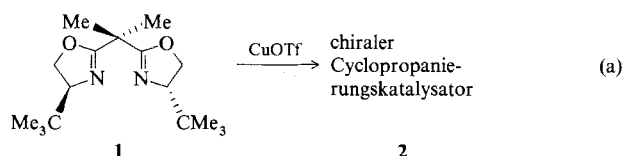


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

**„Bis(oxazoline)“ als Liganden für sich selbst organisierende, chirale Koordinationspolymere; Struktur eines Kupfer(I)-Katalysators für die enantioselektive Cyclopropanierung von Olefinen\*\***

Von David A. Evans\*, Keith A. Woerpel und Michael J. Scott

Vor kurzem berichteten wir, daß der 1:1-Komplex aus Kupfer(I)-trifluormethansulfonat ( $\text{Cu}^{\text{I}}$ -triflat,  $\text{CuOTf}$ ) und dem chiralen „Bis(oxazolin)“ **1** [\*\*\*] die enantioselektive Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigsäureestern katalysiert<sup>[1]</sup>. Diese Umsetzung verläuft mit 97 bis >99% ee, und bei geeigneter Wahl des Esters können disubstituierte Cyclopropane mit hoher *trans*-Selektivität gebildet werden. Obwohl Oxazoline schon früher als chirale Liganden eingesetzt worden waren<sup>[2]</sup>, fand man erst kürzlich, daß sich Bis(oxazoline) auch für Cyclopropanierungen<sup>[3, 4]</sup> und andere Reaktionen eignen<sup>[1, 4, 5]</sup>. Um die Koordinationschemie dieses vielseitigen  $C_2$ -symmetrischen Liganden<sup>[6]</sup> besser zu verstehen und die Herkunft der hohen Enantioselektivität zu ergründen, versuchten wir, den aktiven Katalysator zu isolieren. Wir beschreiben hier die Struktur des Bis(oxazolin)- $\text{CuOTf}$ -Komplexes **2** im Kristall, der ein ungewöhnliches chirales, nicht-racemisches, helicales Koordinationspolymer bildet. Ferner berichten wir über die Verwendung dieses Komplexes in hoehenantioselektiven Cyclopropanierungsreaktionen von Olefinen, die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Produkte und den Vergleich unserer Ergebnisse mit denjenigen anderer Arbeitsgruppen<sup>[3, 4]</sup>.



Das Bis(oxazolin)<sup>[7]</sup> **1** und  $\text{CuOTf} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[8]</sup> bilden in Dichlormethan einen Komplex, der als weißer Feststoff isoliert wurde [Gl. (a)]. Nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> bildet **2** (Abb. 1) ein einsträngiges helicales Polymer mit drei-

zähliger Symmetrie, in dem der Bis(oxazolin)-Ligand eine Brückenstellung zwischen zwei nahezu linear zweifach koordinierten Kupfer(I)-Ionen einnimmt. Aus der Struktur geht ferner hervor, daß das Triflat-Gegenion vom Metallzentrum dissoziiert ist. Der Ligand nimmt eine Konformation ein, bei der die *tert*-Butylgruppen vom Zentrum der Helix weg zeigen. Demgemäß dirigiert das Bis(oxazolin) **1** aufgrund seiner Chiralität sowohl den Aufbau des Polymers als auch die Windungsrichtung der Helix. Bisher wurde nur ein weiteres chirales, nicht-racemisches, helicales Koordinationspolymer beschrieben<sup>[10]</sup>. Anders als dieses und andere Koordinationspolymere und -oligomere mit mehrzähligen Liganden<sup>[11]</sup> beweist die Struktur des Komplexes **2**, daß auch zweizählige Liganden einen makromolekularen Aufbau bewirken können. Außerdem ist der Komplex **2** einer der wenigen durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Oxazolin-Metall-Komplexe<sup>[6b-d]</sup>. Was die Metall-Ligand-Abstände betrifft, so sind die Cu-N-Bindungslängen (1.88 Å) typisch für zweifach koordiniertes Kupfer(I) und entsprechen denen eines kürzlich beschriebenen biskoordinierten  $\text{CuOTf}$ -Bis(imin)-Komplexes<sup>[12]</sup>. Im festen Zustand kann **2**, trotz extremer Sauerstoffempfindlichkeit in Lösung, monatelang an der Luft ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Bei genauer Betrachtung der Kristallstruktur wird deutlich, daß die Kupfer(I)-Zentren durch die *tert*-Butylgruppen vor Oxidation geschützt werden.

