

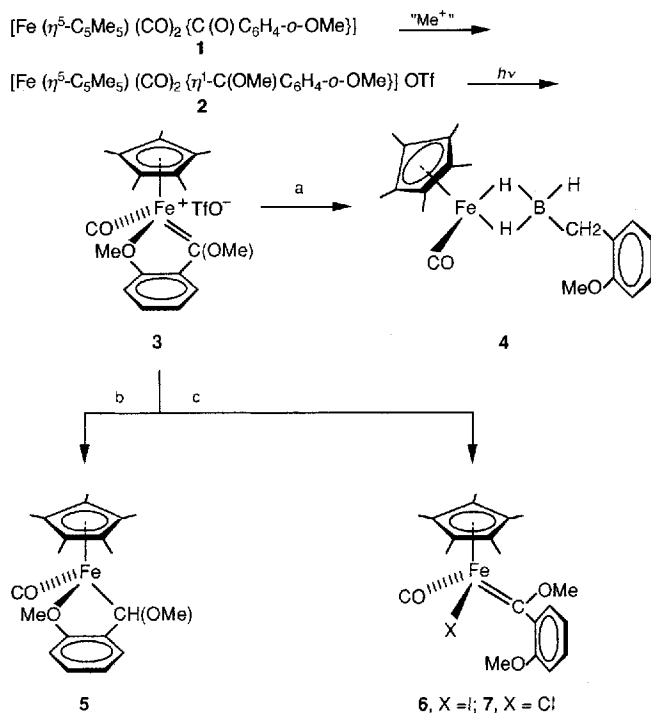
# Ein Carbeneisen-Chelatkomplex als Quelle für ein Ferraboranderivat\*\*

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

Carbenkomplexe, die zusätzlich labile Liganden enthalten, sind von besonderem Interesse, da solche Liganden eine potentiell freie Koordinationsstelle für nachfolgende Reaktionen schützen<sup>[1, 2]</sup>. 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<sup>[1]</sup>. Obwohl intramolekulare Reaktionen von Carbenkomplexen der Elemente der sechsten Nebengruppe schon weithin erschlossen sind<sup>[1, 3]</sup>, gibt es nur wenige Beispiele für Eisen<sup>[4]</sup>. 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 Organoboratomkomplexes **4** mit  $\eta^2$ -koordiniertem Boratoliganden<sup>[5, 6]</sup>.

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  $-80^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten  $\text{NaBH}_4$  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 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ein breites Pseudoquartett bei  $\delta = -17.87$  (2H,  $^1J(\text{B},\text{H}) \approx 43$  Hz), das terminale B-H dagegen ein Pseudoquartett (1H) 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  $^1\text{B}$ -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  $\eta^2$ -Boratotantalkomplexe überein<sup>[7]</sup>. Das nicht entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **4** zeigt ein Triplett 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 ( $\text{IS} = 0.104 \text{ mm s}^{-1}$  gegen Fe,  $\text{OS} = 1.898 \text{ mm s}^{-1}$ ) einer diamagnetischen Eisen(II)-Spezies<sup>[8]</sup>; der Boratoligand ist



Schema 1. Reaktionen von Nucleophilen mit dem Komplex **3**. a) 2 Äquiv.  $\text{NaBH}_4$  in THF,  $-80^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{NaBH}_4$  in THF/MeOH (9/1) oder 1 Äquiv.  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  in THF,  $-80^\circ\text{C}$ ; c)  $n\text{Bu}_4\text{NI}$  oder  $(\text{PPh}_3)_2\text{NCl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

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<sup>[9]</sup> 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  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden besonders große Temperaturfaktoren. Von den Borsubstituenten konnten

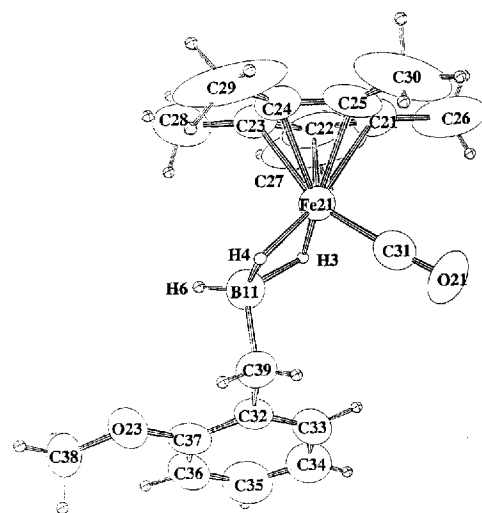


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung des Moleküls mit geordnetem CO-Ligand, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C39-B11 1.57(2), C32-C39 1.50(2), Fe21-C31 1.76(1), O21-C31 1.13(2), O23-C37 1.36(1), O23-C38 1.38(1); Fe21-C31-O21 175(1), O23-C37-C32 118(1), C37-O23-C38 121(1).

