

parallele Packung der Arylgruppen und die ZnSC-Winkel von etwa 102.9° führen zu einem SZN-S-Winkel von ca. 160°. 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^[15-17].

Arbeitsvorschrift

1: Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wurde 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂HS (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 °C führte zu farblosen Kristallen von **1** in 70-80% Ausbeute. ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.08 (t, 6 H, Et_2O), 1.33 (s, 18 H), 1.65 (s, 36 H), 3.26 (q, 4 H, Et_2O), 7.45 (s, 4 H). Beim Erhitzen auf über 150 °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 CuK_{α} ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$); $a = 20.023(7)$, $b = 10.053(6)$, $c = 40.819(12) \text{ \AA}$, $\beta = 91.12(1)^\circ$; 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**

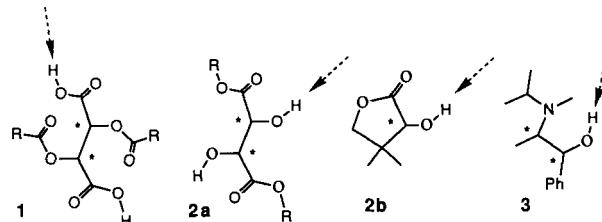
Von Dominique Potin, Kevin Williams und Julius Rebek, Jr.*

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)

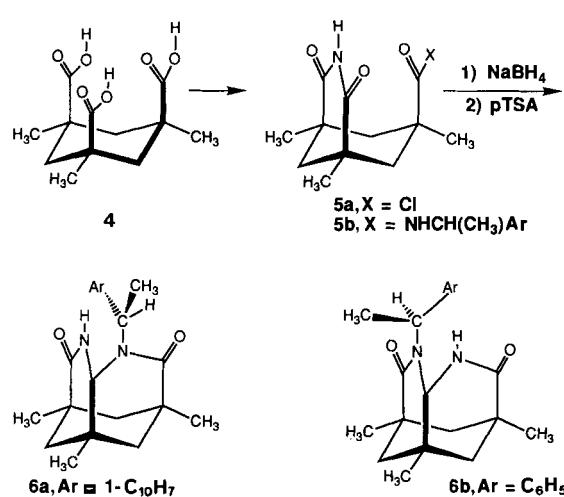
[**] Diese Arbeit wurde von Hoechst Celanese und der Rhône-Poulenc Santé (Stipendium für D. P.) gefördert.

ben mehrere Arbeitsgruppen erzielt, besonders die von *Duhamel*^[11], *Hünig*^[12] und *Fehr*^[13], 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^[4] und Alkylierungen^[5] erwiesen. Hier berichten wir über ihre Anwendung bei der asymmetrischen Protonierung von Enolaten.

Die Verbindungen, Derivate der Kempischen Tricarbonäure **4**^[6], sind leicht herzustellen^[4]. Kondensation von **4** mit Harnstoff, gefolgt von Umsetzung mit SOCl_2 , liefert das Säurechlorid **5a**, mit dem optisch aktive Amine unter Bildung von **5b** acyliert werden können. Reduktion der Amide **5b** mit NaBH_4 und nachfolgende Behandlung mit *para*-Toluolsulfinsäure (pTSA) führt zu den tricyclischen Lactamen **6**. Die Diastereomere fallen als leicht trennbares Gemisch an^[7]. Die durch Röntgenbeugungsanalyse^[8] 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 ¹H-NMR-Spektrum dieses Diastereomers ist hochfeldverschoben ($\delta = 3.5$, in CDCl_3), was auf eine Abschirmung durch das aromatische System hinweist. Mit (S)-Phenethylamin wurde das Diastereomer **6b** erhalten.

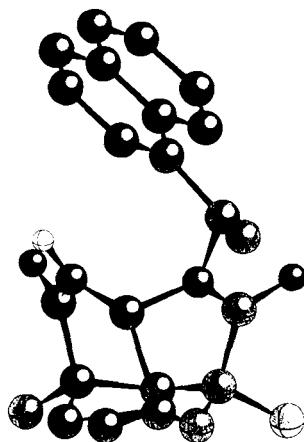
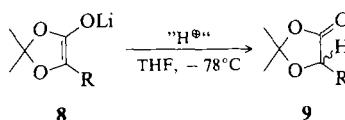


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall [8].

Zunächst wurde das von Hünig et al.^[2] beschriebene Test-Enolat **8a** protoniert, bei dem die Geometrie durch eine cyclische Anordnung fixiert ist. Mit der α -Hydroxycarbonylverbindung **2b** war ein Enantiomerenüberschüß (ee) von 53 % erhalten worden. Die relativ geringe Basizität von **8a** und die schwache Acidität des Dilactams **6** führten zu nichtreproduzierbaren Ergebnissen^[9]. Die Alkyl-substituierten Enolate **8b**–**8f** konnten jedoch protoniert werden (Tabelle 1).



