

- 1947; S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolome, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.* **1996**, 2482; K. V. Langenberg, S. R. Batten, K. J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5006.
- [12] Kristallstrukturdaten für $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 298 K: hellgrüne Prismen, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_{18}\text{Cr}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$, $M_r = 833.37$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$, $a = 24.505(7)$, $b = 11.323(4)$, $c = 14.810(4)$ Å, $\beta = 120.69(2)^\circ$, $V = 3533(1)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.566$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.90$ cm $^{-1}$. Datensammlung: Rigaku-AFC-5S-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). ω - 2θ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$, Scan-Geschwindigkeit $8.0^\circ \text{ min}^{-1}$ (in omega). Die Zellparameter wurden mit 25 Reflexen im 2θ -Bereich von $29.07^\circ \leq 2\theta \leq 29.94^\circ$ bestimmt. Während der Datensammlung sanken die Standardintensitäten um 5.5%. Die Intensitätsdaten wurden für die Lorentz-Polarisation, die die ψ -Scan-Absorption beeinflusst, korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Fourier-Techniken erweitert. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden einbezogen, aber nicht verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.033$ und $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.042$ ($w = 1 / o^2(F_o)$) für 3032 Reflexe ($I > 3.00o(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung (zu den Kristallstrukturuntersuchungen) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410501 angefordert werden.
- [13] Die magnetischen Messungen wurden zwischen 2 und 300 K mit einem Quantum-Design-MPMS-XL5R-SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Daten wurden um den Beitrag des Probenhalters und des Diamagnetismus, der aus der Pascal-Konstante abgeschätzt wurde, korrigiert.
- [14] E. Reguera, J. F. Bertrán, L Nuñez, *Polyhedron* **1994**, 13, 1619.

Erste durch Verknüpfung über Bor vermittelte radikalische Cyclisierungen und intramolekulare homolytische Substitutionen an Bor**

Robert A. Batey* und David V. Smil

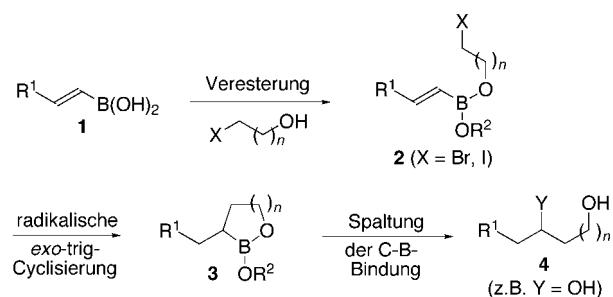
Durch Verknüpfung über Silicium vermittelte radikalische Cyclisierungen, wie sie zuerst von Nishiyama et al.^[1] sowie Stork et al.^[2] beschrieben wurden, sind nützliche Verfahren zum Aufbau von C-C-Bindungen. Sie wurden – meist zum Zwecke der Hydroxymethylierung von Allylalkoholen –

[*] Prof. R. A. Batey, D. V. Smil
Department of Chemistry, Lash Miller Laboratories
University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, ON, M5S 3H6 (Kanada)
Fax: (+1) 416-978-5059
E-mail: rbatey@alchemy.chem.utoronto.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) und der Provinz Ontario (Graduate Scholarship für D.V.S.) gefördert. Wir danken Dr. A. J. Lough für die Kristallstrukturbestimmungen, Dr. A. B. Young für die Massenspektren, Prof. G. A. Woolley für Computer-Rechenzeit und den Gutachtern für hilfreiche Anregungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