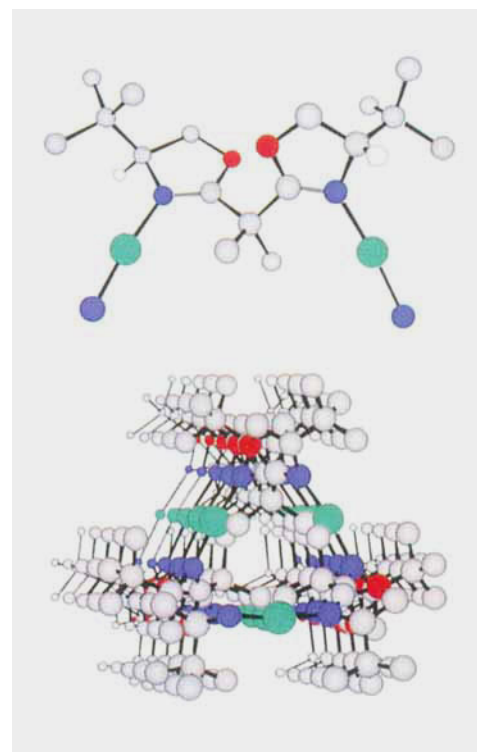


Abb. 1. Oben: Wiederholungseinheit des Kations von **2** im Kristall. Cu-N 1.88(1) Å, N-Cu-N 171.6(4)°. Unten: Das helicale Kation von **2**, entlang der dreifachen Schraubenachse gesehen.

[\*] Prof. D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott  
Department of Chemistry, Harvard University  
Cambridge, MA 02138 (USA)

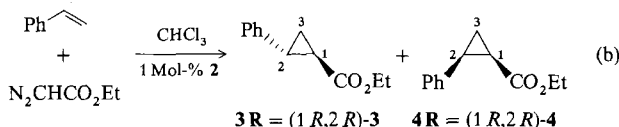
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation und den U.S. National Institutes of Health (Normalprogramm und NIH BRS Shared Instrumentation Grand Program 1 S10 RR01748-01A1, Bereitstellung von NMR-Einrichtungen) gefördert.

[\*\*\*] Bei **1** handelt es sich nach den IUPAC-Nomenklaturregeln um ein Bis-(dihydrooxazoly)propan.

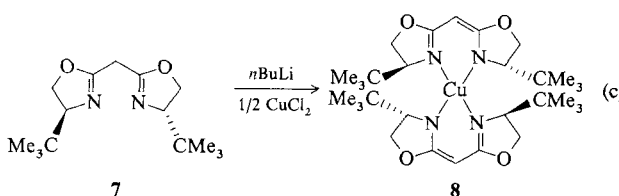
Mit dem Wissen, daß der Komplex **2** im festen Zustand polymer vorliegt, untersuchten wir seine Struktur in Lösung mit mehreren spektroskopischen Methoden. Scharfe Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2** bei 25 °C ( $\text{CDCl}_3$ ) wiesen darauf hin, daß der Komplex nicht paramagnetisch

