

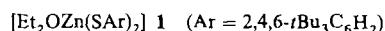
- [7] Kristallstrukturanalyse von 2:  $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1364.1(6)$ ,  $b = 1645.6(13)$ ,  $c = 2046.1(14)$  pm,  $\alpha = 91.53(6)$ ,  $\beta = 97.58(5)$ ,  $\gamma = 104.90(5)$ ,  $V = 4391(5) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.993$  g cm $^{-3}$ ,  $Z = 2$ , vermessener Kristall  $0.4 \times 0.4 \times 0.4$  mm $^3$ , 293 K, Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung, Syntex P2<sub>1</sub>, Meßbereich  $2.25 < \theta < 20^\circ$ , 2975 symmetrieeunabhängige und signifikante Reflexe ( $|F| > 4\sigma|F|$ ), Strukturlösung durch Direktmethoden (SHELXS 86 [10]) und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX 76) [11], 429 verfeinerte Parameter,  $R = 0.090$ ,  $R_w = 0.076$  ( $(\sigma^2(F) + 0.0002 F^2)^{-1}$ ), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren [13].
- [8] V. Jordan, E. Weiss, unveröffentlicht.
- [9] Kristallstrukturanalyse von 3:  $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{tmeda})_4]$ ,  $P2_1/n$ ,  $a = 1337.3(6)$ ,  $b = 1822.6(9)$ ,  $c = 1970.2(13)$  pm,  $\beta = 101.27(5)^\circ$ ,  $V = 4709(4) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.98$  g cm $^{-3}$ ,  $Z = 2$ , vermessener Kristall  $0.4 \times 0.5 \times 0.7$  mm $^3$ , 293 K, Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung, Syntex P2<sub>1</sub>, Meßbereich  $2 < \theta < 22^\circ$ , 2012 symmetrieeunabhängige und signifikante Reflexe ( $|F| > 5\sigma|F|$ ), Strukturlösung durch Direktmethoden (MULTAN [12]) und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX 76) [11], 491 verfeinerte Parameter,  $R = 0.074$ ,  $R_w = 0.094$  ( $(\sigma^2(F) + 0.002 F^2)^{-1}$ ), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren. Die  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -Gruppen zeigen (mit Ausnahme der  $\text{CH}_2$ -Gruppe) starke thermische Bewegungen bzw. Fehlordnung, was durch ein spezielles Modell mit verdoppelten C-Atomlagen bei halber Besetzung berücksichtigt wurde. Entsprechendes gilt für die Nicht-N-Atome der TMEDA-Liganden, ein häufig beobachtetes Phänomen [13].
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1975.
- [12] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 78, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, England 1978.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54819, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Strukturzeichnungen: *SCHAKAL, a Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, [E. Keller, *J. Appl. Cryst.* 22 (1989) 19].
- [15] a) P. G. Williard, M. Hintze, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5539, b) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1392.
- [16] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4719.

## Synthese und Struktur von $[\text{Et}_2\text{OZn}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{tBu}_3)_2]$ , dem ersten T-förmigen Zink-Komplex \*\*

Von Philip P. Power\* und Steven C. Shoner

Bei der Suche nach Strukturmodellen für die Metall-Schwefel-Bindung in Zink-Cystein-Metalloproteinen wurden viele Zinkthiolate studiert<sup>[1-3]</sup>. Weitere Impulse erhielt dieses Forschungsgebiet durch die Entdeckung der „Zinkfinger“-Zentren in Nucleinsäure-bindenden Proteinen<sup>[4, 5]</sup>. Zinkthiolate haben die charakteristische Eigenschaft, Aggregate oder Käfigstrukturen zu bilden, die  $[\text{ZnS}_4]$ -Einheiten enthalten<sup>[1-3]</sup>. Die Assoziation kann durch voluminöse Liganden verhindert werden, wie vor kurzem am Beispiel des monomeren Ions  $[\text{Zn}(2,3,5,6-\text{Me}_4\text{C}_6\text{HS})_3]^\ominus$ <sup>[6]</sup> demonstriert wurde. Dieses Ion hat eine trigonal-planare Zn-Koordination und Zn-S-Abstände von ca. 2.23 Å. Im Gegensatz dazu sind für neutrale Zinkthiolate nur wenige Strukturdaten verfügbar. Normalerweise sind  $\text{Zn}(\text{SR})_2$ -Komplexe polymer mit tetraedrisch koordinierten Zink-Zentren, die durch SR-Brücken verbunden sind<sup>[7]</sup>. Monomere Komplexe werden