bereits in zahlreichen Synthesen angewendet^[1-3] und sind Gegenstand nahezu jeder zweiten Veröffentlichung zu durch Verknüpfung über Silicium vermittelten Reaktionen. Der Erfolg vorübergehender Verknüpfungen über Silicium in der Radikalchemie sowie unser aktuelles Bestreben, neue Reaktionen bororganischer Verbindungen zu entwickeln,^[4] veranlaßten uns, eine analoge Klammerfunktion des Bors in Betracht zu ziehen. Narasaka et al. verwendeten Phenylboronsäure, um bei Diels-Alder-Reaktionen Dien und Dienophil über eine O-B-O-Verknüpfung nahe beieinander zu halten,^[5] es kam jedoch nicht zur Übertragung dieser Strategie auf Radikalreaktionen. Carboni et al. gelangen sowohl intermolekulare Additionen freier Radikale an Alkenylborane als auch radikalische Cyclisierungen mit letzteren.^[6] Wir beschreiben nun die ersten durch Verknüpfung über Bor vermittelten radikalischen Cyclisierungen zur Synthese von 1,3-, 1,4- und 1,5-Diolen. Die allgemeine Strategie beinhaltet die Verknüpfung über die kovalente C-B-O-Brücke von Boronsäuren (Schema 1).^[7] Wir hielten es für möglich, daß



Schema 1. Allgemeine Strategie der durch Verknüpfung über Bor vermittelten radikalischen Cyclisierung der Alkenylboronsäureester **2**.

die einfache Synthese der als Vorstufe benötigten Boronsäuren **1** und Boronsäureester **2** sowie das vielseitige präparative Potential der C-B-Bindung^[8] in den cyclischen Produkten **3** den Anwendungsbereich von durch Substratverknüpfung vermittelten Radikalreaktionen deutlich erweitern würde.

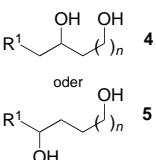
Die erforderlichen (*E*)-Alkenylboronsäuren **1** wurden in guter Ausbeute durch Hydroborierung der entsprechenden Alkine mit dem Dimethylsulfid-Komplex von Dibromboran^[9] ($\text{R}^1 = \text{Alkyl}$) oder Brenzcatechinboran^[10] ($\text{R}^1 = \text{Aryl}$) erhalten. Die Umsetzung von **1** mit 2-Bromethanol, 2-Iodethanol oder 3-Brompropanol in THF in Gegenwart von 4-Å-Molekularsieb (24 h bei Raumtemperatur) lieferte glatt die (*E*)-Alkenylboronsäureester **2**. Diese Vorstufen wurden mit Coreys katalytischem Tributylstannan-Verfahren^[11] Radikalreaktionsbedingungen unterworfen. 48ständiges Erhitzen von **2a-f** (Substrate mit *n*-Alkyl- oder Arylpubstituenten in der β -Alkenylposition) in THF auf 55 °C in Gegenwart des Radikalstarters 2,2'-Azobis(isobuttersäuremethylester) (DAB)^[12] lieferte die Boracyclen **3**, die nicht isoliert, sondern sofort mit Trimethylamin-N-oxid (TMANO)^[13] zu den 1,3- und 1,4-Diolen **4a-f** oxidiert wurden (Tabelle 1). Es entstanden also die Produkte der radikalischen 5- bzw. 6-*exo*-trig-Cyclisierung. Es wurden keine von einer 6- oder 7-*endo*-trig-Cyclisierung herrührenden Verbindungen isoliert oder im Rohprodukt beobachtet; dies spricht für eine *exo*:*endo*-

Tabelle 1. Intramolekulare Cyclisierung der Boronsäureester **2** zu den Diolen **4** und **5**.