ist. Diese Spektren zeigten auch nur *eine* Oxazolineinheit, was die Äquivalenz der beiden Heterocyclen aufgrund von Symmetrie oder Fluktuation beweist. Bei Zugabe von Ligand **1** im Überschuß (von 0 bis >2 Äquiv.) zu Lösungen von **2** wurden wiederum Spektren mit einem einzelnen Satz scharfer Signale erhalten, die sich aber von denen von **1** und **2** unterscheiden. Wir schließen daher auf einen raschen Austausch der Liganden und ein Aufbrechen der polymeren Struktur in Lösung. Dies wurde durch NMR-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigt, da die zwischen -50 und 0 °C erhaltenen Spektren von **2** keine Symmetrie aufweisen. Das IR-Spektrum von **2** in CHCl<sub>3</sub> zeigte, daß die Absorption für die C-N-Doppelbindung durch Komplexbildung zu längeren Wellenlängen hin verschoben wird. Ferner deutete eine starke Bande im IR-Spektrum bei 1280 cm<sup>-1</sup> auf nicht-koordiniertes Triflat in CHCl<sub>3</sub>-Lösung hin<sup>[13]</sup>. Durch Fast-Atom-Bombardment (FAB)-Massenspektrometrie wurde bestätigt, daß **2** ein Komplex aus **1** und CuOTf ist, da die Hauptfragmente Signale bei *m/z* 357, 651 und 506 ergeben, die den Ionen 1-<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>, (1)<sub>2</sub>-<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> bzw. 1-<sup>63</sup>CuOTf<sup>+</sup> entsprechen. Versuche, die Molekülmasse der gelösten Verbindung durch Dampfdruckmessung zu ermitteln, schlugen fehl. Hinsichtlich der Struktur in Lösung können wir zum jetzigen Zeitpunkt nur darauf schließen, daß der Ligand **1** an Cu<sup>I</sup> koordiniert ist, daß ein rascher Ligandenaustausch stattfindet und daß das Triflat-Anion vom Metallzentrum vollständig dissoziiert ist.

Der Komplex **2** erwies sich als guter Katalysator für die enantioselektive Cyclopropanierung von Olefinen durch Ethyldiazoacetat. Eine Probe **2** (1 Mol-%) wurde als Katalysator für die Cyclopropanierung von Styrol durch Diazoessigsäureethylester verwendet. Die Cyclopropancarbon säureethylester **3R** und **4R**<sup>[14]</sup> wurden mit 75 % Ausbeute im Verhältnis 73:27 isoliert [Gl. (b)]. Die Enantioselektivität betrug für jedes Isomer 98 % *ee*, was durch Kapillargaschromatographie der durch Amidierung mit (*R*)-1-Phenylethylamin erhaltenen Amide bestimmt wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn der Katalysator aus CuOTf und **1** in situ hergestellt wurde.

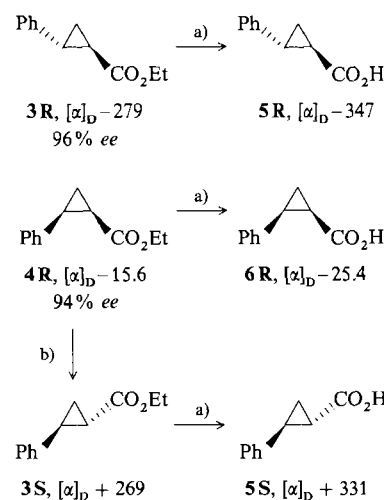


Die absoluten Konfigurationen der mit chiralen Bis(oxazolin)-Katalysatoren erhaltenen Produkte **3** und **4** waren Gegenstand einiger Verwirrung<sup>[1, 3a, 4]</sup>. Die Richtung der asymmetrischen Induktion zugunsten des Hauptdiastereomers **3** stimmt mit unabhängigen Studien von Masamune et al. und Pfaltz et al. überein, die den aus dem Liganden **7** erhaltenen Katalysator **8** einsetzten [Gl. (c)]. Die absolute Konfiguration des Nebenprodukts **4** war jedoch in den drei Arbeiten nicht gleich. Um dieses Problem zu lösen, verwendeten wir den Katalysator **8** in der Umsetzung (b) und erhielten **3R** (88 % *ee*) und **4R** (83 % *ee*), die gleichen Produkte wie bei Verwendung des Katalysators **2**, wobei für **4** aber eine ent-



gegengesetzte Konfiguration als früher angegeben<sup>[3a]</sup> beobachtet wurde. Außerdem haben wir nachgewiesen, daß der aus **7** und CuOTf erhaltene Katalysator ebenfalls zu den Produkten **3R** (98% *ee*) und **4R** (93% *ee*) führt<sup>[1]</sup>. Um diese Unklarheiten zu beseitigen, untersuchten wir die stereochemische Beziehung zwischen den Produkten **3** und **4**.

