

[5] Das bisher unbekannte Reagens  $\text{NaSiBu}_3$  erhielten wir aus  $\text{tBu}_2\text{SiBr}$  und Na-Draht in siedendem THF. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine farblose Substanz zurück, die nach  $^1\text{H-NMR}$ -Befund zwei Moleküle THF pro Natriumatom enthält (vermutlicher Aufbau  $[\text{Na}(\text{THF})_4]^\ominus[\text{Na}(\text{Si}(\text{Bu}_3)_2)]^\oplus$ ).

## 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 ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) 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  $R^2$ -I zu den Estern **5** und **6** und Reduktion des jeweils überwiegenden Diastereomers mit  $LiAlH_4$  (THF) zu den Alkoholen **7**. Metallierung: LiCA ( $-80^\circ C$ ) in THF (A) oder THF-HMPt 4:1 (B); Alkylierung bei  $-63$  bis  $-40^\circ C$  (A) oder  $-63^\circ C$  (B).

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

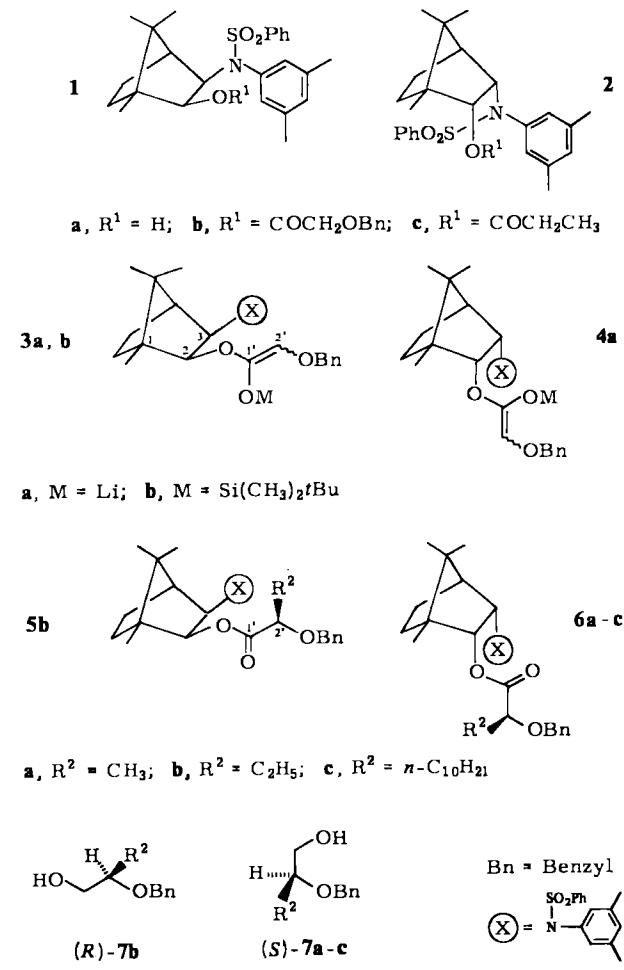
[a] Definition siehe [2b]. [b] Gesamtausbeute an chromatographisch (MPLC) rein isolierten Estern 5 oder 6; Werte in Klammern: Ausbeute korrigiert, da Edukt teilweise rückgewonnen. [c] Ausbeute bezogen auf diastereomerenreines 5 oder 6. [d]  $[\alpha]_D^{25} = -21.4$  ( $c = 5.5$ , Benzol),  $[\alpha]_D^{22} = -24.2$  ( $c = 2.6$ , Benzol); vgl. M. Asami, M. Kusai, *Chem. Lett.* 1983, 93:  $[\alpha]_D^{25} = -16.55$  ( $c = 5.07$ , Benzol) für ( $R$ )-7b. [e] 3,5-Dinitrobenzoat:  $[\alpha]_D^{25} = +35.7$  ( $c = 2.44$ , Benzol); vgl. K. Mislow, R. E. O'Brien, H. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1940:  $[\alpha]_D^{25} = +35$  ( $c = 2.0$ , Benzol) für das 3,5-Dinitrobenzoat von  $(+)(S)$ -7a. [f]  $[\alpha]_D^{25} = +24.2$  ( $c = 2.4$ , Benzol). [g]  $[\alpha]_D^{25} = +17.5$  ( $c = 1.0$ , Chloroform); vgl. C. Fuganti, P. Grasselli, S. Servi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1285:  $[\alpha]_D^{25} = +17.1$  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  $R^2-I$  sowie eine Enolatkonformation [Gruppie-

[\*] 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).

nung  $H-(C-2)-O-(C-1')-O]$  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  $0^{\circ}C$ ) zum Ketenacetal 3b belegt, das  $^1H$ -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 ( $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ ) ergibt die Alkohole **7**, die vermutlich enantiomerenrein sind, da Ester mit  $\text{LiAlH}_4$  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  $d^1$ -Ethanol-Syntheseäquivalent<sup>[5]</sup>, das für Synthesen unter „acyclischer Kontrolle der Stereochemie“ interessante Möglichkeiten eröffnet.