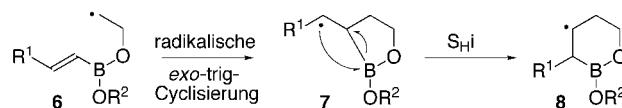
Substrat	R ¹	X	n	Produkt	Ausb. [%] ^[c]
2a	Pr	Br	1	4a	81
2b	Bu	Br	1	4b	77
2c	Ph	Br	1	4c	63
2d	p-Tolyl	Br	1	4d	65
2e	Pr	Br	2	4e	85
2f	Ph	Br	2	4f	75
2g	Pr	I	1	4a	73
2h	Ph	I	1	4c	68
2i	iPr	Br	1	5a	83
2j	tBu	Br	1	5b	67
2k	Chx	Br	1	5c	77

[a] Substrat **2** in THF (0.1M), Bu₃SnH (0.01 Äquiv.), NaBH₃CN (2.5 Äquiv.), DAB (0.4 Äquiv.), 55°C, 48 h. [b] Cyclisierungsprodukt in Benzol (0.05M), TMANO (5.0 Äquiv.), 80°C, 24 h; H₂O, 80°C, 24 h. [c] Ausbeuten an isolierten Produkten nach Säulenchromatographie.

Selektivität >95:5.^[14] Die ersten Versuche, diese Cyclisierungen in THF unter Rückfluß durchzuführen, gaben infolge der konkurrierenden direkten Reduktion der C-Br-Bindung von **2** niedrigere Ausbeuten (10–40% weniger als unter den optimierten Bedingungen). Es wurde gezeigt, daß mit steigender Temperatur die ionische Reduktion von **2** durch das Natriumcyanoborhydrid-Coreduktionsmittel ohne einen Radikalstarter als Konkurrenzreaktion zunehmende Bedeutung erlangt. Bei der optimalen Temperatur von 55°C, bei der der Radikalstarter aktiv wird, wird die Bildung von Produkten der direkten Reduktion wirksam eingeschränkt. Die Cyclisierungen können auch mit stöchiometrischen Mengen Tributylstannan in stark verdünnter Lösung durchgeführt werden, um das Ausmaß der direkten Reduktion zu minimieren, doch das katalytische Tributylstannan-Verfahren ist nicht nur wegen der höheren Ausbeute, sondern auch wegen der einfacheren Reinigung des Produkts praktikabler. Das Z-Isomer von **2b**^[15] ließ sich ebenfalls leicht cyclisieren und lieferte das Diol **4b** in 72% Ausbeute. Ähnliche Ergebnisse wurden mit den Iodiden **2g** und **2h** als Radikalvorstufen erzielt. Ein Versuch, mit weniger als zwei Äquivalenten Bromethanol pro Boronsäureeinheit auszukommen, wurde ebenfalls unternommen. Die Umsetzung der Diisopropylester^[16] von Alkenylboronsäuren mit einem Äquivalent Bromethanol und die anschließende radikalische Cyclisierung und Oxidation lieferten die 1,3-Diole jedoch in um 20–40% niedrigeren Ausbeuten. Die Bedeutung der Verknüpfung der Reaktanten bei diesem radikalischen Prozeß zeigte sich klar bei dem Versuch, 2-(Hex-1-enyl)-[1,3,2]dioxaborolan in Gegenwart von 2-Bromethanol (Molverhältnisse 1:20 und 10:1) sowie (E)-Hexenylboronsäure in Gegenwart von 1-Brom-2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)ethan zu einer cyclischen Verbindung umzusetzen. In beiden Fällen ist eine Verknüpfung der Reaktanten zu einem Boronsäureester ausgeschlossen, und es wurden keine Cyclisierungsprodukte erhalten.



Überraschenderweise wurden bei Verwendung der Substrate **2i–k**, die in der β-Alkenylposition einen sekundären oder tertiären Alkylrest tragen, die 1,4-Diole **5** statt der erwarteten 1,3-Diole **4** isoliert (Tabelle 1)!^[17] Diese Resultate sprechen dafür, daß sich nach der 5-*exo*-trig-Cyclisierung von **6** das radikalische boracyclische Zwischenprodukt **7** zunächst zum Radikal **8** umlagert, bevor es ein Wasserstoffatom des Tributylstannans abstrahiert (Schema 2). Die hohe Selektivi-