Die Ester **3R** (96% *ee*) und **4R** (94% *ee*) wurden separat zu den entsprechenden Säuren **5R** bzw. **6R** hydrolysiert. Der Vergleich der optischen Drehwerte dieser vier Verbindungen mit Literaturwerten läßt auf die im Schema 1 gezeigte Konfiguration schließen<sup>[15]</sup>. Um zu zeigen, daß die *cis*- und *trans*-Produkte an C-1 die gleiche Konfiguration haben, wurde das *cis*-Produkt **4R** mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid epimerisiert, wobei ein Gemisch der *trans*- und *cis*-Ester im Verhältnis >100:1 (Kapillargaschromatographie) entstand. Das Produkt wurde als *trans*-Ester **3S** identifiziert, der ungefähr



Schema 1. a) NaOH, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O; b) KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, THF, -78 °C → 0 °C.

den entgegengesetzten Drehwert wie das Cyclopropanierungsprodukt **3R** hat. Hydrolyse von **3S** lieferte die *trans*-Säure **5S**, die wiederum den entgegengesetzten Drehwert hat wie **5R**, das aus dem Cyclopropanierungsprodukt **3R** erhalten wurde. Wir ziehen daraus den Schluß, daß sich die Reaktionsprodukte durch die Konfiguration an dem die Phenylgruppe tragenden Kohlenstoffatom C-2 unterscheiden, an C-1 aber beide (*R*)-konfiguriert sind. Schließlich bestätigte die Röntgenstrukturanalyse des aus **3S** durch Umsetzung mit (*R*)-1-Phenylethylamin erhaltenen Amids, daß das Produkt tatsächlich das (*3S,4S*)-Isomer ist. Dieses Ergebnis sichert zusammen mit der chemischen Korrelation zweifelsfrei die stereochemische Beziehung zwischen den 2-Phenylcyclopropanecarboxylat-Isomeren. Wir folgern daraus, daß der Masamune/Pfaltz-Katalysator (aus **8**) und der Komplex **2** die gleiche Richtung der Enantioselektivität bewirken.

Eingegangen am 18. November 1991 [Z 5027]

- [1] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728.
- [2] a) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499–507; b) H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *Organometallics* **1989**, *8*, 821–826; c) G. Balvoine, J. Clinet, I. Lellouche, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5141–5144.
- [3] a) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008; b) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *ibid.* **1991**, *32*, 7373–7376.
- [4] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [5] a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horiyama, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846–848; b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *ibid.* **1991**, *10*, 500–508; c) E. J. Corey, N. Imai,

