

H. J. Pracht, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1377, 1388, 1392, 1399; *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) 289.

[5] Das bisher unbekannte Reagens NaSiR<sub>3</sub> erhielten wir aus tBu<sub>3</sub>SiBr und Na-Draht in siedendem THF. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine farblose Substanz zurück, die nach <sup>1</sup>H-NMR-Befund zwei Moleküle THF pro Natriumatom enthält (vermutlicher Aufbau [Na(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Na(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>).

## Herstellung enantiomerenreiner chiraler Alkohole durch asymmetrische Alkylierung von Glykolaten\*\*

Von Günter Helmchen\* und Reiner Wierzchowski

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Propionate **1c** und **2c** der aus (+)-Campher leicht zugänglichen<sup>[1c]</sup> chiralen Reagentien **1a** und **2a** lassen sich über Lithiumenolate mit sehr hoher Diastereoselektivität alkylieren<sup>[1]</sup>. Wir fanden nun, daß dies auch für *O*-geschützte Glykolate wie **1b** und **2b** gilt<sup>[2]</sup>, wobei allerdings mechanistisch ein fundamentaler Unterschied zu den Propionaten besteht.

Propionate ergeben bei der Metallierung (–80°C) mit Lithiumcyclohexylisopropylamid (LICA) in Tetrahydrofuran (THF) hochselektiv (*Z*)-, in THF-Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) (4:1) bevorzugt (*E*)-Enolate<sup>[1c]</sup>, die zu Produkten mit inverser Konfiguration an C-2' alkyliert werden. Bei den *O*-Benzylglykolaten **1b** und **2b** erhielten wir unter beiden Bedingungen nahezu gleiche Produktverteilungen (Tabelle 1). Aus der Konfiguration (C-2')

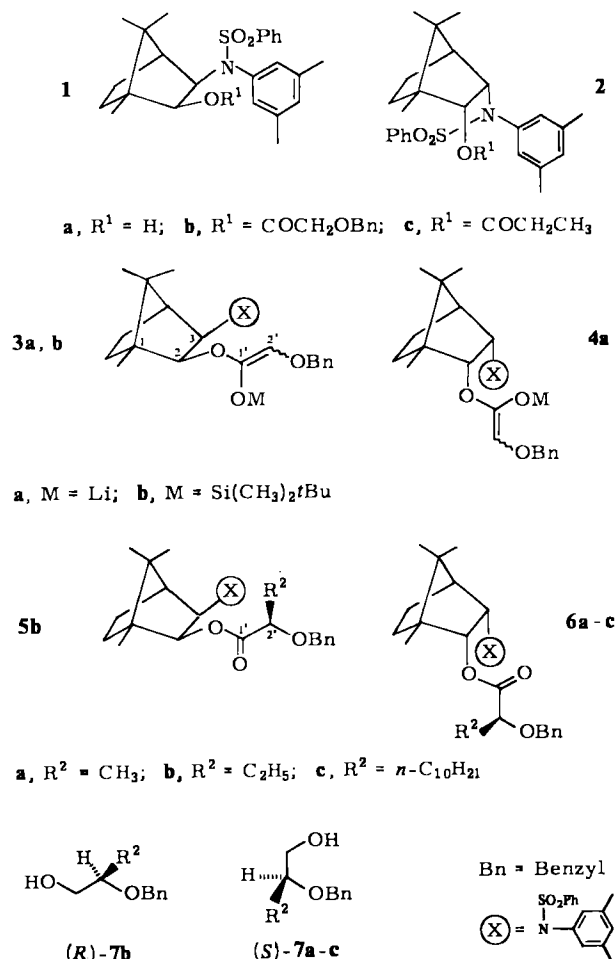
Tabelle 1. Umsetzung der Ester **1b** und **2b** über Lithiumenolate mit Alkylierungsmitteln R<sup>2</sup>–I zu den Estern **5** und **6** und Reduktion des jeweils überwiegenden Diastereomers mit LiAlH<sub>4</sub> (THF) zu den Alkoholen **7**. Metallierung: LICA (–80°C) in THF (A) oder THF-HMPT 4:1 (B); Alkylierung bei –63 bis –40°C (A) oder –63°C (B).