[\*] Dr. V. Guerschais, 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)  
Téléfax: 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. Linares (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<sup>[6, 10]</sup> 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  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  in THF ergab den Komplex **5** (Schema 1) als einziges Produkt (93%), und zwar laut  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren diastereomerenrein. Auch mit  $\text{NaBH}_4$  in THF/MeOH (9/1) reagiert **3** zu **5**; unter diesen Bedingungen verhindert die Bildung eines MeOH- $\text{BH}_3$ -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  $n\text{Bu}_4\text{NI}$  oder  $(\text{PPh}_3)_2\text{NCl}$  spezifisch und in 85% Ausbeute die Carbenhalogenokomplexe **6**,  $\text{X} = \text{I}$ , bzw. **7**,  $\text{X} = \text{Cl}$ . Dieses Ergebnis zeigt die hohe Labilität der chelatisierten *ortho*-Methoxygruppe und steht im Gegensatz zu der im allgemeinen bei Methoxycarben-spezies beobachteten O-Demethylierung, durch die der Ausgangsacylkomplex zurückgebildet wird<sup>[11]</sup>.

Die Reduktion von Alkoxycarbenkomplexen des Typs  $[\{\text{Fe}\}=\text{C}(\text{OR})\text{R}]^+$  zu Alkylderivaten  $[\{\text{Fe}\}-\text{CH}_2\text{R}]$  wurde unter bestimmten Reaktionsbedingungen bereits beobachtet<sup>[4, 12]</sup>. An diesem Prozeß ist vermutlich ein Alkyldenkomplex  $[\{\text{Fe}\}=\text{CHR}]^+$ , entstanden durch säurekatalysierte Eliminierung der  $\alpha$ -Alkoxygruppe<sup>[13]</sup>, 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  $\text{NaBH}_4$  (in reinem THF) ergibt das  $\eta^1$ -Benzylidderivat  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})]$ , 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  $\text{BH}_3$ -Moleküls in eine Eisen-Kohlenstoff-Bindung.

Über vergleichbare Insertionen von Boranen wurde bisher nur für koordinativ ungesättigte Komplexe ( $\text{Rh}^{\text{I}}$ <sup>[14]</sup>,  $\text{Ta}^{\text{VI}}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ <sup>[15]</sup>) berichtet. Die Bildung von **4** wird vermutlich durch das mit der Bildung von **6**, **7** gezeigte leichte Brechen der Fe-*o*-MeO-Bindung erleichtert. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß der Acetonitrilcarbenkomplex  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{C}(\text{OMe})\text{OMe}\}]\text{OTf}^{\text{I}[16]}$  das gleiche Verhalten zeigt; der verwandte Komplex  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\eta^2\text{-H}_2\text{BH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\}]$  wird auf ähnliche Weise durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  erhalten<sup>[17]</sup>. Darüber hinaus läßt sich der Boratoligand leicht durch Zugabe von  $\text{PMe}_3$  aus **4** verdrängen, wobei das Addukt  $[\text{Me}_3\text{P}-\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})]$  und der Hydrido-komplex  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{H})]$  entstehen.

