

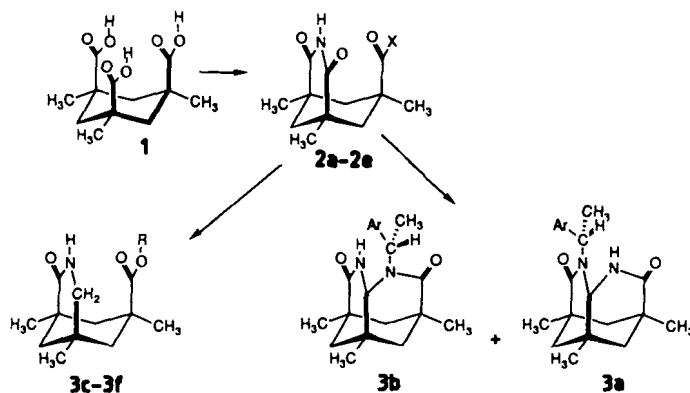
- [1] E. Clar, *Chem. Ber.* 81 (1948) 52.
 [2] E. Clar: *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. II, Springer, Berlin 1964, S. 25.
 [3] J. B. Birks: *Organic Molecular Photophysics*, Vol. I und II, Wiley, London 1986.
 [4] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62 (1980) 181.
 [5] E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Monatsh. Chem.* 80 (1956) 391.
 [6] J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1316.
 [7] A. K. Bakhshi, J. Ladik, *Synth. Met.* 30 (1989) 115.
 [8] H. van Bekkum, T. J. Niewstad, J. van Barneveld, P. Klapwijk, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 1028.
 [9] L. Erichomovitch, M. Ménard, F. L. Chubb, Y. Pépin, J. C. Richer, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 2305.
 [10] U. Fahnstich, K. H. Koch, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 563.
 [11] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind durch die spektroskopischen Daten und durch die Ermittlung der Elementarzusammensetzung sichergestellt. Zum Beispiel: 2,5,10,13-Tetra-*tert*-butylterrylen **3b**: Fp = 369–370 °C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, CH₃), 7.65 (d, 3-H), 8.27 (d, 1-H), 8.30 (s, 7-H); J_{1,3} = 3 Hz. – 2,5,12,15-Tetra-*tert*-butylquaterrylen **4b**: Fp = 520–528 °C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, CH₃), 7.58 (br. s, 3-H), 8.18 (m, 1-, 6-, 7-H).
 [12] S. P. Solodovnikov, Y. B. Zaks, S. T. Ioffe, M. I. Kabachnik *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1968, 442.
 [13] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* 87 (1987) 357.
 [14] PPP-SCF-CI-Rechnungen unter Berücksichtigung von maximal 100 einfach angeregten Konfigurationen und maximal 25 SCF-Cyclen.
 [15] a) Wir bedanken und für die Fluoreszenzmessungen an **2b** bei Herrn M. Strauch, Universität Göttingen, sowie für die Fluoreszenzuntersuchungen an **3b** und **4b** bei Herrn Priv.-Doz. A. R. Holzwarth, MPI für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr; b) die ungewöhnlich schwache Fluoreszenz von **4b** ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.
 [16] ¹H-NMR (200 MHz, [D]₆THF, –20 °C): **2b**²⁺/2 K⁺: δ = 5.8 (s, 1H), 4.97 (s, 1H), 1.11 (s, 9H); **3b**²⁺/2 K⁺: δ = 6.58 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 1.23 (s, 9H).
 [17] H. H. Hörhold, M. Helbig, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 12 (1987) 229.
 [18] Die relativ gute Übereinstimmung der optisch und elektrochemisch bestimmten ΔE-Werte ist angesichts der unterschiedlichen Meßbedingungen als zufällig zu bezeichnen.
 [19] L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. C. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4098.
 [20] R. R. Chance, D. S. Boudreaux, H. Eckhardt, R. L. Elsenbaumer, J. E. Frommer, J. L. Brédas, R. Silbey in J. Ladik, J. M. André, M. Seel (Hrsg.): *Quantum Chemistry of Polymers: Solid State Aspects*, Reidel, Dordrecht 1984, S. 235.