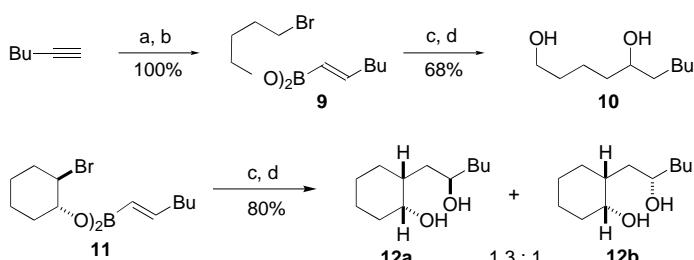
Schema 2. Tandem-Reaktion aus radikalischer Cyclisierung und intramolekularer homolytischer Substitution (S_{Hi}), die zu den 1,4-Diolen **5** führt (R¹ = iPr, tBu, Cyclohexyl).

tät zugunsten der Bildung von **4** oder **5**, die von den vorhandenen Substituenten abhängig ist, ist besonders bemerkenswert. Wenn die Ursache dieses Effekts auch ungeklärt ist, so ist doch anzunehmen, daß im Falle von **2i–k** der sterische Anspruch von R¹ die Geschwindigkeit der Abstraktion von H-Atomen durch die entsprechenden Radikale **7** senkt und eine intramolekulare homolytische Substitution (S_{Hi})^[18, 19] am Borzentrum erleichtert.^[20, 21] Die Umsetzung von **2k** nach der Standardmethode mit einer stöchiometrischen Menge Tributylstannan in höherer Konzentration (bei 55°C in Benzol) lieferte Gemische aus dem 1,4-Diol **5c** und dem Cyclohexyl-1,3-butandiol **4g**. Das Produktverhältnis **5c:4g** verringerte sich bei zunehmender Stannan-Konzentration stetig, entsprechend dem gegenüber der S_{Hi}-Umlagerung zunehmend begünstigten Abfangen der Radikale durch Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Stannan: von 7.9:1 (0.1M) über 4.8:1 (0.25M) und 3.3:1 (0.5M) auf 2.6:1 (0.75M). Die Umsetzung von **2j** in Gegenwart von Tributylzinndeuterid (0.1M) in stöchiometrischer Menge lieferte das 1,4-Diol **5b** mit einem D-Atom in der Position 3; dies bestätigt den Radikalcharakter der Umlagerung.

Intermolekulare S_{Hi}-Reaktionen von C-Radikalen an Borzentren in der Gasphase wurden bereits beobachtet,^[22] doch ist die hier beschriebene unseres Wissens die erste intramolekulare S_{Hi}-Reaktion an einem Borzentrum und die erste mit einem Boronsäureester. Ein alternativer Mechanismus für diese Umwandlung beinhaltet die β-Spaltung zu einem (RO)₂B⁺-Radikal. Wir halten eine solche – präzedenzlose – β-Spaltung jedoch für unwahrscheinlich, da das (RO)₂B⁺-Radikal formal fünf Elektronen in der Valenzschale des Boratoms aufweist. In dieselbe Richtung weisen die Energiebarrieren für die entartete S_{Hi}-Umlagerung und die β-Spaltung des (HO)₂BCH₂CH₂[·]-Radikals, die zu 11.7 bzw. 47.6 kcal mol⁻¹ berechnet wurden (MP2/6-31G*//UHF/6-31G*).^[23]

Die Ringöffnung von THF mit einem Alkenyldibromboran bietet einen einfachen Zugang zu den Boronsäure-4-brombutylestern **9**, der nicht über Boronsäuren als Zwischenprodukte verläuft (Schema 3).^[24] Die Umsetzung von **9** unter den Standard-Bedingungen lieferte in guter Ausbeute das 1,5-Diol **10**, dessen Bildung auf einer seltenen radikalischen 7-*exo*-trig-Cyclisierung beruht.^[25] Ein erster Versuch zur Aufklärung der