Edukt	R <sup>2</sup>	Solvens	Diastereoselektivität d <sub>s</sub> [%] [a]	Hauptprodukt	5/6 Ausb. [%] [b]	7 Ausb. [%] [c]	7 Konfigur.
<b>1b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	87.5	(2' <i>R</i> )- <b>5b</b>	80 (94)	—	—
<b>1b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B	92.5	(2' <i>R</i> )- <b>5b</b>	86	95 [d]	(–)( <i>R</i> )
<b>2b</b>	CH <sub>3</sub>	A	88	(2' <i>S</i> )- <b>6a</b>	—	—	—
<b>2b</b>	CH <sub>3</sub>	B	91	(2' <i>S</i> )- <b>6a</b>	97	95	(+)( <i>S</i> ) [e]
<b>2b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	A	88	(2' <i>S</i> )- <b>6b</b>	75 (88)	—	—
<b>2b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	B	94.5	(2' <i>S</i> )- <b>6b</b>	86 (87)	95 [f]	(+)( <i>S</i> )
<b>2b</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	A	91	(2' <i>S</i> )- <b>6c</b>	82 (95)	—	—
<b>2b</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	B	93	(2' <i>S</i> )- <b>6c</b>	82 (98)	96 [g]	(+)( <i>S</i> )

[a] Definition siehe [2b]. [b] Gesamtausbeute an chromatographisch (MPLC) rein isolierten Estern **5** oder **6**; Werte in Klammern: Ausbeute korrigiert, da Edukt teilweise rückgewonnen. [c] Ausbeute bezogen auf diastereomerenreines **5** oder **6**. [d] [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> –21.4 (c=5.5, Benzol), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –24.2 (c=2.6, Benzol); vgl. M. Asami, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1983, 93: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –16.55 (c=5.07, Benzol) für (R)-**7b**. [e] 3,5-Dinitrobenzoat: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +35.7 (c=2.44, Benzol); vgl. K. Mislow, R. E. O'Brien, H. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1940: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +35 (c=2.0, Benzol) für das 3,5-Dinitrobenzoat von (+)(*S*)-**7a**. [f] [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +24.2 (c=2.4, Benzol). [g] [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +17.5 (c=1.0, Chloroform); vgl. C. Fuganti, P. Grasselli, S. Servi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1285: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +17.1 bzw. –17.5 (c=1.1, Chloroform) für (+)(*S*)- bzw. (–)(*R*)-**7c** (Konzentration: persönliche Mitteilung S. Servi).

der jeweils überwiegenden Produkte, (2'*R*)-**5b** bzw. (2'*S*)-**6a-c** folgt, daß die Enolate **3a** bzw. **4a** in der (*E*)-Konfiguration vorliegen, wenn man Vorderseitenangriff des Elektrophils R<sup>2</sup>–I sowie eine Enolatkonformation [Gruppie-

rung H–(C-2)–O–(C-1')–O] entsprechend den Formelbildern annimmt (vgl. <sup>[1b,c]</sup>). Die bevorzugte Bildung des gleichen Enolats<sup>[3]</sup> unter beiden Bedingungen wurde bei **1b** durch Umsetzung des Enolats **3a** mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (–63 bis 0°C) zum Ketenacetal **3b** belegt, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch<sup>[4]</sup> zu ca. 90% einheitlich ist.



Die Hauptprodukte (2'*R*)-**5b** und (2'*S*)-**6a-c** lassen sich präparativ durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) leicht von den jeweiligen C-2'-Epimeren trennen und sind kristallin; ihre Reduktion (LiAlH<sub>4</sub>/THF) ergibt die Alkohole **7**, die vermutlich enantiomerenrein sind, da Ester mit LiAlH<sub>4</sub> erfahrungsgemäß racemisierungsfrei reduziert werden und die optischen Drehungen bei **7a** und **7c** mit zuverlässigen Referenzwerten übereinstimmen.

Die partiell geschützten 1,2-Diole **7** sind vielseitig verwertbare Bausteine für Naturstoffsynthesen. Ferner sei angemerkt, daß bei der Glykolat-Alkylierung relativ zur Aldol-Addition das hydroxylierte C-Atom umgepolt ist; das Glykolat ist also ein d<sup>1</sup>-Ethanol-Syntheseäquivalent<sup>[5]</sup>, das für Synthesen unter „acyclischer Kontrolle der Stereochemie“ interessante Möglichkeiten eröffnet.

Eingegangen am 10. August 1983 [Z 511]

[\*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. R. Wierzchowski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. Ein Teil der Resultate wurde in Vorträgen (G. H.) behandelt (Bürgenstock-Konferenz, 27. 4. 1982; Sheffield-Stereochemistry-Konferenz, 16. 12. 1982).

[1] a) E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1137; b) R. Schmieder, G. Grotmeier, G. Helmchen, A. Selim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 207; c) G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Tauber, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3213.