### Experimentelles

**3**: Eine Lösung von 0.547 g **2** (1 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 3 h bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff mit Ether gewaschen; Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  ergab 0.498 g (96%) **3** in Form brauner Kristalle.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 325.8 (=C), 213.1 (CO), 167.7, 137.2, 134.8, 125.0, 118.9, 115.9 (Ar), 95.0 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 71.4 (OMe), 69.9 (OMe(Ar)), 9.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 1977s ( $\nu(\text{CO})$ ); Elementaranalyse für  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{FeSF}_3$ : 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  $\text{NaBH}_4$  (2 mmol) in 15 mL THF bei  $-80^\circ\text{C}$  behandelt. Die anfangs braune Farbe änderte sich bei  $-30^\circ\text{C}$  nach gelb-orange. Nachdem das THF bis zur Trockne abgezogen war, wurde der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan extrahiert. Abkühlen der Lösung auf  $-20^\circ\text{C}$  ergab 0.301 g (85%) **4** als braune Mikrokristalle.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.29 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 7$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1.7$  Hz, 1 H, Ar), 7.06 (td,  $^3J(\text{H,H}) = 8$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1.8$  Hz, 1 H, Ar), 6.93 (td,  $^3J(\text{H,H}) = 7$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1$  Hz, 1 H, Ar), 6.65 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 1 H, Ar), 6.35 (br. Pseudo-q, 1 H,

$^1J(\text{B,H}) \approx 108$  Hz,  $\text{BH}_{\text{terminal}}$ ), 3.46 (s, 3 H, OMe(Ar)), 2.60 (br. m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39 (s, 15 H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ),  $-17.87$  (br. Pseudo-q, 2 H,  $^1J(\text{B,H}) \approx 43$  Hz, B-H- $\nu_{\text{verbrückend}}$ );  $^1\text{H}\{^{13}\text{B}(55 \text{ ppm})\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.35 (br. s,  $\text{BH}_{\text{terminal}}$ ), 2.60 (dt,  $^3J(\text{H,BH}) = 5$ ,  $^3J(\text{H,BH}_2) = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $-17.87$  (br. s,  $\text{BH}_{\text{verbrückend}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 218.8 (CO), 157.4, 134.8, 130.3, 125.3, 120.9, 110.8 (Ar), 90.8 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 55.0 (OMe(Ar)), 33.3 (br. m,  $\text{BCH}_2$ ), 10.1 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.295 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Et}_2\text{OBF}_3$  als externer Standard):  $\delta$  = 55.33 (br. s); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 1962s ( $\nu(\text{CO})$ ); Nullfeld-Mössbauer-Daten (298 K): IS = 0.104 mms $^{-1}$  gegen Fe, QS = 1.898 mms $^{-1}$ ; hochaufgelöstes MS (70 eV):  $m/z$  ber. für  $[\text{M} - 2\text{H}]^+$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2^{11}\text{B}^{56}\text{Fe}$ ) 352.1297 (gef. 352.130),  $[\text{M} - 2\text{H} - \text{CO}]^+$  324.1348 (gef. 324.134),  $[\text{M} - 3\text{H} - \text{CO}]^+$  323.1269 (gef. 323.127); Elementaranalyse für  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{BF}_3$ : C 64.45, H 7.69; gef. C 64.55, H 7.62%.

**5**:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 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,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 224.3 (CO), 158.5 (ein C(Ar) ist verdeckt von  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 125.6, 123.2, 102.4, 93.6 (Ar), 87.7 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 69.6 (CH), 58.1 (OMe), 54.2 (OMe), 8.8 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 1925s ( $\nu(\text{CO})$ ); Elementaranalyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Fe}$ : C 64.88, H 7.08; gef. C 64.33, H 7.05%.

**6**:  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.89 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 1 H, *o*-H), 6.93 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 1 H, *p*-H), 6.72 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, 1 H, *m*-H), 6.36 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 1 H, *m*-H), 3.48 (s, 3 H, OMe), 3.17 (s, 3 H, OMe(Ar)), 1.72 (s, 15 H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 334.9 (=C), 221.6 (CO), 149.9, 141.8, 129.4, (ein C(Ar) ist verdeckt von  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 121.4, 110.3 (Ar), 97.3 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 63.5 (OMe), 54.6 (OMe(Ar)), 10.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 1930s ( $\nu(\text{CO})$ ); Elementaranalyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{FeI}$ : 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]