Diastereoselektivität einer durch Verknüpfung über Bor vermittelten Cyclisierung wurde mit dem Boronsäureester **11** unternommen, der analog zu **9** durch Ringöffnung von Cyclohexenoxid (2 Äquivalente) bei 0 °C mit (*E*)-Hexenyldibromboran hergestellt wurde. Die Umsetzung von **11** nach dem Standardverfahren lieferte jedoch ein nicht trennbares 1.3:1-Gemisch aus den diastereomeren 1,4-Diolen **12**,^[26] die aus einer Tandem-Reaktion aus Cyclisierung und S_Hi-Umlagerung hervorgehen (Schema 3).^[27]



Schema 3. Synthesen von **10** und **12**. a) HBBR₂·SMe₂, CH₂Cl₂, Raumtemperatur; b) THF, Raumtemperatur; c) Bu₃SnH (kat.), NaBH₃CN, DAB (kat.), THF, 55 °C; d) TMANO, 80 °C; H₂O, 80 °C.

Wir konnten die ersten durch Verknüpfung über Bor vermittelten Radikalreaktionen durchführen und zeigen, daß sie eine nützliche Alternative zu den weitverbreiteten radikalischen Verfahren mit Silicium als Verknüpfung sind. In einigen Fällen treten Umlagerungsprodukte auf, die auf eine anschließende intramolekulare S_Hi-Reaktion am Borzentrum zurückzuführen sind. Zur Zeit arbeiten wir an weiteren Untersuchungen und an Anwendungen der durch Verknüpfung über Bor vermittelten radikalischen Cyclisierungen und der S_Hi-Reaktionen an Borzentren.

Experimentelles

Radikalische Cyclisierung von **2a:** Zu einer 0.1M Lösung von 1.96 g (6.00 mmol) **2a** in THF wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff 942 mg (15.0 mmol) NaBH₃CN, 552 mg (2.40 mmol) DAB und 16 µL (0.06 mmol) Bu₃SnH gegeben. Das Gemisch wurde unter heftigem Rühren 48 h auf 55 °C erhitzt; hierbei entstand ein feiner Niederschlag. Nach anschließendem Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Dichlormethan aufgenommen, filtriert und wieder im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl wurde in 120 mL Benzol gelöst, und es wurden 3.33 g (30.0 mmol) TMANO zugesetzt. Die hellgelbe Lösung wurde kräftig gerührt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 20 mL Wasser zugesetzt, und das resultierende Zweiphasensystem wurde weitere 24 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlung der Mischung auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt, und die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan (5 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung des zurückbleibenden Öls an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat/Hexan, 1/4) gab 642 mg (4.86 mmol) **4a**^[28] als klares, farbloses Öl (Ausbeute: 81%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.70–3.56 (m, 3H), 3.06 (br.s, 2H), 1.72–1.57 (m, 3H), 1.50–1.28 (m, 5H), 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

eingegangen am 25. August 1998,

veränderte Fassung am 10. Februar 1999 [Z12336]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1798–1800

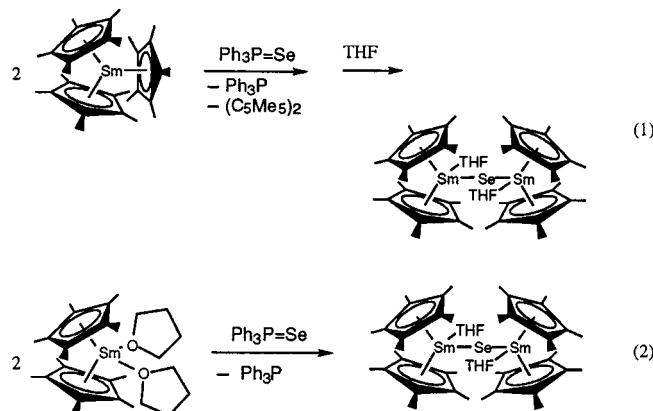
Stichwörter: Bor • Cyclisierungen • Radikalreaktionen • Umlagerungen