nur beobachtet, wenn Hilfs- oder Chelatliganden verwendet werden. Das wurde am Beispiel von  $\text{Zn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$  gezeigt, in dem das Zn-Atom vierfach koordiniert ist<sup>[8]</sup>. Bei der Synthese von quasi-aromatischen Ringsystemen  $(\text{RZnSR}')_3$  (R und R' = voluminöse Alkyl- oder Arylgruppen)<sup>[9, 10]</sup> interessierten wir uns für die Reaktionen von Alkylzinkverbindungen mit voluminösen Thiolen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ungewöhnlichen Zink-Komplexes 1, bei dem das Zn-Atom fast T-förmig koordiniert ist.



Der Komplex 1 wurde durch die Reaktion von  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[11]</sup> mit zwei Äquivalenten HSAr in Anwesenheit von Ether synthetisiert. In Abwesenheit von Ether entstand  $\text{Zn}(\text{SAr})_2$  2 als weißer Niederschlag. 2 löst sich in warmem Toluol gut, in warmem Hexan nur geringfügig. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische und kryoskopische Befunde deuten auf eine monomere Struktur in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> hin. Leider konnten bis heute keine für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Die anscheinend monomere Natur von 2 paßt zu kürzlich mitgeteilten Befunden über  $\text{Cd}(\text{EAR})_2$  (E = S oder Se)<sup>[12]</sup>, Verbindungen, die auch im Festkörper dimer sind und EAr-Brücken haben.

Die monomere Struktur von 1 (Abb. 1) ist durch ein planares, dreifach koordiniertes Zn-Zentrum charakterisiert.

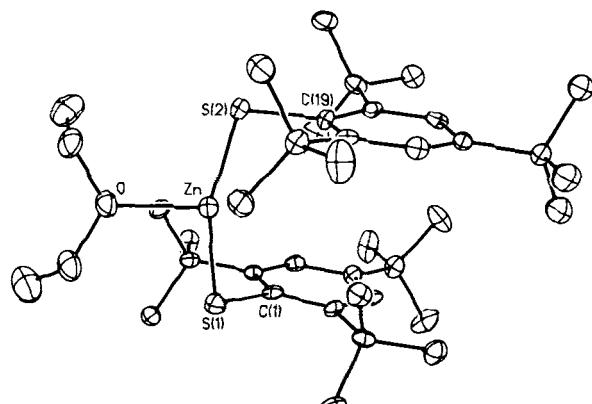


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [13]. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn-S1 2.194(2), Zn-S2 2.197(2), Zn-O 2.133(5), S1-C1 1.810(7), S2-C19 1.805(7); S1-Zn-S2 159.6(1), S1-Zn-O 99.6(2), S2-Zn-O 100.8(2), Zn-S1-C1 102.6(2), Zn-S2-C19 103.2(2).

Die Winkel am Zn-Atom rechtfertigen es, die Koordination als T-förmig zu beschreiben. Die Zn-S-Abstände von ca. 2.196 Å sind die kürzesten, die bisher für eine Zn-S-Bindung beobachtet wurden, und sie nähern sich dem Wert von 2.133(5) Å der Zn-O-Bindung. Die kurzen Zn-S-Bindungen legen nahe, daß die bindenden Orbitale der Zn-S-Bindung annähernd sp-hybridisiert sind. Die relativ lange Zn-O-Bindung (vgl. 2.077 Å für Zn-O<sub>thf</sub> in vierfach koordiniertem  $[\text{Zn}(2,6-t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{thf})_2]$ <sup>[14]</sup>) ist mit dieser Beschreibung vereinbar und ein Hinweis auf die Beteiligung eines p-ähnlichen Zn-Orbitals an der Zn-O-Bindung. Die schwächere Natur der Zn-O-Bindung ist in Übereinstimmung damit, daß der Ether unter verminderter Druck schon bei ca. 100 °C relativ leicht abgegeben wird.