[2] a) Umsetzungen von achiralen Glykolat-Enolaten mit Elektrophilen sind mehrfach beschrieben worden, siehe z. B. G. Stork, A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4074; b) asymmetrische Synthesen mit Lithiumenolaten von cyclischen Ester-acetalen α-substituierter „Glykolsäuren“ (Milchsäure, Mandelsäure), die sich aber nur zum Aufbau spezieller ter-

tiärer optisch aktiver Alkohole eignen, siehe: D. Seebach, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2704; G. Fräter, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4221.

[3] Aufgrund der Ireland-Claisen-Umlagerung wurde für Lithiumenolate von *O*-Benzylmilch- und -mandelsäureester ebenfalls die (*E*)-Konfiguration postuliert; P. A. Bartlett, D. J. Tonzella, J. F. Barstow, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3941. Laufende Untersuchungen in unserem Laboratorium (F. Wirsing, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1983) zeigen, daß bei der Metallierung in THF die (*E*)-Konfiguration nicht allgemein, sondern nur für bestimmte *O*-Schutzgruppen bevorzugt ist.

[4] Charakteristische Signale: ( $\delta$ -Werte, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 5°C): 0.18 [s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.96 [s, 9 H, *t*Bu], 4.68/4.72 (AB,  $J = 11.7$  Hz, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.87 [s, 1 H, 2'-H]. Die Signale des in geringerem Anteil vorliegenden Silylketenacetals konnten noch nicht sicher zugeordnet werden.

[5] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.

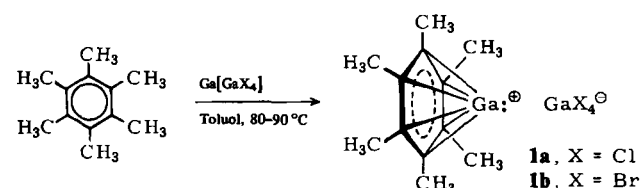
## Herstellung und Struktur von ( $\eta^6$ -Hexamethylbenzol)gallium(I)-tetrabromogallat(III): $\pi$ -Komplex und *nido*-Cluster

Von Hubert Schmidbaur\*, Ulf Thewalt und Theodore Zafiropoulos

Schon der Entdecker des Elements Gallium<sup>[1]</sup> berichtete vor über hundert Jahren von der erstaunlichen Beobachtung, daß die von ihm noch als Gallium(II)-halogenide bezeichneten Präparate mit der Summenformel  $\text{GaX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in beträchtlichem Maße in wasserfreiem Benzol löslich sind und sich daraus mit „Kristallbenzol“ fällen lassen<sup>[2]</sup>. Während einerseits die Dihalogenide im kristallinen und geschmolzenen Zustand mit verschiedenen Methoden inzwischen als  $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4$  charakterisiert werden konnten<sup>[3]</sup>, andererseits aber ihre Dioxan-Komplexe zu Verbindungen  $\text{X}_2\text{Ga}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$  mit Metall-Metall-Bindung umgedeutet werden mußten<sup>[4]</sup>, blieb die Natur der Wechselwirkung von „ $\text{GaCl}_2$ “ und „ $\text{GaBr}_2$ “ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ungeklärt. Zwar wurde mehrfach vermutet, es könnte sich um „ $\pi$ -Komplexe“ handeln<sup>[2]</sup>, doch sind experimentelle Beweise dafür ausgeblieben. Gleiches gilt für die Benzol-Addukte von  $\text{Ti}[\text{AlCl}_4]_3$ <sup>[5]</sup>.

Nach der Aufklärung der benzolreichsten Phase im System  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]/\text{Benzol}$  als Vierkernkomplex mit zwei Bis( $\eta^6$ -benzol)gallium(I)-Einheiten<sup>[6]</sup> berichten wir nun über den ersten Monoaren-Komplex von Gallium(I).

Suspensionen von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  oder  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  in wasserfreiem Toluol werden nach Zugabe von Hexamethylbenzol im Überschuß und Erwärmen auf 80–90°C rasch klar, und beim Abkühlen der farblosen Reaktionslösungen scheiden sich Kristalle der Bruttozusammensetzung  $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot \text{C}_6\text{Me}_6$  ab (**1a**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , Fp = 168°C; **1b**,  $\text{X} = \text{Br}$ , Fp = 146°C).



Hinweise auf anders zusammengesetzte Produkte wurden nicht gefunden, was insofern bedeutungsvoll ist, als sowohl Benzol wie auch 1,3,5-Trimethylbenzol primär Produkte mit  $(\text{Aren})_2\text{Ga}^+$ -Struktureinheiten bilden<sup>[6,7]</sup>. Wich-

tig ist weiter, daß das Hexamethylbenzol dem im Medium angebotenen Toluol als Ligand offensichtlich vorgezogen wird. Lösungen von **1a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale des Hexamethylbenzolliganden:  $\delta(\text{CH}_3) = 7.90$ ,  $\delta(\text{CH}_3) = 17.15$ ,  $\delta(\text{C}) = 136.51$  (rel. TMS).

