

ebenfalls auf einen verbrückenden Ethinliganden schließen (vgl. Werte von 5). Der $\mu\text{-C}_4\text{H}_4$ -Ligand liefert mit $\delta_{\text{H}} = 5.09$, 4.85 und $\delta_{\text{C}} = 115.6$ ($^1\text{J}(\text{CH}) = 151$ Hz, $\text{NiCH}=\text{CH}-$), 110.8 ($^1\text{J}(\text{CH}) = 143$ Hz, $\text{Ni}-\text{CH}=\text{}$) die für ein Metallalkenyl erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die im ^{31}P -NMR-Spektrum für die beiden $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ -Liganden jeweils erhaltenen Singulets zeigen, daß die P-Atome des einen Liganden mit denen des Nachbarliganden nicht koppeln.

Eingegangen am 4. September,
ergänzte Fassung am 8. Oktober 1987 [Z 2422]

- [1] P. W. Jolly in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 653f.
- [2] Beispiele: a) Ti: H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) 61; b) Mo: M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4389; c) W: M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, J. Leonelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 589; M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6806; d) Fe: G. Dettlaf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 213; e) Co: H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *ibid.* 272 (1984) 251.
- [3] H. Hoberg, W. Richter, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 355.
- [4] a) K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 199; b) K. R. Pörschke, R. Mynott, *ibid.* 42 (1987) 421; c) K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 323; d) K. R. Pörschke, *XIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, 8.-13. September 1985, Abstracts Nr. 207.
- [5] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [6] 3: 200-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 7.10$, 6.34 (m, 4H, C_2H_2), 2.72 (8H, C_2H_4), 2.25 (m, 4H, PCH), 1.93 (4H, PCH_2), 1.08 (m, 24H, PCH_3); 32.4-MHz- ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 51.6$.
- [7] 4: 200-MHz- ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 6.08$ (1H, C_2H_2), 4.86 (t, $\text{J}(\text{PH}) = 17.2$ Hz, 1H, C_2H_2), 2.49, 2.27 (m, 8H, C_2H_4), 2.25 (m, 4H, PCH), 2.1 (m, 4H, PCH_2), 1.1 (m, 24H, PCH_3); 32.4-MHz- ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 34.7$.
- [8] K. R. Pörschke, W. Bonrath, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [9] 7: IR-Spektrum (KBr, -30°C): $\nu = 3010$ cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$ oder $=\text{C}-\text{H}$), $\nu = 1315$ cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), $\gamma = 756$ cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 400 MHz, relativ zu TMS, -30°C): $\delta = 5.96$ (m, 2H, C_2H_2), 5.09 (m, 2H, $\text{Ni}-\text{CH}=\text{}$), 4.85 (m, 2H, $=\text{CH}-$), 2.20, 2.16 (m, 4H, PCH), 1.94, 1.91 (m, 4H, PCH), 1.5-0.9 (8 Multipletts, 48H, PCH_3); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 75.5 MHz, relativ zu TMS, -30°C): $\delta = 115.6$ (m, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 151$ Hz, $=\text{CH}-$), 110.8 (m, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 143$ Hz, $\text{Ni}-\text{CH}=\text{}$), 98.8 (m, $^1\text{J}(\text{CH}) = 190$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}$); ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 32.4 MHz, relativ zu 85proz. wäßriger H_3PO_4 , -30°C): $\delta = 83.6$, 71.4, Intensitätsverhältnis 1:1.

Regioselektive Protonierung von Allylanionen**

Von Siegfried Hünig*, Norman Klaunzer und
Rüger Schlund

Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Wegen der großen präparativen Bedeutung sind zahlreiche Studien über die α/γ -Selektivität der Reaktion substituierter Allylanionen mit Elektrophilen wie Alkylierungsmitteln und Carbonylverbindungen durchgeführt worden^[1]. Systematische Untersuchungen zur Regioselektivität der Protonierung existieren lediglich im Hinblick auf Substituenteneffekte am Allylanion^[2], Solvenseffekte^[3], den Einsatz verschiedener Basen^[3] sowie für einige Allylmetallverbindungen^[4]. Der Einfluß der Protonenquelle XH

