

weitere Resonanzen unterhalb  $\delta = 60$ , die von den Kohlenstoffatomen des Prismangerüstes, der Methoxygruppe und der Methylenketten herrühren (Tabelle 1).

Eingegangen am 6. August 1990 [Z 4115]

CAS-Registry-Nummern:

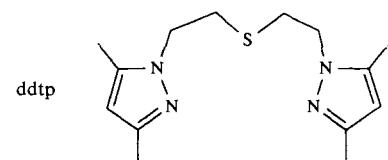
2 (n = 3), 130434-00-3; 2 (n = 4), 130434-01-4; 3, 130434-02-5; 4, 130434-03-6; 5, 1540-80-3; 6, 130434-12-7; 7, 130434-04-7; 8, 130434-05-8; 9, 1781-78-8; 10, 130434-13-8; 11, 130434-06-9; 12, 130434-07-0; 13, 130434-08-1; 14, 130434-09-2; 15, 130434-10-5; 16, 130434-11-6.

- [1] R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 840.
- [2] J. Dale, A. J. Hubert, G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* 1963, 73.
- [3] H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, *Synthesis* 1978, 536.
- [4] J. B. Koster, G. J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis* 1971, 139; W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem.* 79 (1967) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 518.
- [5] H. Hogeveen, D. M. Kok in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Suppl. C, Part 2*, Wiley, New York 1983, Kap. 23, zit. Lit.
- [6] P. B. J. Driessens, H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1193.
- [7] P. B. J. Driessens, H. Hogeveen, *J. Organomet. Chem.* 156 (1978) 265.
- [8] C. Wolff, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1143; H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe, C. Wolff, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 801.
- [9] N. L. Allinger, L. A. Freiberg, R. B. Hermann, M. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1171.
- [10] D. S. Greidinger, D. Ginsburg, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1406.
- [11] Die Belichtungen wurden mit Quecksilberhochdrucklampen (Osram HBO 500 W und Phillips HPK 125 W) in wasserfreiem Diethylether bei 10 °C unter Argon durchgeführt.
- [12] G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1095; G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 43 (1987) 2955.
- [13] H. Dreesskamp, P. Kapahnke, W. Tochtermann, *Radiat. Phys. Chem.* 32 (1988) 537.
- [14] Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1376.
- [15] J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4144.

## [Cu<sub>4</sub>(ddtp)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>], ein ungewöhnlicher, vierkerniger Cu<sup>1</sup>-Komplex mit verbrückenden Thioether- und Bromidliganden\*\*

Von *Adrianus L. E. Stoffels, Willem G. Haanstra, Willem L. Driessens\* und Jan Reedijk*

Der Ligand 1,5-Bis(3',5'-dimethylpyrazolyl)-3-thiapentan (ddtp) hat drei potentielle Donoratome. Mit Salzen zweierwichtiger Übergangselemente der ersten Reihe bildet er 1:1-Komplexe M(ddtp)X<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. Bei einer Reaktion von CuBr<sub>2</sub> mit ddtp in warmem Ethanol/Aceton findet jedoch eine rasche Entfärbung der Lösung bei Luftzutritt statt<sup>[2]</sup>. Beim Abkühlen der Lösung werden farblose, luftstabile Kristalle der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>(ddtp)Br<sub>2</sub> ausgeschieden. Offensichtlich hat eine Reduktion zu einer Cu<sup>1</sup>-Verbindung stattgefunden. Cu<sup>II</sup>-Verbindungen zeigen eine d-d-Übergangsbande im VIS-NIR-Spektrum und meistens auch ein EPR-Signal. Beides konnte bei der neuen Verbindung nicht beobachtet werden, die auch durch Reaktion von CuBr mit ddtp unter Stickstoff erhalten werden konnte<sup>[3]</sup>, wie aus einem Vergleich der IR-



Spektren und der Röntgen-Pulverdiagramme zu schließen war.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[4]</sup> ergab für jedes Kupfer-Ion eine verzerrt tetraedrische Koordination mit einem Stickstoffatom, einer verbrückenden Thioethergruppe und zwei verbrückenden Bromatomen als nächsten Nachbarn (Abb. 1). Zwei Kupferatome werden über zwei Bromatome