- [1] H. Nishiyama, T. Kitajima, M. Matsumoto, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2298–2300.
- [2] G. Stork, M. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 500–501.
- [3] Übersicht über durch Verknüpfung über Silicium vermittelte Reaktionen, darunter auch Radikalreaktionen: a) M. Bols, T. Skrydstrup, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1253–1277; b) L. Fensterbank, M. Malacria, S. McN. Sieburth, *Synthesis* **1997**, 813–854; verbrückende Alkenylsilylether als Radikal-Aczeptoren: c) W.-J. Koot, R. van Ginkel, M. Kranenburg, H. Hiemstra, S. Louwrier, M. J. Moolenaar, W. N. Spekamp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 401–404; d) D. Mazéas, T. Skrydstrup, O. Doumeix, J.-M. Beau, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1457–1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1383–1386.
- [4] a) R. A. Batey, B. Pedram, K. Yong, G. Bacquer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6847–6850; b) R. A. Batey, D. Lin, A. Wong, C. L. S. Hayhoe, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3699–3702.
- [5] a) K. Narasaki, S. Shimada, K. Osoda, N. Iwasawa, *Synthesis* **1991**, 1171–1172; b) K. C. Nicolaou, J.-J. Liu, Z. Yang, H. Ueno, E. J. Sorensen, C. F. Claiborne, R. K. Guy, C.-K. Hwang, M. Nakada, P. G. Nantermet, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 634–644.
- [6] N. Guennouni, F. Lhermitte, S. Cochard, B. Carboni, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6999–7018.
- [7] Zur Verwendung dieses Ansatzes bei Diels-Alder-Reaktionen: R. A. Batey, A. N. Thadani, A. J. Lough, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 450–451.
- [8] a) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic, London, **1988**; b) D. S. Matteson, *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*, Springer, Berlin, **1995**.
- [9] H. C. Brown, J. B. Campbell, Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 389–395.
- [10] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5249–5255.
- [11] E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2554–2555.
- [12] DAB weist ein ähnliches Halbwertszeit-Profil wie Azobisisobutyronitril (AIBN) auf ($t_{1/2} = 10$ h bei 66 °C; Angabe aus der Produktbeschreibung von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).
- [13] G. W. Kabalka, S. W. Slayden, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 273–280.
- [14] Beispielsweise konnte im Falle der Cyclisierung des Boronsäureesters **2b** das 6-endo-trig-Produkt 2-Butyl-1,4-butandiol weder isoliert noch im Rohprodukt nach der Oxidation ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Vergleichsprobe des 2-Butyl-1,4-butandols wurde durch Reduktion von 4-Butyldihydrofuran-2-on mit Lithium-aluminiumhydrid hergestellt: J. K. Crandall, A. C. Clark, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4236–4242.
- [15] (Z)-1-Hexenylboronsäure wurde aus (Z)-1-Iodhex-1-en hergestellt: H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1083–1090.
- [16] Die Diisopropylboronsäure wurde durch einwöchiges Erhitzen der entsprechenden Boronsäuren in Isopropanol/Toluol (1/1) unter Rückfluß hergestellt.
- [17] Bei anderen Substraten fand diese Umlagerung offensichtlich nicht statt (im Falle der Bildung von **4a–d** ließen sich ¹H- oder ¹³C-NMR-spektroskopisch keine 1,4-Diole nachweisen).
- [18] Übersicht über S_Hi-Reaktionen: C. H. Schiesser, L. M. Wild, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 13265–13314.
- [19] Intramolekulare S_Hi-Reaktionen an Siliciumzentren: a) K. J. Kulicke, C. Chatgilialoglu, B. Kopping, B. Giese, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 935–939; b) K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2348–2355; c) A. Studer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 507–510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 462–465.
- [20] Kürzlich wurden ähnliche S_Hi-Reaktionen an Siliciumzentren bei β-Silylradikalen vorgeschlagen: a) S. Shuto, M. Kanazaki, S. Ichikawa, A. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5676–5677; b) S. Shuto, M. Kanazaki, S. Ichikawa, N. Minakawa, A. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 746–754. Die S_Hi-Umlagerung des H₃SiCH₂CH₂·-Radikals wurde jedoch angesichts der hierfür berechneten Energiebarriere von 22.9 kcal mol⁻¹ (MP2/DZP) für unwahrscheinlich befunden: c) C. H. Schiesser, M. L. Styles, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2335–2340.
- [21] Die Verbindung **7** (R¹ = Me, R² = H) ist Rechnungen zufolge (UHF/3–21G*, MacSpartan Plus, Version 1.17) um etwa 8 kcal mol⁻¹ energiereicher als **8** (R¹ = Me, R² = H).
- [22] a) J. Grotewold, E. A. Lissi, J. C. Scaino, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1187–1191; b) J. Grotewold, E. A. Lissi, *Chem. Commun.* **1965**, 21–22.
- [23] Rechnung auf Silicon Graphics Octane mit dem Programm Spartan, Version 5.0.3 (Wavefunction Inc., Irvine, CA, 1997). Der für die S_Hi-Reaktion ermittelte Übergangszustand (B-C-C 65.5°; B-C 1.734, C-C 1.437 Å) weist eine einzige imaginäre Frequenz auf (688 cm⁻¹).