Aus der Röntgen-Strukturanalyse von **1b**<sup>[8]</sup> geht hervor, daß ein polykoordiniertes Netzwerk vorliegt (Abb. 1), prinzipiell zusammengesetzt aus Kationen  $\text{Me}_6\text{C}_6\text{Ga}^+$  und Anionen  $\text{GaBr}_4^-$ .

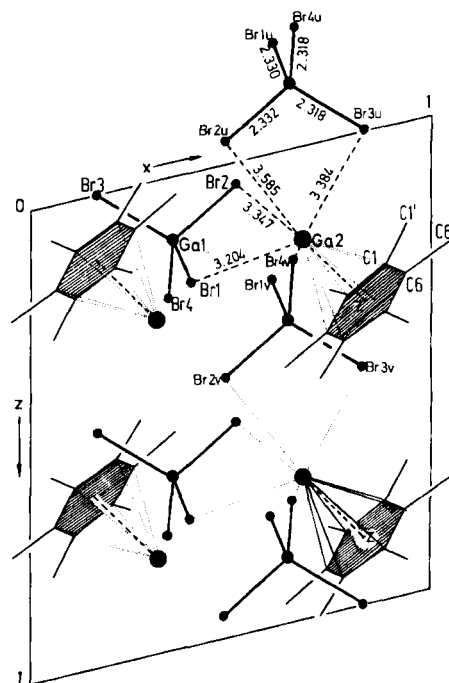


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  **1b** entlang der kristallographischen *y*-Achse. Zur besseren Übersicht sind nur für zwei der  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Atome (große Kreise, Ga2) die Kontakte zu ihren Nachbarn eingezeichnet. Ergänzende Parameter:  $\text{Ga2}-\text{Br4v}$  3.347,  $\text{Ga2}-\text{C1}$  2.871,  $\text{Ga2}-\text{C2}$  2.915,  $\text{Ga2}-\text{C3}$  2.897,  $\text{Ga2}-\text{C4}$  2.869,  $\text{Ga2}-\text{C5}$  2.896,  $\text{Ga2}-\text{C6}$  2.877. Mittlere Fehler der Ga-Br- und Ga-C-Abstände 0.002 bzw. 0.009 Å. Mit *u* und *v* sind die Transformationen  $1-x, -y, -z$  bzw.  $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$  gekennzeichnet.

Während das  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Zentrum (Ga1) eine nur wenig verzerrte Tetraederumgebung von vier Bromatomen aufweist (Br1 bis Br4; vgl. Abb. 1), ist das  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Zentrum (Ga2) hauptsächlich am Kohlenwasserstoff fixiert, und zwar 2.522 Å senkrecht über der Mitte des sechsgliedrigen Ringes. Der Mittelwert der  $\text{Ga2}-\text{C}$ -Abstände beträgt 2.888(18) Å. Die restliche Koordinationssphäre von Ga2 besteht aus fünf Bromatomen, die von drei unterschiedlichen  $\text{GaBr}_4$ -Tetraedern stammen (Abb. 1). Zwei der „Ligandtetraeder“ wirken chelatbildend, eines ist nur einzähnig gebunden. Die zugehörigen  $\text{Ga2}-\text{Br}$ -Abstände variieren im Bereich 3.204 bis 3.585 Å. Die Gesamtkoordination von Ga2 läßt sich als verzerrt oktaedrisch interpretieren, wenn dem Aren (formal seinem Zentrum Z) ein Oktaederplatz zugeordnet wird (Abb. 2). Die Verzerrung besteht vor allem darin, daß Ga2 beträchtlich zum Aren hin verschoben ist.

Das komplexierte Hexamethylbenzol zeigt systematische Abweichungen von der Planarität: C1 und C4 treten in Richtung Ga2 aus der „Ringebene“ heraus, C2, C3 und C5 sind in Gegenrichtung verschoben. Die Positionen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen bringen dieses Muster besonders deutlich zum Ausdruck<sup>[9]</sup>.

Zur theoretischen Beschreibung der Bindung des Arens an  $\text{Ga}^{\text{I}}$  bieten sich das Modell der  $\pi$ -Komplexbildung und

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Prof. Dr. U. Thewalt [+], Dr. T. Zafiropoulos [++]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Gastprofessor von der Universität Ulm.

[++] Humboldt-Stipendiat, Universität Patras (Griechenland).