Eingegangen am 10. August 1983 [Z 511]

[1] a) E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1137; b) R. Schmieder, G. Grotemeier, 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. Taufer, *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  $\alpha$ -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*-Benzylmethyl- und -mandelsäureester ebenfalls die (*E*)-Konfiguration postuliert; P. A. Bartlett, D. J. Tanzella, 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.

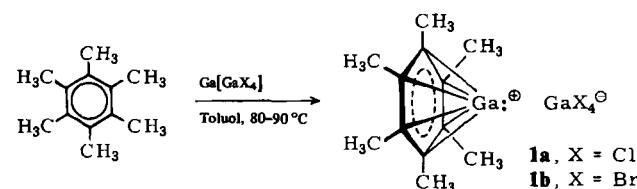
## Herstellung und Struktur von ( $\eta^6$ -Hexamethylbenzol)gallium(I)-tetrabromogallat(III): $\pi$ -Komplex und *nido*-Cluster

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  $\text{X}_2\text{Ga}-\text{GaX}_2\cdot(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$  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  $\text{Ti}[\text{AlCl}_4]$ <sup>[5]</sup>.

Nach der Aufklärung der benzolreichsten Phase im System  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ /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**,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Fp}=168^{\circ}\text{C}$ ; **1b**,  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{Fp}=146^{\circ}\text{C}$ ).



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

gig 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  $\text{Me}_6\text{C}_6\text{Ga}^{\oplus}$  und Anionen  $\text{GaBr}_4^{\ominus}$ .

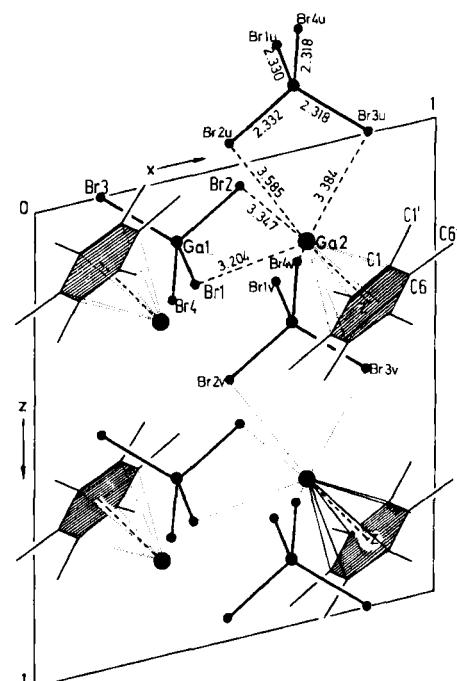


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4\cdot\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  **1b** entlang der kristallographischen  $y$ -Achse. Zur besseren Übersicht sind nur für zwei der  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Atome (große Kreise,  $\text{Ga}2$ ) die Kontakte zu ihren Nachbarn eingezeichnet. Ergänzende Parameter:  $\text{Ga}2-\text{Br}4\text{v}$  3.347,  $\text{Ga}2-\text{C}1$  2.871,  $\text{Ga}2-\text{C}2$  2.915,  $\text{Ga}2-\text{C}3$  2.897,  $\text{Ga}2-\text{C}4$  2.869,  $\text{Ga}2-\text{C}5$  2.896,  $\text{Ga}2-\text{C}6$  2.877. Mittlere Fehler der  $\text{Ga}-\text{Br}$ - und  $\text{Ga}-\text{C}$ -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 ( $\text{Ga}1$ ) eine nur wenig verzerrte Tetraederumgebung von vier Bromatomen aufweist ( $\text{Br}1$  bis  $\text{Br}4$ ; vgl. Abb. 1), ist das  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Zentrum ( $\text{Ga}2$ ) hauptsächlich am Kohlenwasserstoff fixiert, und zwar 2.522 Å senkrecht über der Mitte des sechsgliedrigen Rings. Der Mittelwert der  $\text{Ga}2-\text{C}$ -Abstände beträgt 2.888(18) Å. Die restliche Koordinationsphäre von  $\text{Ga}2$  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  $\text{Ga}2-\text{Br}$ -Abstände variieren im Bereich 3.204 bis 3.585 Å. Die Gesamtkoordination von  $\text{Ga}2$  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  $\text{Ga}2$  beträchtlich zum Aren hin verschoben ist.

Das komplexierte Hexamethylbenzol zeigt systematische Abweichungen von der Planarität:  $\text{C}1$  und  $\text{C}4$  treten in Richtung  $\text{Ga}2$  aus der „Ringebene“ heraus,  $\text{C}2$ ,  $\text{C}3$  und  $\text{C}5$  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).