Neue chirale Hilfsverbindungen für die Alkylierung von Enolaten**

Von Kyu-Sung Jeong, Kevin Parris, Pablo Ballester und Julius Rebek, Jr.*

Asymmetrische Umwandlungen sind für die moderne synthetische Chemie von großem Interesse; die Anwendung chiraler Hilfsverbindungen ist eine der Methoden, durch welche hohe Stereoselektivität erreicht werden kann^[1]. Vor kurzem führten wir ein System ein, das außergewöhnliche Selektivität bei Cycloadditionen zeigt^[2]; hier berichten wir über seine Anwendbarkeit bei Alkylierungen.

Das Molekülskelett der neuen Hilfsverbindungen **3** leitet sich von dem der kommerziell erhältlichen Kemp-Trisäure **1**^[3] ab. Ihr Imid-Säurechlorid **2a**^[4] acyliert leicht Amine oder Alkohole. Zum Beispiel wurden das Amid **2b** (Fp = 113–115 °C) aus **2a** und (*S*)-1-Phenylethylamin und der Ester **2d** (Fp = 160–162 °C) aus **2a** und (*S*)-1-Naphthyl-

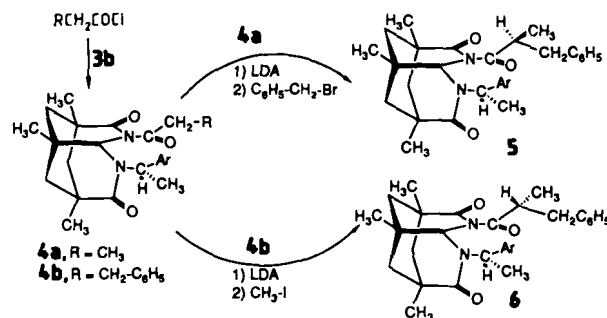


Schema 1. **2a**, X = Cl; **2b**, X = (*S*)-NH–CH(CH₃)C₆H₅; **2c**, X = OMe; **2d**, X = (*S*)-O–CH(CH₃)-2-Naphthyl; **2e**, X = O–CH₂–CH₂-2-Naphthyl; **3c**, R = H; **3d**, R = Me; **3e**, R = 2-Naphthyl; **3f**, R = CH₂–CH₂-2-Naphthyl. – Ar = Phenyl.

ethanol in hoher Ausbeute (87 bzw. 70%) erhalten^[5]. Die Ester **2c** und **2e** sind bekannt^[4] (Schema 1).

Reduktion von **2b** (NaBH₄/EtOH, 0 °C) und nachfolgende Säurebehandlung (TosOH/CH₂Cl₂) ergab die Tricyclen **3a** und **3b** als leicht zu trennendes Diastereomergemisch [Flash-Chromatographie; **3a** (55%, Fp = 107–109 °C), **3b** (34%, Fp = 187–189 °C)]. Laut Röntgenstrukturanalyse^[6] von **3b** befindet sich die NH-Bindung in der Nähe der asymmetrischen Mikroumgebung. Der Methylester **2c** wurde mit NaBH₄/EtOH reduziert und danach mit Et₃SiH/CF₃CO₂H zum bicyclischen Lactam **3d** (Fp = 141–143 °C) umgesetzt. Verseifung, Aktivierung (SOCl₂) und anschließende Kupplung mit β-Naphthol ergaben **3e** (Fp = 82–84 °C). Eine parallele Abfolge von Reduktionen lieferte **3f** aus **2e**, und das optisch aktive **3c** wurde aus **2d** erhalten.

Der Tricyclus **3b** erwies sich als äußerst effektive Hilfsverbindung für asymmetrische Alkylierungen. Durch Acylierung von **3b** (NaH/RCH₂COCl/THF) wurden das Propionyl-**4a** und das 3-Phenylpropionylderivat **4b** hergestellt. Deprotonierung (LDA/THF, –78 °C) und anschließende Alkylierung von **4a** mit Benzylbromid (–78 °C, 10 min → 0 °C, 3–5 h) ergaben ein einziges Diastereomer (**5**) (Schema 2). Bei der parallelen Alkylierung von **4b** mit MeI ent-