Die ungewöhnliche Struktur von 1 ist wahrscheinlich das Ergebnis des Zusammenwirkens mehrerer Faktoren. So ist z. B. bemerkenswert, daß die aromatischen Ringe sowohl intra- als auch intermolekular fast parallel sind. Diese fast

[\*] Prof. P. P. Power, S. C. Shoner  
Department of Chemistry  
University of California  
Davis, CA 95616 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

parallele Packung der Arylgruppen und die ZnSC-Winkel von etwa  $102.9^\circ$  führen zu einem  $\text{SZN}_2$ -Winkel von ca.  $160^\circ$ . Das niedrig koordinierte und relativ elektronenarme Zn-Zentrum in  $\text{Zn}(\text{SAr})_2$  kann sich gegenüber einem Ether-Molekül leicht als Acceptor verhalten. Die Koordination eines zweiten Ether-Moleküs ist aus sterischen Gründen ungünstig; wahrscheinlich würde es auch die vorteilhafte Packung zerstören. Die T-förmige Struktur ist für Zn-Komplexe unbekannt und wurde bisher nur für einige wenige Übergangsmetallkomplexe nachgewiesen<sup>[15-17]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

1: Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wurde 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>HS (1.11 g, 4 mmol) [18] in 20 mL Pentan tropfenweise zu  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (0.48 g, 2 mmol) [11] in 5 mL Pentan gegeben. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderter Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde in 7 mL Ether gelöst. Langsames Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  führte zu farblosen Kristallen von **1** in 70–80% Ausbeute. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.08$  (t, 6 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.33 (s, 18 H), 1.65 (s, 36 H), 3.26 (q, 4 H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 7.45 (s, 4 H). Beim Erhitzen auf über  $150^\circ\text{C}$  werden die Kristalle gelb, sie schmelzen bei 202–205 °C. Es ist jedoch möglich, daß die schmelzende Spezies nicht **1**, sondern **2** oder der Thioether  $\text{S}(\text{Ar})_2$  ist.

Eingegangen am 30. Juli 1990 [Z 4105]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 130551-87-0; **2**, 130551-88-1.

- [1] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
- [2] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [3] B. Krebs, G. Henkel in H. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 439.
- [4] A. Klug, D. Rhodes, *Trends Biochem. Sci.* 12 (1987) 466; R. M. Evans, S. M. Hollenberg, *Cell* 52 (1988) 1.
- [5] J. M. Berg, *Science* 232 (1986) 485.
- [6] E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8762.
- [7] F. F. Said, D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* 59 (1982) 1.
- [8] I. Casals, P. Gonzalez-Duarte, C. Lopez, X. Solans, *Polyhedron* 9 (1990) 763.
- [9] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [10] P. P. Power, S. C. Shoner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2187.
- [12] M. Bochmann, K. Webb, M. Karman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* 102 (1990) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 638.
- [13] Kristalldaten bei 130 K mit  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ );  $a = 20.023(7)$ ,  $b = 10.053(6)$ ,  $c = 40.819(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.12(1)^\circ$ ; monoklin,  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ; 3593 beobachtete ( $I > 2\sigma I$ ) Reflexe,  $R = 7.73\%$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-54894, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1803.
- [15] Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7076.
- [16] J. Hvoslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1438.
- [17] T. N. Sorrell, M. R. Malachowski, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1883.
- [18] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.