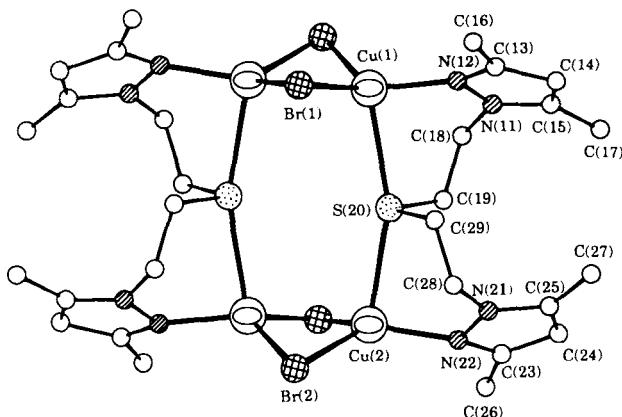


Abb. 1. Struktur des vierkernigen Cu<sup>1</sup>-Komplexes [Cu<sub>4</sub>(ddtp)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (PLUTO-Projektion [5]). Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halbwegslassen.

zu einer Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Gruppe verknüpft. Der Abstand Cu···Cu ist mit 270 pm etwas kleiner als vergleichbare Abstände in anderen Cu<sup>1</sup>-Verbindungen mit ähnlichen Brückenliganden (z. B. 274 und 286 pm<sup>[6]</sup> sowie 288 und 284 pm<sup>[7]</sup>). Dies und die spitzen Bindungswinkel Cu-Br-Cu von 54.4 und 57.8° sprechen für Wechselwirkungen zwischen den Cu<sup>1</sup>-Zentren.

Zwei Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Fragmente werden über die ddtp-Liganden zu einem rechteckigen Arrangement von vier Kupferatomen verbunden. Die Verknüpfung der Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Fragmente durch den Liganden erfolgt nicht nur über die Stickstoffatome, sondern auch über die Schwefelatome der Thioethergruppe. In diesem Komplex ergeben sich somit Cu···Cu-Abstände von 270 und 524 pm. Auffallend ist noch der Bindungswinkel Cu-S-Cu. Dieser ist mit 160.6° signifikant größer als alle anderen vergleichbaren Winkel aus Kristallstrukturanalysen: 79.4<sup>[7]</sup>, 109.8<sup>[8]</sup>, 112.2<sup>[8]</sup>, 116.2<sup>[8]</sup> und 118.6°<sup>[9]</sup>. Für die Winkel C-S-Cu werden 96.9 bzw. 97.0° gemessen; die Abstände Cu-S betragen 264 und 268 pm. Das Auftreten sowohl einer Bromid- wie auch einer Thioetherbrücke in einem vierkernigen Cu<sup>1</sup>-Komplex und die relativ kurzen Cu-Cu-Abstände machen diese luftstabile Verbindung einzigartig.

Eingegangen am 13. Juni 1990 [Z 4014]

CAS-Registry-Nummer:  
[Cu<sub>4</sub>(ddtp)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>], 130642-00-1.

[1] W. G. Haanstra, W. L. Driessens, A. L. E. Stoffels, J. Reedijk, unveröffentlicht.

[2] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von CuBr<sub>2</sub> (670 mg, 3 mmol) in Ethanol/Aceton (1:1 v/v, 25 mL) wurde bei 70 °C zu einer Lösung von ddtp (840 mg, 3 mmol) in siedendem Ethanol/Aceton (1:1 v/v, 30 mL) gegeben. Die Lösung wird schnell milchig-weiß und es fallen transparente Kristalle aus. Diese werden abdekantiert, mit Ether gewaschen und an Luft getrocknet. Ausbeute 550 mg (65%).