Schema 2. Ar = Phenyl; LDA = Lithiumdiisopropylamid.
5 → (*S*)-C₆H₅–CH₂–CH(CH₃)–COOH + **3b** (CH₃ = R)
6 → (*R*)-C₆H₅–CH₂–CH(CH₃)–COOH + **3b** (CH₂–C₆H₅ = R)

stand nur das andere Diastereomer (**6**). Durch 500MHz-¹H-NMR-Spektroskopie und HPLC wurde ermittelt, daß die Diastereoselektivität mindestens 200:1 beträgt. Aus den Alkylierungsprodukten lassen sich die erzeugten optisch aktiven Carbonsäuren^[7] unter Rückgewinnung der Hilfsverbin-

[*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., K.-S. Jeong, K. Parris, P. Ballester
 Department of Chemistry, University of Pittsburgh
 Pittsburgh, PA 15260 (USA)
 und
 Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
 Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Hoechst Celanese Co., Inc., gefördert.

dung freisetzen, und zwar einfach nach dem Evans-Verfahren^[8] (LiOH/H₂O₂).

Die Alkylierungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus dem Vergleich der Reaktionen der Diastereomere **3a** und **3b** geht hervor, daß sowohl die Asymmetrie des Cyclohexylteils als auch die des Phenylethylrestes zur Selektivität beitragen. Laut Röntgenstrukturanalyse^[6] hat das Alkylierungsprodukt von **4b** (Nr. 5) die Struktur **6**. Das Produkt von Nr. 3 erwies sich dabei als **7**.

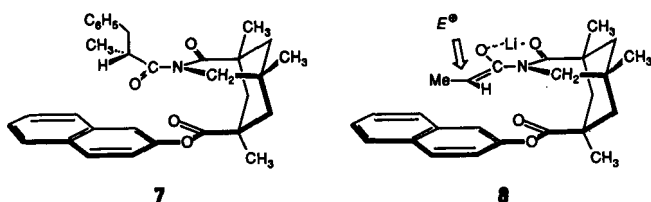
Tabelle 1. Alkylierung von Enolatderivaten (vgl. 8), aus den Acylderivaten durch Lithiierung erhalten. Diast.-verh. = Diastereomerenverhältnis. E = Elektrophil. Die Produkte enthalten noch die Hilfsverbindung.

R-CH₂-COCl → R-CH(E)-COOH

R = Me, E = PhCH₂ oder R = PhCH₂, E = Me

Nr.	R	Hilfs- verb.	Acyl- deriv.	EX	Pro- dukt	Diast.- verh.	Ausb. [%]
1	Me	3a		PhCH ₂ Br		63:37	76
2	Me	3b	4a	PhCH ₂ Br	5	>99:1	63
3	Me	3e		PhCH ₂ Br	7	>99:1	56
4	PhCH ₂	3a		MeI		>99:1	84
5	PhCH ₂	3b	4b	MeI	6	>99:1	64
6	PhCH ₂	3e		MeI		98:2	73

Die Wirksamkeit der neuen Systeme läßt sich dadurch erklären, daß sie den elektrophilen Angriff am Enolat-System lenken. Der ausgedehnte aromatische Kern in diesen Strukturen, gezeigt am Beispiel des Enolats **8**, bildet eine effektive Barriere für externe Reagentien, während die Li⁺-Chelatisierung die Konfiguration des Enolats fixiert. Die Konfiguration der Alkylierungsprodukte (z. B. **6** und **7**) ist völlig im Einklang mit dieser Vorstellung.



Zusammengefaßt ergibt sich, daß sich die Wirkungsweise der chiralen Hilfsverbindungen **3** mit der Stereoelektronik von Enolat-Alkylierungen in Beziehung setzen läßt. Die asymmetrische Umgebung der Hilfsverbindungen ist in Strukturen wie **3b** so genau definiert, daß solche Substanzen auch als asymmetrische Protonierungsagentien wirken können.