### Asymmetrische Protonierung von Enolaten\*\*

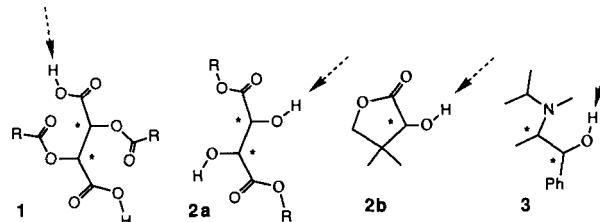
Von Dominique Potin, Kevin Williams und Julius Rebek, Jr.\*

Eine wirksame chirale Protonenquelle ist ein Desiderat der modernen organischen Synthese, denn sie würde asymmetrische Carbonylverbindungen aus leicht erhältlichen Enolaten zugänglich machen. Fortschritte auf diesem Gebiet ha-

[\*] Prof. J. Rebek, Jr., D. Potin, K. Williams  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

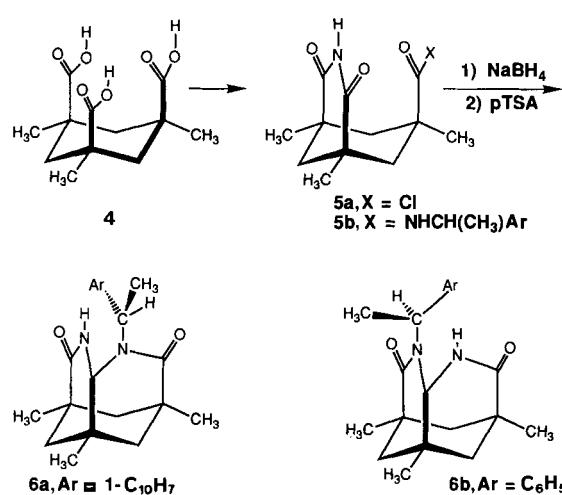
[\*\*] Diese Arbeit wurde von Hoechst Celanese und der Rhône-Poulenc Santé (Stipendium für D. P.) gefördert.

ben mehrere Arbeitsgruppen erzielt, besonders die von *Duhamel*<sup>[11]</sup>, *Hünig*<sup>[12]</sup> und *Fehr*<sup>[13]</sup>, die sich der chiralen Protonenquellen **1**, **2** bzw. **3** bedienten. Wenn die Protonenübertragung von diesen Verbindungen entlang der erwarteten Trajektorien (siehe Pfeile) erfolgt, wäre die Position der asymmetrischen Zentren für eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufs nicht ideal. Selbst wenn intramolekulare Was-



serstoffbrückenbindungen eine Rolle spielen – dies scheint bei allen diesen Protonenquellen der Fall zu sein –, könnte das Enolat-Kohlenstoffatom in der Übergangsstruktur recht weit von der asymmetrischen Region entfernt sein. Wir haben einige neue Verbindungen dargestellt, bei denen das Proton in eine asymmetrische Umgebung eingebettet ist; sie haben sich bereits als nützliche chirale Hilfsreagentien bei Cycloadditionen<sup>[4]</sup> und Alkylierungen<sup>[5]</sup> erwiesen. Hier berichten wir über ihre Anwendung bei der asymmetrischen Protonierung von Enolaten.

Die Verbindungen, Derivate der Kampschen Tricarbonäure **4**<sup>[6]</sup>, sind leicht herzustellen<sup>[4]</sup>. Kondensation von **4** mit Harnstoff, gefolgt von Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$ , liefert das Säurechlorid **5a**, mit dem optisch aktive Amine unter Bildung von **5b** acyliert werden können. Reduktion der Amide **5b** mit  $\text{NaBH}_4$  und nachfolgende Behandlung mit *para*-Toluolsulfinsäure (pTSA) führt zu den tricyclischen Lactamen **6**. Die Diastereomere fallen als leicht trennbares Gemisch an<sup>[7]</sup>. Die durch Röntgenbeugungsanalyse<sup>[8]</sup> ermittelte



Struktur eines der Diastereomere von **6a** mit dem (R)-Naphthylethyl-Rest zeigt Abbildung 1. Es wird deutlich, daß die acide N-H-Bindung in eine asymmetrische Mikroumgebung eingebettet ist. Das NH-Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Diastereomers ist hochfeldverschoben ( $\delta = 3.5$ , in  $\text{CDCl}_3$ ), was auf eine Abschirmung durch das aromatische System hinweist. Mit (S)-Phenethylamin wurde das Diastereomer **6b** erhalten.