.25 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] a) X. Meng, N. P. Rath, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1991**, 10, 1986; b) R. T. Baker, R. L. Harlow, S. A. Westrott, T. B. Marder, Waterloo, persönliche Mitteilung; c) G. Jia, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 147.
- [11] a) A. Davison, D. L. Reger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9237; b) T. Bodnar, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, C 31; c) M. Brookhart, J. R. Tucker, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 979; d) M. Brookhart, J. R. Tucker, G. R. Husk, *ibid.* **1983**, 105, 258; e) G. J. Baird, S. G. Davies, T. R. Marbely, *Organometallics* **1984**, 3, 1764; f) T. Forschner, K. Menard, A. Cutler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 121.

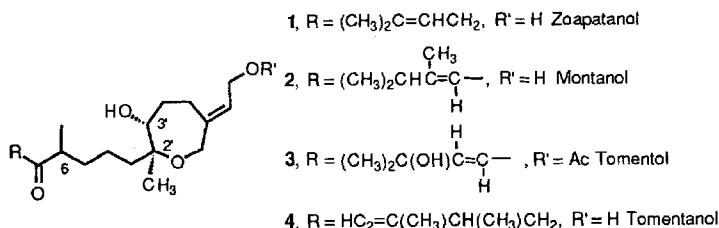
- [12] M. Brookhart, R. C. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 559.
- [13] Brookhart et al. stellten fest, daß in einem basischen Medium ($\text{NaBH}_4/\text{MeOH}/\text{MeO}^-$) die weitere Reduktion von (α -Alkoxy)alkylkomplexen vermieden wird, siehe Lit. [4a].
- [14] R. T. Baker, D. W. Overall, R. L. Harlow, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* **1990**, *9*, 3028.
- [15] J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2361.
- [16] S. Nlate, C. Lapinte, V. Guerchais, *Organometallics* **1993**, *12*, 4657.
- [17] S. Nlate, *Dissertation*, Universität Rennes, **1993**, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.



Totalsynthese von (+)-2'S,3'R-Zoapatanol**

Barry M. Trost*, P. D. Greenspan, H. Geissler, J. H. Kim und N. Greeves

Aus Blattextrakten der mexikanischen Zoapatl-Pflanze *Montanoa tomentosa*, die in der Volksmedizin als empfängnisverhürendes Mittel eingesetzt werden, konnten die Oxepane **1–4** isoliert werden^[1]. Die außergewöhnliche biologische Aktivität und die ungewöhnliche Struktur dieser Diterpenoide sowie neuere Vermutungen^[2], daß auch weitere Metaboliten zur Aktivität beitragen, animierten zu einer Vielzahl von Totalsynthesen^[3], von denen jedoch keine asymmetrisch verläuft. Neben der stereokontrollierten Synthese des Oxepangrundgerüsts ist die korrekte Einführung der exocyclischen Doppelbindung eine besondere Herausforderung. Wir berichten nun über die erste asymmetrische Synthese von Zoapatanol **1**, die diese beiden stereochemischen Probleme löst.



Die asymmetrische Synthese des Oxepangerüsts gelang durch Sharpless-Epoxidierung^[4] des Allylalkohols **5**, der einfach aus dem Dianion von Methallylalkohol hergestellt werden kann (Schema 1)^[5]. Mit L-(+)-Diethyltartrat (DET) als chiralem Liganden erhielt man bei -40°C in 12–24 h des Epoxids **6** in 90 % Ausbeute und mit > 95 % ee (meist 96–98 %, NMR-spektroskopisch über die Mosher-Ester bestimmt^[6]). Versuche, an **6** eine Seitenkette über Alkylierung durch Payne-Umlagerung^[7] einzuführen, scheiterten. Dagegen war die Titan-vermittelte, regioselektive Öffnung des Epoxids^[8] mit Acetat als Nucleophil erfolgreich und lieferte die entscheidenden Stereozentren des späteren Oxepans in (2'S,3'R)-Konfiguration. Durch die Um-

* Prof. Dr. B. M. Trost, P. D. Greenspan, H. Geissler, J. H. Kim, N. Greeves
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Telefax: Int. +415/725-0259

** Diese Arbeit wurde durch das General Medical Science Institut der National Institutes of Health (NIH) unterstützt. Wir danken für Stipendien an P.D.G. (NIH), H. G. (Alexander-von-Humboldt-Stiftung), J. H. K. (Pfizer) und N. G. (Harkness Foundation) sowie Dr. Stefan Scheiblich, der einige der frühen Versuche durchführte. Die Massenspektren wurden an der von der Division of Research Resources geförderten Massenspektrometrie-Abteilung der University of California in San Francisco aufgenommen.