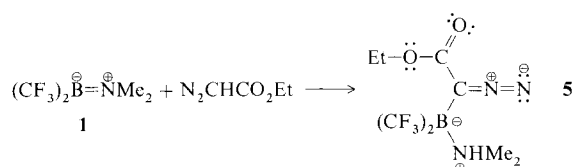


Diazoessigsäureethylester reagiert dagegen ganz anders mit **1**. Bei  $-120^\circ\text{C}$  entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der borylierte Diazoessigsäureester **5**. Dieser ist thermisch ähnlich stabil wie Diazoessigester selbst und schmilzt unzersetzt bei  $84^\circ\text{C}$ . Die Konstitution von **5** folgt aus den IR- und NMR-Spektren sowie einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup>. Aus ihr geht hervor (Abb. 2), daß die Ethoxycarbonyldiazomethan-Gruppierung einschließlich des B-Atoms innerhalb  $\pm 0.06\text{ \AA}$  planar ist. Diese Planarität sowie die Kürze der C(3)-C(4)-Bindung ( $1.441\text{ \AA}$ ) sind Kennzeichen für ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem in diesem Molekülteil. Der B-C(3)-Abstand ist normal<sup>[7]</sup>. Auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung sei hingewiesen.



setzt bei  $84^\circ\text{C}$ . Die Konstitution von **5** folgt aus den IR- und NMR-Spektren sowie einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup>. Aus ihr geht hervor (Abb. 2), daß die Ethoxycarbonyldiazomethan-Gruppierung einschließlich des B-Atoms innerhalb  $\pm 0.06\text{ \AA}$  planar ist. Diese Planarität sowie die Kürze der C(3)-C(4)-Bindung ( $1.441\text{ \AA}$ ) sind Kennzeichen für ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem in diesem Molekülteil. Der B-C(3)-Abstand ist normal<sup>[7]</sup>. Auf die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung sei hingewiesen.

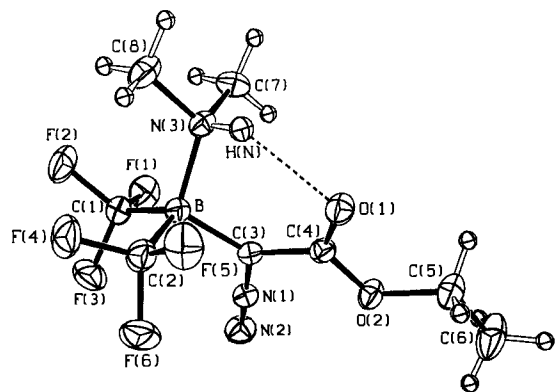


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall (perspektivische Darstellung). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] mit Standardabweichung in Klammern: B-N(3)  $1.612(4)$ , B-C(1)  $1.615(5)$ , B-C(2)  $1.624(5)$ , B-C(3)  $1.608(4)$ , C(3)-C(4)  $1.441(4)$ , C(3)-N(1)  $1.321(4)$ , N(1)-N(2)  $1.123(3)$ , C(4)-O(1)  $1.217(3)$ , C(4)-O(2)  $1.341(3)$ , H(N)-O(1)  $2.18(3)$ ; C(3)-B-N(3)  $107.0(2)$ , C(1)-B-C(2)  $109.0(3)$ , B-C(3)-C(4)  $124.6(3)$ , B-C(3)-N(1)  $120.2(3)$ , C(4)-C(3)-N(1)  $115.0(2)$ , C(3)-N(1)-N(2)  $178.6(3)$ , N(3)-H(N)-O(1)  $141(3)$ .

