

parallele Packung der Arylgruppen und die ZnSC-Winkel von etwa 102.9° führen zu einem SZnS-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-Moleküls 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 vermindertem 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. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 (t, 6H, Et<sub>2</sub>O), 1.33 (s, 18H), 1.65 (s, 36H), 3.26 (q, 4H, Et<sub>2</sub>O), 7.45 (s, 4H). 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.

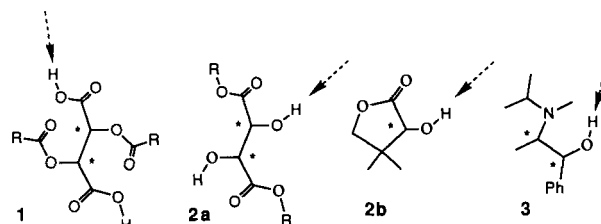
- [1] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
- [2] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [3] B. Krebs, G. Henkel in H. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 439.
- [4] A. Klug, D. Rhodes, *Trends Biochem. Sci.* 12 (1987) 466; R. M. Evans, S. M. Hollenberg, *Cell* 52 (1988) 1.
- [5] J. M. Berg, *Science* 232 (1986) 435.
- [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.\*

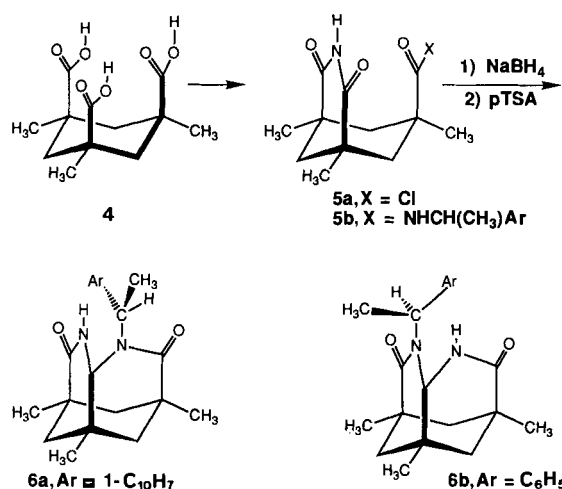
Eine wirksame chirale Protonenquelle ist ein Desiderat der modernen organischen Synthese, denn sie würde asymmetrische Carbonylverbindungen aus leicht erhältlichen Enolaten zugänglich machen. Fortschritte auf diesem Gebiet ha-

ben mehrere Arbeitsgruppen erzielt, besonders die von Duhamel<sup>[1]</sup>, Hünig<sup>[2]</sup> und Fehr<sup>[3]</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 Kempischen Tricarbonsäure **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*-Toluolsulfonsäure (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.

[\*] 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.

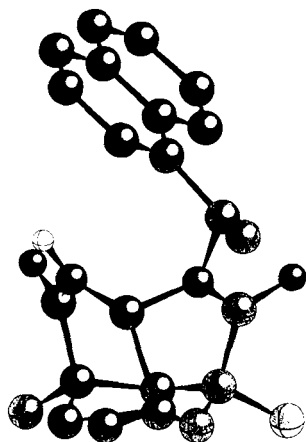
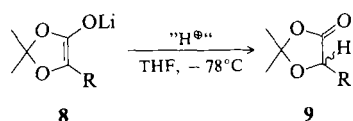


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall [8].

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



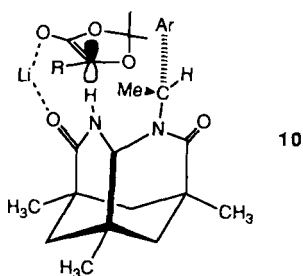
a, R = Ph; b, R = Me; c, R = Et; d, R = nBu; e, R = iPr; f, R = tBu; g, R = Bn

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

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

[a] Ermittelt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluor-ethanol als chiralem Verschiebungsreagens [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<sup>[11]</sup>. 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<sup>[12]</sup> bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (1.3–1.5 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min gerührt ( $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow -30^{\circ}\text{C}$ ), wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und in einen Kolben mit einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 3 mL gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zu. Die organische Phase wurde mit HCl (10%) und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen wurde das Dilactam durch Zugabe von Pentan (1 mL) ausgefällt; der Überstand wurde zur Trockne eingengt 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 Kempsche Tricarbonsäure betrug 44%;  $\text{Fp} = 195\text{--}196^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = 89.7^{\circ}$  ( $c = 1.51$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). **6b** (43%);  $\text{Fp} = 107\text{--}109^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -252^{\circ}$  ( $c = 1.04$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Alle neuen Verbindungen wurden durch hochaufgelöste 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, UP 8241  
lié par conventions à l'Université Paul Sabatier et  
à l'Institut National Polytechnique  
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)