- Weitere Rechnungen für homolytische Substitutionen an Atomen von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe werden derzeit durchgeführt.
- [24] Alkenylboronsäuredi(4-brombutyl)ester wurden in quantitativer Ausbeute durch Hydroborierung eines Alkins mit dem Dibromboran-Dimethylsulfid-Komplex, Umsetzung des dabei entstandenen Di-bromalkenylborans mit THF im Überschuß bei Raumtemperatur und anschließendes 3 h Erhitzen unter Rückfluß in Dichlormethan hergestellt. Dieses Verfahren ist an eine analoge Ringöffnung mit Bortribromid angelehnt: S. U. Kulkarni, V. D. Patil, *Heterocycles* **1982**, *18*, 163–167.
- [25] Übersicht über radikalische Cyclisierungen: B. Giese, B. Kopping, T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856.
- [26] Das beobachtete Mengenverhältnis **12a**:**12b** sagt nichts über die Stereoselektivität des Cyclisierungsschrittes zu Beginn aus.
- [27] Die Zuordnung der Strukturen beider Diastereomere von **12** wurde durch Kristallstrukturanalyse der entsprechenden Bis(*p*-nitrobenzoësäureester) bestätigt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-102654 und CCDC-102655 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [28] D. F. Taber, P. B. Deker, L. J. Silverberg, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5990–5994.

kannt sind,^[4] konnte dies bislang in der Reduktionschemie der zweiwertigen Lanthanoiden noch nicht erreicht werden, weil nur wenige Lanthanoiden Molekülverbindungen mit zweiwertigen Metallatomen bilden und sich diese Metalle in ihrem Reduktionsverhalten deutlich voneinander unterscheiden. Daher kann eine Größenoptimierung in der umfangreichen Reduktionschemie des Sm^{II}^[5] nur durch Variation der Liganden, nicht jedoch durch Wahl eines anderen Ln^{II}-Zentrums geeigneterer Größe erfolgen. Eu^{II} und Yb^{II} sind viel schwächere Reduktionsmittel, und [TmI₂(dme)₃] (dme = 1,2-Dimethoxyethan) ist wesentlich schwieriger in der Handhabung.^[6] Deshalb ist die vom Sm^{II} bekannte umfangreiche Ein-Elektronen-Reduktionschemie der Lanthanoiden auf dieses Element beschränkt.