[3] *Arbeitsvorschrift*: Unter Stickstoff wird eine warme Lösung von CuBr (390 mg, 2.72 mmol) in Ethanol/Acetonitril (1:2 v/v, 5 mL) zu einer warmen Lösung von ddtp (380 mg, 1.36 mmol) in 5 mL Methanol gegeben. Beim Abkühlen fallen Kristalle aus, die abgetrennt, mit Ether gewaschen und an Luft getrocknet werden. Ausbeute 540 mg (70%).

[4] Kristallabmessungen:  $0.2 \times 0.2 \times 0.15$  mm, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 871.5(3)$ ,  $b = 1523.3(2)$ ,  $c = 1479.9(2)$  pm,  $\beta = 100.18(2)^\circ$ ,  $V = 1934 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ . Enraf-Nonius-CAD-4 Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $2 \leq \theta \leq 27.5^\circ$ , 1314 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Das Strukturmodell wurde über Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden erhalten. Anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome, H-Atome wurden mit einem Abstand von 96 pm mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter zusammen mit den benachbarten Atomen verfeinert. Die Gütefaktoren nach dem letzten Verfeinerungscyclus (full matrix least squares) waren  $R = 0.035$  und  $R_w = 0.056$  mit  $w = 1/\sigma^2$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: Cu1-Cu2 270.6(2), Br1-Br2 395.4(2), Cu1-Br1 237.6(2), Cu1-Br2 250.8(2), Cu2-Br1 246.2(2), Cu2-Br2 246.1(2), Cu1-N12 197.4(8), Cu2-N22 200.2(9), Cu1-S20 268.4(4), Cu2-S20 264.5(4); Br1-Cu1-Br2 108.08(7), Br1-Cu2-Br2 106.86(7), Br1-Cu1-N12 127.2(3), Br2-Cu1-N12 114.5(3), Br1-Cu2-N22 122.2(3), Br2-Cu2-N22 122.3(3), Br1-Cu1-S20 104.5(1), Br2-Cu1-S20 113.6(1), Br1-Cu2-S20 102.2(1), Br2-Cu2-S20 110.15(9), C19-S20-C29 103.8(5), Cu1-Br1-Cu2 67.98(6), Cu1-Br2-Cu2 65.98(6), Cu1-S20-Cu2 160.6(1), N12-Cu1-S20 85.9(3), N22-Cu2-S20 88.6(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[5] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, *PLUTO, a program for plotting molecular and crystal structures*, University of Cambridge, England 1978.

[6] J. C. Barnes, J. D. Paton, *Acta Crystallogr. Sect. B* 26 (1970) 1414.

[7] J. Willemse, W. P. Bosman, J. H. Noordik, J. A. Cras, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 102 (1983) 477.

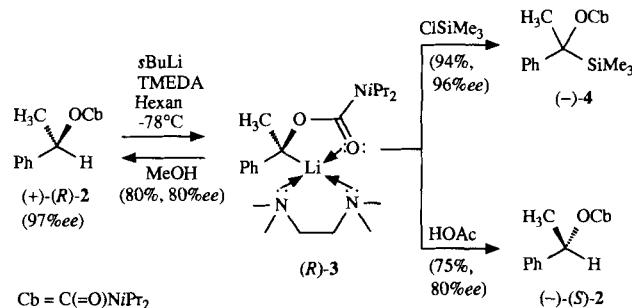
[8] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, J. M. Husbands, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 151.

[9] J. S. Filippo Jr., L. E. Zyontz, J. Potenza, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1167.

schüßen abgefangen. Chirale  $\alpha$ -Oxybenzyl-Anionen werden bei der Brook<sup>[4]</sup> und der reversen Brook-Umlagerung<sup>[5]</sup> als kurzlebige Zwischenstufen angenommen.

Obwohl nichtracemischen, heteroatomsubstituierten Benzylolithium-Derivaten, beispielsweise von Tetrahydroisochinolinen<sup>[6, 7]</sup> abgeleiteten Carbanionen, in der enantioselektiven Synthese eine wichtige Rolle zukommt, ist die Kenntnis über den stereochemischen Verlauf ihrer elektrophilen Substitution sehr begrenzt. Die Ursache dafür liegt im chiralen Auxiliar, das die Eigenschaften des carbanionischen Zentrums in unbekanntem Ausmaß beeinflusst<sup>[8]</sup>. Wir berichten nun über die Erzeugung eines bei tiefer Temperatur praktisch konfigurationsstabilen, enantiomerenangereicherten Benzylolithium-Derivates, welches – wie einige von uns synthetisierte Allyllithium-Derivate<sup>[9]</sup> – frei von derartigen Komplikationen ist. Ferner untersuchten wir die Stereochemie einiger wichtiger Substitutionsreaktionen.