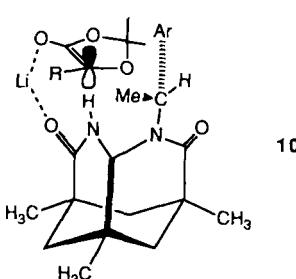
a, R = Ph; b, R = Me; c, R = Et; d, R = nBu; e, R = iPr; f, R = tBu; g, R = Bn

Tabelle 1. Asymmetrische Protonierung der Enolate **8** mit **6a** und **6b**.

Enolat	Protonenquelle	ee [%] [a]/Konfiguration [b]
8a	6a	0
8b	6a	9/(R)
8c	6a	28/(S)
8d	6a	33/(S)
8e	6a	76/(S)
8f	6a	91/(S)
8f	6b	72/(R)
8g	6a	50/(S)

[a] Ermittelt durch ^1H -NMR-Spektroskopie mit 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol als chiralem Verschiebungssreagens [10]. [b] Ermittelt durch Polarimetrie an **9**; siehe T. Polonski, *Tetrahedron* 39 (1983) 3131.

Wenn man die Stereochemie des Produkts mit der Form des Dilactams in Beziehung setzt, lässt sich mit **10** eine plausible Übergangsstruktur vorschlagen. Das Lithiumatom wird



wahrscheinlich von zwei Sauerstoffatomen chelatartig gebunden; die zweite Kontaktstelle zwischen Enolat und Protonierungsquelle ist das zu übertragende Proton. Schließlich ist eine sterische Wechselwirkung für die Struktur von **10** noch bedeutsam^[11]. Größere Gruppen R bleiben außerhalb der Käfigstruktur, wobei die Selektivität durch den Platzbedarf von R bestimmt wird; bei kleinen Substituenten, z. B. bei **8b**, beobachtet man nur einen vernachlässigbaren Enantiomerenüberschuss. Diese Überlegungen erklären die absolute Konfiguration der Produkte **9**.

Arbeitsvorschrift

Bei einem typischen Ansatz wurde 1 mmol des Dioxolanons^[12] bei -78°C zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (1.3–1.5 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min gerührt ($-78 \rightarrow -30^\circ\text{C}$), wieder auf -78°C gekühlt und in einen Kolben mit einer auf -78°C gehaltenen Suspension des Dilactams (1.7–1.8 mmol) in THF (5 mL) überführt. Nach 10 min ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und gab dann 10 mL CH_2Cl_2 und 3 mL gesättigte NH_4Cl -Lösung zu. Die organische Phase wurde mit HCl (10 %) und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Dilactam durch Zugabe von Pentan (1 mL) ausgefällt; der Überstand wurde zur Trockne eingeeignet und die Produkte **9** durch Destillation gereinigt (Ausbeuten > 80 %).

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4020]

- [1] a) L. Duhamel, P. Duhamel, J. C. Launay, J. C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2 1984, 421; b) L. Duhamel, J. C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2521; c) L. Duhamel, S. Fouquay, J. C. Plaquevent, *ibid.* 27 (1986) 4975.
- [2] U. Gerlach, S. Hünig, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1283.
- [3] C. Fehr, J. Galindo, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6909.
- [4] D. P. Curran, K. S. Jeong, T. A. Heffner, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9238.
- [5] K. S. Jeong, K. Parris, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* 102 (1990) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 555.
- [6] D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5140. Eine bequeme Synthese siehe bei J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2426.
- [7] Die Gesamtausbeute an **6a** bezogen auf die Kampsche Tricarbonsäure betrug 44 %; $F_p = 195\text{--}196^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = 89.7^\circ$ ($c = 1.51$, CH_2Cl_2). **6b** (43 %); $F_p = 107\text{--}109^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -252^\circ$ ($c = 1.04$, CH_2Cl_2). Alle neuen Verbindungen wurden durch hochauflöste Spektren charakterisiert.
- [8] Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] J. Rebek, Jr., *Chemtracts* 2 (1989) 337; *Angew. Chem.* 102 (1990) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 245. Die dort erwähnten Ergebnisse zur Protonierung von **8a** sind falsch.
- [10] W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 384.
- [11] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* 89 (1989) 347; J. Rebek, Jr., B. Askew, P. Ballester, M. Doa, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4119.
- [12] M. Farines, J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 332.

Spontane Bildung stabiler Phosphino(silyl)carbene aus instabilen Diazoverbindungen

Von *Gregory R. Gillette, Antoine Baceiredo* und *Guy Bertrand**

Die Fähigkeit von Übergangsmetallen, elektronenarme Verbindungen wie Carbene, Nitrene und Phosphinidene zu stabilisieren, ist allgemein bekannt. Seltener wurde hin-

[*] Dr. G. Bertrand, Dr. G. R. Gillette, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241
lié par conventions à l'Université Paul Sabatier et
à l'Institut National Polytechnique
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)