Wir haben kürzlich gezeigt,^[7] daß der sterisch anspruchsvolle Komplex des dreiwertigen Samarium [(C₅Me₅)₃Sm]^[8] ein ähnliches Verhalten bei der Ein-Elektronen-Reduktion zeigt wie der Sm^{II}-Komplex [(C₅Me₅)₂Sm].^[9] In Gleichung 1 und 2 sind als Beispiel die einander entsprechenden Reduk-



tionen von Se=PPh₃ zu PPh₃ und Se²⁻ durch die Sm^{III}^[7] bzw. die Sm^{II}-Verbindung^[10] gezeigt. Da (C₅Me₅)₂ als Nebenprodukt der Reduktion durch den Sm^{III}-Komplex auftritt, scheint einer der (C₅Me₅)⁻-Ringe von [(C₅Me₅)₃Sm] das Reduktionsmittel zu sein. Dies ist unter Berücksichtigung der extremen sterischen Überfrachtung in [(C₅Me₅)₃Sm] sinnvoll: Die (C₅Me₅)⁻-Ringe sind nicht nahe genug am Metallzentrum, um ausreichend stabilisiert zu werden, und können reduktiv sterisch weniger gehinderte Produkte bilden. Einfache (C₅Me₅)⁻-Salze wie KC₅Me₅ und C₅Me₅MgCl·THF weisen eine derartige Reduktionschemie wie die von Se=PPh₃ nicht auf.

Die Ein-Elektronen-Reduktion durch den sterisch überfrachteten Sm^{III}-Komplex legt nahe, daß solche Reduktionen mit jedem der Lanthanoide durchgeführt werden könnten, wenn entsprechende sterisch überfrachteten Komplexe synthetisiert werden können. Dies würde bedeuten, daß die Reduktionschemie des Sm^{II} auf andere Lanthanoiden ausge dehnt werden könnte, die andere physikalische Eigenschaften und potentiell geeignete Metallgrößen haben. Um dies zu beweisen, war es erforderlich, eine Reduktion mit einem Metall durchzuführen, welches keinen leicht zugänglichen zweiwertigen Zustand aufweist, weil im Falle des Samariumsystems [Gl. (1)] immer die Möglichkeit besteht, daß die Reaktion über ein nicht nachgewiesenes Sm^{II}-Intermediat verläuft. Glücklicherweise entdeckten wir kürzlich eine in

Der dreiwertige Neodymiumkomplex [(C₅Me₅)₃Nd] ist ein Ein-Elektronen-Donor!**

William J. Evans,* Gregory W. Nyce, Robert D. Clark, Robert J. Doedens und Joseph W. Ziller

Die Verbesserung der Selektivität in der chemischen Synthese ist aus ästhetischen, wirtschaftlichen und ökologischen Gründen ein bleibendes Ziel der chemischen Forschung. Bei chemischen Reaktionen mit Metallkomplexen kann die Selektivität oft durch Optimierung sterischer Faktoren sowie durch Verändern der Größe der Liganden verbessert werden. Die Lanthanoidenmetalle bieten eine zusätzliche Möglichkeit, sterische Einflüsse zu optimieren, indem die Größe des Metallatoms variiert werden kann. Dies beruht auf der begrenzten radialen Ausdehnung der 4f-Valenzorbitale,^[1] aufgrund derer sich die Metalle chemisch ähnlich verhalten, so daß man zwischen 15 Metallen^[2] bei Größenabstufungen von jeweils ca. 0.015 Å wählen kann.^[3]

Obwohl die Optimierung der Größe des Metallatoms in der Chemie der dreiwertigen Lanthanoide möglich ist, weil Ln^{III}-Molekülverbindungen von allen Metallen dieser Reihe be-

[*] Prof. W. J. Evans, G. W. Nyce, R. D. Clark, Prof. R. J. Doedens, Dr. J. W. Ziller
Department of Chemistry
University of California
Irvine, CA 92697 (USA)
Fax: (+1) 949-824-2210
E-mail: wevans@uci.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.