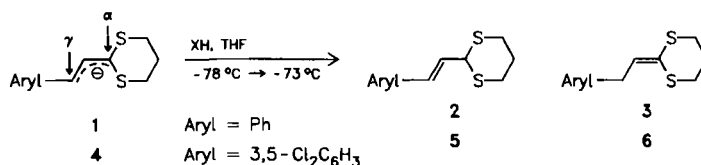
wurde dagegen gar nicht oder nur in sehr engen Grenzen studiert^[2,4,13]. Ziel unserer Untersuchung war es daher, die Regioselektivität der Protonierung eines substituierten Allylanions in Abhängigkeit von der Protonenquelle zu bestimmen.

Als Modelle wählten wir die Anionen 1 und 4, deren Protonierung zu den Isomerenpaaren 2/3 bzw. 5/6 führt. Die Wahl der Modelle hatte folgende Gründe:

1. Die als Edukte eingesetzten Dithiane 2^[5] und 5 sind glatt durch $n\text{BuLi}$ deprotonierbar. Damit kann LDA als Base vermieden werden, dessen konjugierte Säure Diisopropylamin nach Zusatz einer Protonenquelle – wie an anderen Beispielen gezeigt^[6] – in den Protonierungsvorgang eingreifen kann.

2. Die Anionen 1 und 4 sind so stark basisch^[7], daß sie auch noch von sehr schwachen Säuren quantitativ protoniert werden.

3. Da Wasser das Anion 1 ausschließlich in α -Stellung protoniert^[5], wurde das halogensubstituierte 4 mit einbezogen, bei dem auch mit wasserähnlichen Protonenquellen XH signifikante Unterschiede im α/γ -Protonierungsverhältnis zu erwarten waren.



In Tabelle 1 sind unsere Ergebnisse zusammengefaßt^[8]. Sie lassen bereits erkennen, daß sich die Regioselektivität des elektrophilen Angriffs auf Allylanionen durch die Wahl der Protonensäure prinzipiell im gleichen Maße steuern läßt wie durch die des Alkylierungsmittels^[5]. Eine nachträgliche Äquilibration unter den Versuchsbedingungen konnte ausgeschlossen werden. Als Gleichgewichtslagen wurden für 2 : 3 = 35 : 65 und für 5 : 6 = 20 : 80 ermittelt (siedendes Methanol/KOH).

Tabelle 1. Produktverhältnisse bei der Protonierung der Anionen 1 und 4, als 0.1 M Lösung in THF mit $n\text{BuLi}$ erzeugt, mit XH bei -78°C zu den Isomerenpaaren 2 und 3 [9] bzw. 5 und 6 [10].

Nummer	XH	2 : 3	5 : 6
1	D_2O	> 99 : 1	95 : 5
2	H_2O	> 99 : 1	87 : 13
3	CD_3OD	> 99 : 1	95 : 5
4	CH_3OH	> 99 : 1	77 : 23
5	$t\text{BuOH}$	> 99 : 1	
6	2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	> 99 : 1	
7	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	95 : 5	84 : 16 [a]
8	PhSH	92 : 8	90 : 10
9	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$	92 : 8	79 : 21
10	$i\text{Pr}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	88 : 12	44 : 56
11	$\text{Et}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	74 : 26	31 : 69
12	$\text{Me}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	66 : 34	
13	$\text{Me}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	66 : 34	10 : 90
14	$\text{Me}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	> 99 : 1 [b]	

[a] $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ statt $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. [b] + 4 Äquiv. HMPA.

Zunächst bestätigt die ausschließliche α -Protonierung von 1 durch H_2O zu 2 den Literaturbefund^[5]. Die α -Protonierung von 1 ist so stark bevorzugt, daß mit allen OH- und OD-Säuren kein Unterschied zu registrieren ist (Nr. 1-6 in Tabelle 1). Bei 4 dagegen, in dem durch die Chlor-

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. N. Klaunzer, Dipl.-Chem. R. Schlund
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde im Schwerpunktprogramm „Nichtkovalente Wechselwirkungen“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

substituenten die Elektronendichte in der α -Stellung im Vergleich zu der in **1** herabgesetzt ist^[11], findet man Unterschiede: Jetzt machen sich sowohl Deuteriumeffekte (Nr. 1 und 2 sowie 3 und 4) als auch geringe Strukturunterschiede (Nr. 2 und 4) deutlich bemerkbar. Daher überrascht es, daß die stärkeren, aber recht verschiedenen Säuren $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und PhSH nahezu gleich zwischen α - und γ -Protonierung differenzieren (Nr. 7 und 8).