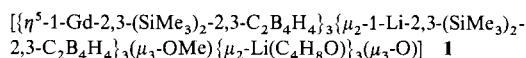
- H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728–729; d) G. Helmchen, A. Krotz, K. T. Ganz, D. Hansen, *Synlett* **1991**, 257–259. e) Eine kurze Übersicht über diese Ligandenfamilie findet sich bei: C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 556–558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 542–543.
- [6] Mehrere, kürzlich erschienene Veröffentlichungen behandeln Oxazolin-Metallkomplexe: a) M. Onishi, K. Isagawa, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 155–156; b) J. Hall, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1–6; c) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173–1180; d) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, D. Glasmacher, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 717–726.
- [7] Der Ligand **1** wurde durch Acylierung von *tert*-Leucinol mit Dimethylmalonsäuredichlorid und anschließende Cyclisierung mit Triphenylphosphan-Tetrachlorkohlenstoff-Triethylamin nach dem von Vorbrüggen et al. beschriebenen Verfahren (H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4471–4474) in > 60 % Gesamtausbeute hergestellt.
- [8] R. G. Solomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300–3310.
- [9] Kristallographische Daten: Trigonal,  $P3(1)21$ ,  $a = 11.632(2)$ ,  $c = 15.554(7)$  Å,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ ,  $T = 193$  K,  $Z = 3$ . Die schweren Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen plaziert und anisotrop verfeinert. Die endgültigen Werte für 136 Parameter aus 1228 zur Verfeinerung verwendeten Reflexen mit  $F_o^2 > 3\sigma F_o^2$  betragen  $R = 0.063$  und  $R_w = 0.072$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698–1700.
- [11] Beispiele: a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; b) O. J. Gelling, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 917–919, zit. Lit.
- [12] J. F. Modder, J.-M. Ernsting, K. Vrieze, M. de Wit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1208–1214.
- [13] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17–33.
- [14] Die Bezeichnungen „R“ und „S“ der Verbindungen **3–6** beziehen sich auf die Konfiguration an C-1.
- [15] a) *trans*-2-Phenylcyclopropanecarbonsäure: Y. Inoue, T. Sugita, H. M. Walborsky, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 1695–1699; b) *cis*-2-Phenylcyclopropanecarbonsäure: T. Aratani, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *ibid.* **1970**, *26*, 1675–1684.

## Synthese und Struktur des ersten dreikernigen Halbsandwich-Carborangadolinium(III)-Clusters\*\*

Von Aderemi R. Oki, Hongming Zhang und Narayan S. Hosmane\*

Der Cyclopentadienylligand und viele seiner *C*-substituierten Derivate sind in der metallorganischen Chemie weit verbreitet<sup>[1]</sup>. Obwohl bereits nahezu alle s-, p-, d- und f-Elemente mit diesen Liganden komplexiert wurden, sind erst wenige Cyclopentadienylgadoliniumkomplexe strukturell charakterisiert worden<sup>[2]</sup>. Dreikernige  $\pi$ -Organogadoliniumkomplexe sind darüber hinaus in der Literatur nicht beschrieben<sup>[3]</sup>. Der erste Carboran-Komplex eines f-Elements ist der Urankomplex  $[\{Li^+(thf)_4\}_2\{commo-3,3'-UCl_2(3,1,2-UC_2B_9H_{11})_2\}]^{2-}$ , dessen gewinkelte Sandwich-Struktur über eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt wurde<sup>[4]</sup>. Seither wurden einige *closo*- und *commo*-Lanthanoidkomplexe (Halbsandwich bzw. Sandwich) mit *nido*- $C_2B_9$ - und *nido*- $C_2B_{10}$ -Carboranliganden beschrieben<sup>[5]</sup>; Carborangadoliniumkomplexe waren bisher jedoch noch unbekannt. Wir berichten hier über die Herstellung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des ersten *closo*-Carborangadolinium(III)-Clusters **1**. Soweit uns bekannt ist, handelt es sich

bei **1** auch um den ersten dreikernigen  $\mu_3$ -sauerstoffverbrückten Halbsandwich- $\pi$ -Komplex von  $Gd^{III}$ .



Wird das THF-solvatisierte Salz  $Li_2[2,3-(SiMe_3)_2-C_2B_4H_4] \cdot 2^{[6]}$  mit wasserfreiem  $GdCl_3$  im molaren Verhältnis 2:1 in wasserfreiem THF versetzt und danach extrahiert, so fallen nach der Kristallisation des Produkts aus *n*-Hexan/THF (95:5, wasserfrei) hellgelbe, transparente, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von **1** in 58 % Ausbeute an. Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung können von **1** keine brauchbaren NMR-Spektren aufgenommen werden. Das IR-Spektrum von **1** in Lösung zeigt jedoch drei Streckschwingungen terminaler B-H-Gruppen (vermutlich wegen deren Wechselwirkung mit den Metallzentren). Derartige Feinstrukturen wurden schon in den IR-Spektren von *closo*-[1,1,1,1-(thf)<sub>4</sub>-1,2,3-Ln $C_2B_9H_{11}$ ] (Ln = Sm<sup>II</sup>, Yb<sup>II</sup>)<sup>[5c]</sup> beobachtet. Die Struktur von **1** konnte dann über eine Röntgenbeugungsanalyse zweifelsfrei ermittelt werden<sup>[7]</sup>.