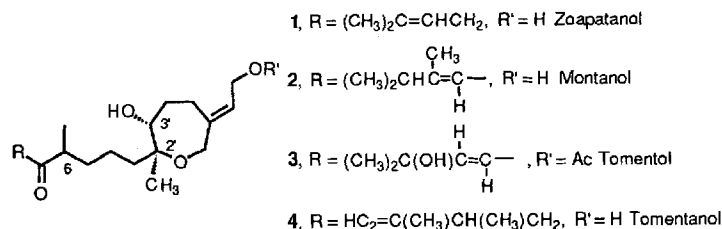
- [1] a) K. H. Dötz, *Metal Carbenes in Cycloaddition Reactions (Organometallics in Organic Synthesis)* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, 1987, S. 93; b) D. B. Grotjhan, K. H. Dötz, *Synlett* 1991, 381, zit. Lit.; c) K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms, *Chem. Ber.* 1992, 125, 2137; d) K. H. Dötz, H. Larbig, K. Harms, *ibid.* 1992, 125, 2143.
- [2] Zu semilabilen 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 einzähligen Tetrahydroboratoliganden ( $\eta^1\text{-BH}_4$ ) 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, L27. b) Für einen Fe-Komplex mit zweizähligen Tetrahydroboratoliganden ( $\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2$ ) siehe C. A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* 1982, 231, C78; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 605. c) Für eine Fe-H-B-Dreizentrenwechselwirkung siehe G. E. Herberich, T. Carstensen, D. P. J. Köfner, 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. Rabaâ, J.-Y. Saillard, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* 1991, 10, 1045.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **4**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 7.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 294 \text{ K}$ , orthorhombisch,  $\text{Pna}2_1$ ,  $a = 30.674(9)$ ,  $b = 8.028(5)$ ,  $c = 15.518(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 3821(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.231 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 8$ . 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 (DELFT-1990),  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.047$ ,  $w = 1/\sigma(F_o)^2 = [\sigma^2(I) + (0.04 F_o^2)^2]^{-1/2}$ , Resterlektronendichte (min./max.) =  $+0.23/1.25 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic 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, C31; 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. Marberry, *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 ( $\alpha$ -Alkoxy)alkylkomplexen vermieden wird, siehe Lit. [4a].  
 [14] R. T. Baker, D. W. Ovenall, 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.

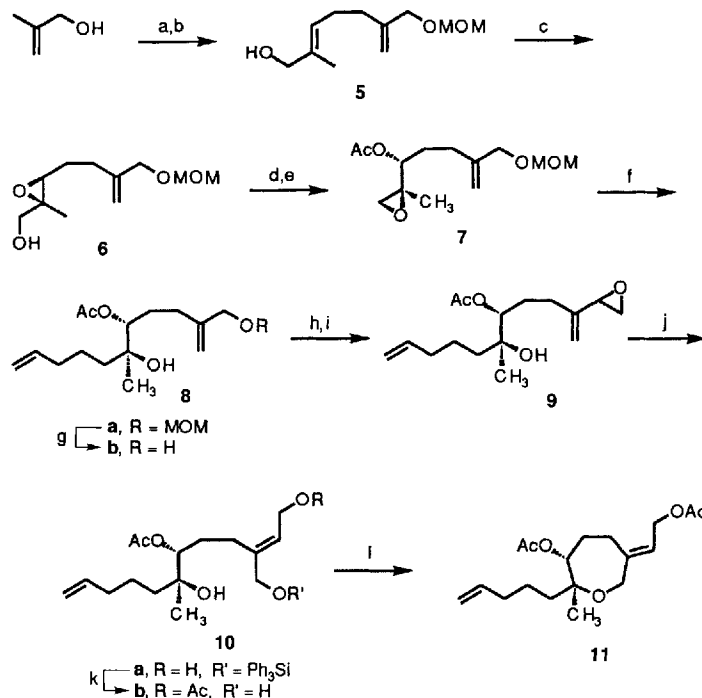
## Totalsynthese von (+)-2'S,3'R-Zoapatanol\*\*