Die Azoniaboratacyclopropane **2–4** sind die ersten BNC-Dreiringe, bei denen Bor und Stickstoff in der Koordinationszahl vier vorliegen. Damit sind sie die ersten BN-Isostere des Cyclopropan, während entsprechende Isostere des Cyclopropens bereits länger bekannt sind<sup>[9]</sup>. Die Cyclopropanierung der B-N-Doppelbindung ist ein Novum, da Borane mit Diazomethan eher  $\text{CH}_2$  in Bor-Element-Bindungen unter Beibehaltung der Koordinationszahl drei am Bor inserieren<sup>[10]</sup>. Der induktive Effekt beider Trifluormethylgruppen läßt ein Bor-Atom elektronisch so verarmen, daß es eine Absättigung durch Erhöhung der Koordinationszahl auf vier anstrebt. Die Reaktion, die **1** mit Diazoessigsäureethylester eingeht, folgt dem gleichen Prinzip und entspricht der bekannten Reaktion mit Carbonylverbindungen  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{COR}^2$ , bei der dimethylaminstabilisierte Bis(trifluormethyl)borane des Typs  $(\text{CF}_3)_2\text{B}(\text{R}^1\text{CHCOR}^2) \cdot \text{HNMe}_2$  gebildet werden<sup>[5]</sup>. Borylierte Diazomethanderivate mit Bor der Koordinationszahl drei sind dagegen wohlbekannt<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**2–4**: Zu  $2.0\text{ g}$  ( $10.3\text{ mmol}$ ) **1**, gelöst in  $15\text{ mL}$  wasserfreiem Pentan, werden bei  $-10^\circ\text{C}$   $11.8\text{ mmol}$  Diazomethan, Trimethylsilyldiazomethan bzw. Benzyl(tri-

methylsilyl)diazomethan als etherische Lösung getropft. **2, 3**: Die Reaktionsmischung wird  $1\text{ h}$  bei Raumtemperatur gerührt und anschließend an der Hochvakuumapparatur fraktionierend kondensiert. **2** und **3** werden in einer Falle bei  $-10^\circ\text{C}$  ausgefroren. **4**: Die Reaktionsmischung wird  $1\text{ d}$  bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. **4** wird aus dem verbleibenden schwarzen Rückstand durch Sublimation bei  $40^\circ\text{C}$  im Hochvakuum isoliert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert.

**5**: Zu  $2.0\text{ g}$  ( $10.3\text{ mmol}$ ) **1**, gelöst in  $15\text{ mL}$  wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , werden bei  $-120^\circ\text{C}$   $11.0\text{ mmol}$  Diazoessigsäureethylester getropft. Die Reaktionsmischung wird unter Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum von  $-70^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt und der Rückstand aus Aceton/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute/Fp: **2**:  $95\%/30^\circ\text{C}$ ; **3**:  $97\%/35^\circ\text{C}$ ; **4**:  $56\%/74^\circ\text{C}$ ; **5**:  $98\%/84^\circ\text{C}$ . Spektroskopische Daten von **2–5** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Eingegangen am 22. Oktober 1992 [Z 5637]

- [1] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th. Ed. 1952–* (Organoborverbindungen) Bd. 13/3a/3b/3c, Thieme, Stuttgart, **1982, 1983** bzw. **1984**.
- [2] D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 125–137.
- [3] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 283–300.
- [4] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, 253–267.
- [5] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] a) Einkristalle von **4** wurden aus Dichlormethan/Petrolether erhalten:  $a = 7.396(3)$ ,  $b = 10.840(4)$ ,  $c = 12.277(6)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.93(3)$ ,  $\beta = 95.66(4)$ ,  $\gamma = 108.71(3)^\circ$ ,  $V = 924.1(7)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.327\text{ g cm}^{-3}$ ,  $P_1$  (Nr. 2);  $T = 299\text{ K}$ ; Meßbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ : 3249 unabhängige Reflexe,  $R = 0.055$  für 2185 beobachtete Reflexe ( $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ ) und 246 Parameter,  $R_w = 0.068$  ( $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0003 F_0^2)$ ). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 793, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Vgl. A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, B. Krumm, G. Pawelke, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 772–782.
- [8] Einkristalle von **5** wurden aus Aceton/Petrolether erhalten:  $a = 15.125(2)$ ,  $b = 12.678(1)$ ,  $c = 14.406(3)\text{ \AA}$ ,  $V = 2762.5(7)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.476\text{ g cm}^{-3}$ ,  $P_1$  (Nr. 60);  $T = 300\text{ K}$ , Meßbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ : 2427 unabhängige Reflexe,  $R = 0.053$  für 1557 beobachtete Reflexe ( $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ ) und 198 Parameter,  $R_w = 0.052$  ( $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0002 F_0^2)$ ). Siehe auch [6b].
- [9] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1069–1071; A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *ibid.* **1989**, 122, 595–601; B. Glaser, H. Nöth, *ibid.* **1985**, 97, 424–425; M. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5856–5857.
- [10] H. S. Turner, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1405; J. Goubeau, K. H. Rohwedder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 604, 168–178.