Diese zeigt, daß der Cluster **1** aus sechs Carborankäfigen, drei THF-Molekülen, drei Gd- und sechs Li-Atomen aufgebaut und annähernd  $C_3$ -symmetrisch bezüglich der Achse durch die Atome O(100) und O(120) ist (Abb. 1). Die Metall-

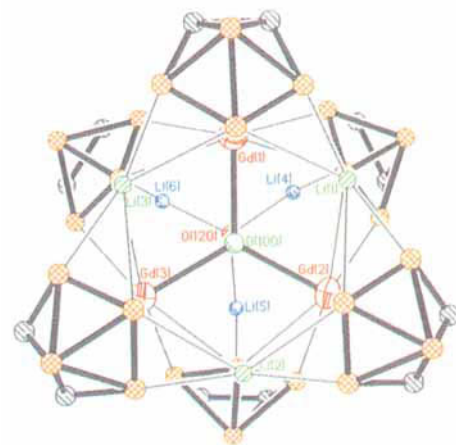


Abb. 1. Perspektivische Aufsicht auf die  $C_2B_4$ -Carborankäfige und die gleichseitigen Dreiecke aus Gd- und Li-Atomen in **1**.

atome bilden ein dreifach überdachtes trigonales Prisma, wobei die Gd-Atome die Dachpositionen einnehmen. Die oberen und unteren  $Li_3$ -Dreiecksflächen [Li(1), Li(2) und Li(3) bzw. Li(4), Li(5) und Li(6)] sind parallel angeordnet (Diederwinkel  $1.1^\circ$ ) und bilden mit der zentralen  $Gd_3$ -Dreiecksebene [Gd(1), Gd(2) und Gd(3)] einen Diederwinkel von  $1.0$  bzw.  $1.4^\circ$ . Das  $\mu_3$ -verbrückende Sauerstoffatom O(100) liegt nur  $0.22$  Å oberhalb der  $Gd_3$ -Ebene. Das Methoxysauerstoffatom O(120) verbindet unter Bildung eines Tetraeders die apicalen Li-Atome der drei unteren *closo*-Li-thiacarborane und liegt  $0.72$  Å unterhalb dieser  $Li_3$ -Ebene. Die Abstände zwischen den käfigverbrückenden und THF-solvatisierten Li-Atomen der oberen Ebene sind mit  $4.04(3)$ ,  $4.10(3)$  und  $4.11(3)$  Å deutlich länger als die Abstände in der zentralen  $Gd_3$ -Ebene [ $3.772(2)$ ,  $3.778(2)$  und  $3.786(2)$  Å] und die in der unteren  $Li_3$ -Ebene [ $2.92(3)$ ,  $2.96(3)$  und  $2.94(3)$ ]. Das Besondere dieser Struktur ist, daß die beiden ecliptisch zueinander stehenden Li-Dreiecke bezüglich der zentralen Ebene aus drei apicalen Gd-Atomen jeweils gestaffelt angeordnet sind (Abb. 1 und 2).

[\*] Prof. Dr. N. S. Hosmane, Dr. A. R. Oki, Dr. H. Zhang  
Department of Chemistry, Southern Methodist University  
Dallas, TX 75275 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-9100048), der Robert A. Welch Foundation (Grant N-1016) sowie dem Petroleum Research Fund (von der American Chemical Society verwaltet) gefördert.