Eingegangen am 13. Dezember 1989,
veränderte Fassung am 16. Februar 1990 [Z 3686]

- [1] a) J. K. Whitesell, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 280; b) W. Oppolzer, *Tetrahedron* **43** (1987) 1969; c) K. A. Lutomski, A. I. Meyers in J. E. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York 1984, Vol. 3, Kap. 1; d) S. G. Davies, *Chem. Br.* **25** (1989) 268; e) H. Kuntz, D. Schanzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1068; f) D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1737; g) M. Ihara, M. Takahashi, H. Niitsuma, N. Taniguchi, K. Yasui, K. Fukumoto, *J. Org. Chem.* **59** (1989) 5413; h) R. Schmieder, G. Grotmeier, G. Helmchen, A. Selim, *Angew. Chem.* **93** (1981) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 207.
- [2] D. P. Curran, K.-S. Jeong, T. A. Heffner, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9238.

- [3] D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5140. **1** ist erhältlich von der Aldrich Chemical Company. Bequeme Synthese siehe J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2426.
- [4] B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K.-S. Jeong, S. Jones, K. Parris, K. Williams, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1082.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden durch hochaufgelöste Spektren (¹H-NMR, FT-IR, MS) charakterisiert.
- [6] Detaillierte Beschreibung der Röntgenstrukturanalysen von **3b**, **6** und **7** wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- [7] Die aus **5** und **6** freigesetzte (S)- bzw. (R)-2-Methyl-3-phenylpropionsäure wurde mit optisch aktivem 1-Phenylethylamin umgesetzt; laut NMR-Analyse ist die Enantiomerenreinheit >99:1.
- [8] D. A. Evans, J. A. Ellman, T. C. Britton, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6141.

Abbildung der atomaren und der Überstruktur von α-RuCl₃ durch Rastertunnelmikroskopie**

Von Hans-Joachim Cantow*, Harald Hillebrecht,
Sergej N. Magonov, Heinz Wilhelm Rotter,
Markus Drechsler und Gerhard Thiele

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) lassen sich Untersuchungen an leitenden und halbleitenden Oberflächen auf atomarem Niveau durchführen^[1]. Das Tunneln der Elektronen wird durch die Zustandsdichte am Fermi-Niveau bestimmt, wobei die Anordnung der Oberflächenatome diese Zustandsdichte stark moduliert. Im folgenden berichten wir über die STM-Charakterisierung von α-RuCl₃.

In den Abbildungen 1–3 sind Aufsichten auf die Oberfläche von α-RuCl₃ wiedergegeben. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen in Luft bzw. unter Siliconöl durchgeführte Messungen; die Bilder in Abbildung 3 wurden durch Variation des Tunnelstroms erhalten. Mit Erhöhung des Tunnelstroms von 2.6 (Abb. 3 oben) auf 5.7 nA (Abb. 3 Mitte) konnten die Strukturen gut getrennt dargestellt werden. Bei noch höherem Tunnelstrom (44 nA; Abb. 3 unten) wurde das Bild noch kontrastreicher. Die gleiche Tendenz in der Qualität der Bildarstellung wird erzielt, wenn die Polarität der Vorspannung geändert wird (–300 mV). Höhere Tunnelströme liefern die besten Aufnahmen. Die hellen Bereiche entsprechen Erhöhungen in der lokalen Oberflächenladungsdichte in z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche). Die Erhöhung des Tunnelstroms bewirkt eine Abflachung der Hügel. Eine Erhöhung des Stroms bei konstanter Vorspannung bedeutet eine Verringerung des Abstandes zwischen Meßspitze und Probenoberfläche und damit einen größeren Einfluß der Spitze auf die elektronische Struktur der Probe. Auf den kontrastreichsten Bildern von α-RuCl₃ sind diese Effekte als Änderungen der Größe der runden Strukturen und der Form der Überstrukturen sichtbar.

Die Verwendung von Siliconöl zwischen der Meßspitze und der Probenoberfläche führt bei hohen Tunnelströmen zu stabileren Bildern. Die besten Bilder wurden für einen defi-

[*] Prof. Dr. H.-J. Cantow, Dr. S. N. Magonov [†]

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

Dipl.-Chem. H. Hillebrecht, Dr. H. W. Rotter, Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Freiburg

Dipl.-Phys. M. Drechsler

Institut für Physik und Strahlenbiologie der Universität Freiburg

[†] Permanente Adresse:

Institut für Chemische Physik, Akademie der Wissenschaften der UdSSR
SU-117977 Moskau (UdSSR)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für S. M.) gefördert.