Sehr bemerkenswert sind die mit Malonestern erzielten Effekte. Der Anteil an γ -Protonierungsprodukt, der mit Malonester nur gering ist (Nr. 9), steigt bei den Monoalkylmalonestern (mit abnehmender Größe der Alkylgruppe!) auf erstaunlich hohe Werte (Nr. 10–12), während zwischen Methyl- und Ethylestern kein Unterschied besteht (Nr. 12 und 13).

Im Falle von **4** läßt sich die Regioselektivität der α/γ -Protonierung bis zu zwei Extremfällen treiben: Von 90:10 (Thiophenol, Nr. 8) bis zu 10:90 (Methylmalonester, Nr. 13). Das entspricht einer Energiedifferenz der Übergangszustände von 7.9 kJ mol^{-1} . Für **1** sind immerhin noch mindestens 6.4 kJ mol^{-1} zu verzeichnen ($> 99:1$ bis 66:34).

Es ist also prinzipiell möglich, allein durch Variation der Protonenquelle die Regioselektivität der α/γ -Protonierung eines Allylanions in bisher unbekanntem Maße zu steuern.

Da für die kinetisch kontrollierte Protonierung ambider Anionen noch keine konkreten Vorstellungen über die Struktur des Übergangszustands bestehen, sind detaillierte Deutungen unserer Ergebnisse verfrüht. Für die γ -Protonierung spielt das Gegenion (Li^+) eine wichtige Rolle, denn ein Zusatz von HMPA verhindert diese Protonierung vollständig (Nr. 14). Damit wird zugleich die Komplexierung der Protonenquellen (z. B. Malonesterderivate) durch die Ionenpaare **Li-1** und **Li-4** wahrscheinlich.

Ob die um den Faktor 10^5 bis 10^{12} geringere Geschwindigkeit der Protonenübertragung aus CH -Säuren verglichen mit der aus OH -Säuren^[12] ebenfalls eine Ursache für die erhöhte γ -Protonierungsgeschwindigkeit ist, bleibt noch zu prüfen.

Eingegangen am 29. Juli 1987 [Z 2380]

[1] Übersichten: J. F. Biellmann, J.-B. Ducep, *Org. React. (NY)* 27 (1982) 1; H. Ahlbrecht, *Chimia* 31 (1977) 391; vgl. auch S. Hünig, H. Reichelt, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1772.

[2] R. J. Bushby, G. J. Ferber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 1695.

[3] Y. Ikeda, J. Ukai, N. Ikeda, H. Yamamoto, *Tetrahedron* 43 (1987) 743.

[4] Übersicht: G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* 69 (1974) 1.

[5] W. S. Murphy, S. Wattanasin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1980, 2678.

[6] Nachweis durch unvollständige Deuterierung von Carbanionen; vgl. T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373; U. Gerlach, S. Hünig, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 12.

[7] pK von 2-*p*-Biphenyl-1,3-dithian = 28 in Cyclohexylamin, 25°C : A. Streitwieser, Jr., S. P. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 190.

[8] K. T. Nguyen und N. H. Andersen haben **1** (mit einem anderen Gegenion) ebenfalls mit D_2O , H_2O , AcOH und wäßriger HCl zu **2** und **3** protoniert. Da bisher nur ein Vortragskurzreferat vorliegt (ACS-Meeting 1983), können die Ergebnisse noch nicht diskutiert werden.

[9] Reproduzierbarkeit $\pm 1\%$, Gesamtausbeute 94–100%. Bei -40°C werden zu 1.0 mmol **2** in THF 1.2 Äquivalente einer $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan getropft. Nach 30 min wird auf -78°C abgekühlt, und zur roten Lösung von **Li-1** werden 3–10 Äquivalente XH in 1 mL THF getropft. Aus dem farblosen Reaktionsgemisch werden Proben entnommen und durch HPLC analysiert.