Das *N,N*-Diisopropylcarbamat<sup>[10, 11]</sup> (*R*)-2, gewonnen aus (*R*)-1-Phenylethanol<sup>[12]</sup> (97% ee<sup>[13]</sup>), wurde mit *sec*-Butyllithium/*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) in Hexan unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$  deprotoniert<sup>[14]</sup> und das intermediente Lithiumalkanid (*R*)-3<sup>[15, 16]</sup> nach 30 min mit Chlortrimethylsilan versetzt. Man gewann das Silan (*–*)-4<sup>[17]</sup> unbekannter Absolutkonfiguration mit 96% ee<sup>[18]</sup>. Dies bedeutet, daß über beide Reaktionsschritte maximal 1% Racemisierung eingetreten ist. Die Protonierung von (*R*)-3 mit Methanol führt zum Carbamat (*R*)-2 zurück, während mit Essigsäure unter Inversion (*S*)-2 entsteht.

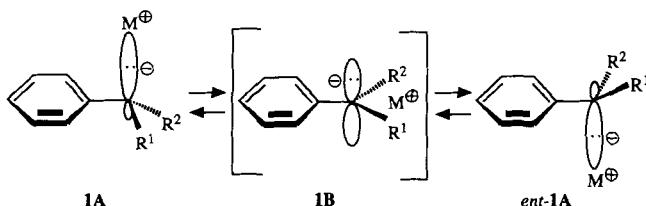


## Erzeugung eines konfigurationsstabilen, chiralen Benzylolithium-Derivates und kapriziöse Stereochemie seiner elektrophilen Substitution \*\*

Von Dieter Hoppe\*, Axel Carstens und Thomas Krämer

Professor Hans Jürgen Bestmann  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Chirale Benzylalkalimetall-Derivate **1A** racemisieren in Lösung rasch über ein Ionenpaar **1B** mit planar konfiguriertem Carbanion; daher geht bei ihrer Erzeugung die chirale Information der optisch aktiven Vorstufe in der Regel verloren<sup>[1]</sup>. Eine Ausnahme bilden einige  $\alpha$ -Sulfonylbenzyl-Anionen<sup>[2]</sup>.

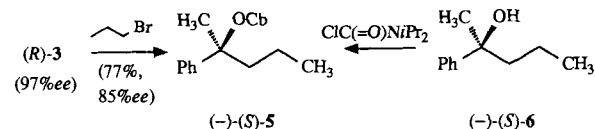


Kurzlebige chirale Benzyl-Anionen wurden durch in-situ-Deprotonierung/Reprotonierung optisch aktiver Phenylalkane<sup>[11]</sup> sowie bei der Haller-Bauer-Spaltung von tertiären Benzylphenylketonen<sup>[3]</sup> mit hohen Enantiomerenüber-

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Carstens, Dr. T. Krämer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40, W-2300 Kiel 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Alkylierung von (*R*)-3 mit *n*-Propylbromid erfolgt unter Retention der Konfiguration; das erhaltene tertiäre Carbamat<sup>[17, 18]</sup> (*–*)-(S)-5 wurde mit dem bekannten Carbinol (*–*)-(S)-6<sup>[19]</sup> stereochemisch korreliert.



(*R*)-3 reagiert mit Dimethylcarbonat unter Retention, mit Methoxycarbonylchlorid hingegen unter Inversion zum Methylester<sup>[17, 18]</sup> (*–*)-(R)-7<sup>[20]</sup> bzw. (*+*)-(S)-7. Kohlendioxid addiert sich überraschend ebenfalls unter Inversion und lie-