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 empfängnisverhütendes Mittel eingesetzt werden, konnten die Oxepane **1–4** isoliert werden<sup>[1]</sup>. Die außergewöhnliche biologische Aktivität und die ungewöhnliche Struktur dieser Diterpenoide sowie neuere Vermutungen<sup>[2]</sup>, daß auch weitere Metaboliten zur Aktivität beitragen, animierten zu einer Vielzahl von Totalsynthesen<sup>[3]</sup>, 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<sup>[4]</sup> des Allylalkohols **5**, der einfach aus dem Dianion von Methallylalkohol hergestellt werden kann (Schema 1)<sup>[5]</sup>. Mit L-(+)-Diethyltartrat (DET) als chiraleten Liganden erhielt man bei  $-40^\circ\text{C}$  in 12–24 h des Epoxid **6** in 90% Ausbeute und mit  $>95\%$  ee (meist 96–98%, NMR-spektroskopisch über die Mosher-Ester bestimmt<sup>[6]</sup>). Versuche, an **6** eine Seitenkette über Alkylierung durch Payne-Umlagerung<sup>[7]</sup> einzuführen, scheiterten. Dagegen war die Titan-vermittelte, regioselektive Öffnung des Epoxids<sup>[8]</sup> mit Acetat als Nucleophil erfolgreich und lieferte die entscheidenden Stereozentren des späteren Oxepans in (2'S,3'R)-Konfiguration. Durch die Um-



Schema 1. Synthese des Oxepan-Grundgerüsts. a) 2.2 Äquival.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , Tetramethylethylenediamin (TMEDA), Ether,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ , dann Methoxymethyl(MOM)-Cl, ( $i\text{-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 92%. b) 4 Mol-%  $\text{SeO}_2$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ , 10 Mol-% Salicylsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur (RT), 53%. c)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ , 6 Mol-% L-(+)-DET, 5 Mol-%  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ , 4 Å Molekularsieb,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ , 90%. d)  $\text{HOAc}$ ,  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , dann  $\text{TsCl}$ , 4-Dimethylaminopyridin (DMAP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 95%. e) Amberlite-IRA-400(OH)-Harz, THF, 78%. f)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ , CuI, THF,  $-40^\circ\text{C}$ , 91%. g) 6N HCl,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 62%. h) Dess-Martin-Periodinan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 84%. i)  $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+ \text{O}_3\text{SCH}_3$ , NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 85%. j) 2.5 Mol-%  $[(\text{dba})_3\text{Pd}] \cdot \text{CHCl}_3$  (dba = Dibenzylidenacetone), 25 Mol-% ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>3</sub>P,  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ , THF, RT, 67%. k)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, dann  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , KF,  $70^\circ\text{C}$ , 79%. l)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ , 2,6-Lutidin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 74%.

setzung des Diols zum Epoxid **7** wurde das System auf die Einführung der Seitenkette vorbereitet.

Mehrere Versuche, Seitenketten mit unterschiedlich geschützten Carbonylfunktionen über Cuprate einzuführen, erbrachten keine Öffnung des Epoxids **7**, obwohl dieses hervorragend mit einem  $n$ -Butylcuprat reagierte. Diesem doch erheblichen Unterschied der Reaktivität nachgehend, verwendeten wir ein Cuprat, dessen olefinischer Teil als verkappte Carbonylfunktion durch Wacker-Oxidation<sup>[9]</sup> in eine solche überführt werden kann. Das aus 3-Butenylmagnesiumbromid gebildete Cuprat reagierte tatsächlich ausgezeichnet zum tertiären Alkohol **8a**. Das entsprechende Diol **8b**, durch saure Hydrolyse aus **8a** freigesetzt, ließ sich direkt in das Epoxid **9** überführen.

Die Cyclisierung des Vinyloxydiols **9** sollte zur richtigen Stereochemie am Olefin führen, da Palladium solche Systeme bevorzugt zum  $\text{syn-}\pi$ -Allylkomplex ionisiert. Studien an der Modellverbindung **A** zeigten interessante Regioselektivitätsunterschiede bei dieser Reaktion auf: Die Palladium-katalysierte Cyclisierung von **A** in THF führte durch einen proximalen Angriff des Hydroxy-Nucleophils ausschließlich zu **12**, vermutlich als Folge einer Wasserstoffbrücke zwischen der nucleophilen Hydroxygruppe und dem Epoxysauerstoffatom<sup>[10]</sup>. Unterbindet man die Bildung von Wasserstoffbrücken mit einem Alkohol als Lösungsmittel, verläuft die Reaktion in die andere Richtung, und man erhält das gewünschte distale Produkt **13** als Hauptregioisomer, und zwar als 3:1-Gemisch der (*E*)/(*Z*)-Isomere. Es wurde nicht versucht, die Olefingeometrie in diesem Modellversuch zu optimieren. Alle Versuche jedoch, die Cyclisierung von

[\*] 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 Institute 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.