[10] Das α/γ -Verhältnis wird ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt (60 MHz, CDCl_3): **5**: $\delta = 4.8$ (d, 1H; $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHS}_2$); **6**: $\delta = 3.5$ (d, 2H; $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$); Fehlergrenze bei Mehrfachintegration 5%. Deprotonierung von **5** in 45 min bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie bei **2** [9]. Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Et_2O , bei Bedarf Kugelrohr-Destillation zur Abtrennung von XH .

[11] Vgl. hierzu das Allopolarisationsprinzip: R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 321.

[12] M. Eigen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 1.

[13] J. Tanaka, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, 673.

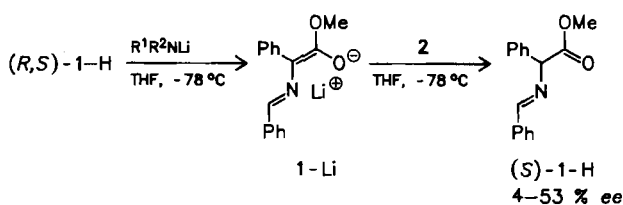
Enantioselective Protonierung von Carbanionen mit chiralen Protonenquellen**

Von Uwe Gerlach und Siegfried Hünig*

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Einer der wichtigsten Wege zum enantioselectiven Aufbau von Kohlenstoffgerüsten verläuft über Carbanionen mit chiraler Hilfsgruppe, die nach diastereoselektiver Reaktion des Carbanions mit Alkylierungsmitteln oder Carbonylverbindungen entfernt werden muß^[1]. Dagegen sind nur wenige enantioselective Reaktionen prochiraler Carbanionen mit Elektrophilen bekannt, deren nucleofuge Abgangsgruppe X^* als chirale Hilfsgruppe fungiert. Als Beispiele sind X^*Me ^[2] und X^*NMe_2 ^[3] zu nennen. Besonders wünschenswert wäre eine breit einsetzbare enantioselective Protonierung, zumal in den meisten Fällen mit der Rückgewinnung der chiralen Protonenquelle X^*H zu rechnen ist. Es fehlte jedoch bisher an experimentellem Material, um Anwendungen in der Synthese entwickeln zu können.

Systematische Studien sind nur von der Arbeitsgruppe Duhamel^[4] an Schiffchen Basen von Aminosäureestern, z. B. *R,S*-1-H, bekannt^[5]. Deren mit sekundären Lithiumamiden $\text{R}^1\text{R}^2\text{NLi}$ zugängliche Salze **1-Li** liefern mit (*R,R*)-Diacylweinsäuren **2** unter „Deracemisierung“^[4] in Abhängigkeit vom verwendeten Lithiumamid und vom Acylrest das *S*-Enantiomer mit 4–53% *ee* (z. B. protoniert **2a** das prochirale **1-Li** – erzeugt durch Lithiumdiisopropylamid (LDA) – mit 50% *ee* zu (*S*)-1-H, **2b** hingegen mit 12% *ee*)^[4].



Wir legen nun erste Ergebnisse einer umfangreichen Studie zur enantioselectiven Protonierung der synthetisch wichtigen Esterenolate von α -Hydroxycarbonsäuren vor. Als Modell wurde **3-Li**, das cyclische Esterenolat der Mandelsäure, gewählt, das im Gegensatz zu **1-Li** weder durch eine zusätzliche Doppelbindung noch durch ein chelatisierungsfähiges Atom stabilisiert ist, dessen Konfiguration aber infolge seiner Ringstruktur eindeutig festliegt. (*R,S*)-**3-H**^[6], (*S*)-**3-H**^[7] und (*R*)-**3-H** sind aus den entsprechenden Mandelsäuren und Aceton bequem zugänglich. **3-Li** wurde sowohl über den Silylenolether **4** gewonnen, um Einflüsse von Aminen auszuschalten, als auch

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. U. Gerlach
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde im Schwerpunktprogramm „Nichtkovalente Wechselwirkungen“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. U. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.