## Stereodivergente enantioselektive Synthese durch Nutzung ungewöhnlich großer kinetischer H/D-Isotopeneffekte bei der Deprotonierung\*\*

Von Dieter Hoppe\*, Mario Paetow und Folker Hintze

Wir berichten im folgenden über eine neue Strategie in der enantioselektiven Synthese, die auf der Diskriminierung einer Base zwischen Protonen und Deuteronen in sonst gleicher chemischer Umgebung beruht. Primäre kinetische H/D-Isotopeneffekte bei Deprotonierungen von CH-Säuren betragen in der Regel  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2–7$ <sup>[1]</sup>. Nur in Ausnahmefällen wurden höhere Werte ermittelt, die dem Wirksamwerden

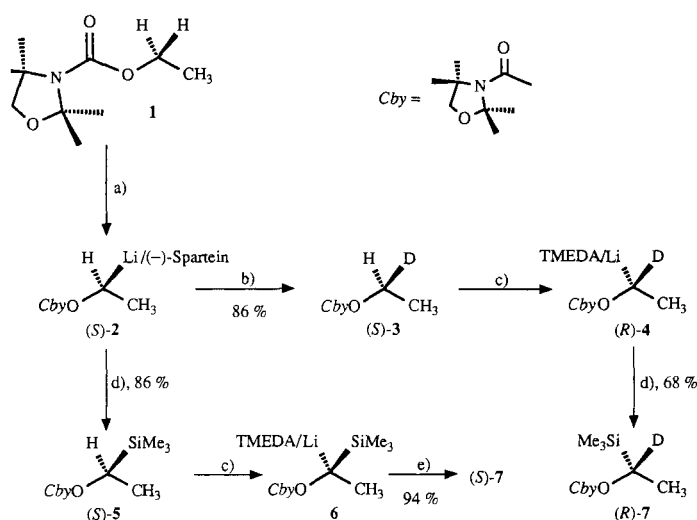
[\*] Prof. Dr. D. Hoppe  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

M. Paetow, F. Hintze  
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

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

eines quantenmechanischen Tunneffekts<sup>[2]</sup> zugeschrieben werden. So wird für die Deprotonierung von 2-Nitropropan mit 2,6-Dimethylpyridin ein Wert von  $k_H/k_D = 24$  angegeben<sup>[3]</sup>. Der aus der Heisenbergschen Unschärfebeziehung resultierende größere Bereich für den Wirkradius des leichteren Protons sollte sich insbesondere bei tiefer Temperatur, bei sterisch abgeschirmten Reaktionszentren und im aprotischen Medium in hohen Isotopeneffekten niederschlagen.

Wir beobachteten beim Versuch, das (*S*)-(1-Deuterioethyl)carbamat (*S*)-3, das durch Deprotonierung von **1** mit *sec*-Butyllithium/(–)-Sparteine<sup>[4, 5]</sup> in Ether (4 h, –78 °C) und anschließende Deuterierung mit [D<sub>1</sub>]Methanol hergestellt worden war, erneut unter diesen Bedingungen zu lithiieren, eine sehr schleppende Umsetzung: Das nach dem Abfangen des Lithium-Carbanions (*S*)-2 mit Chlortrimethylsilan erwartete Produkt (*S*)-5 wurde in nur 6 % Ausbeute erhalten, während eine auf gleiche Weise aus **1** bereitete Probe von (*S*)-5 in 86 % Ausbeute mit  $\geq 96\%$  *ee*<sup>[6]</sup> entstand<sup>[7, 8]</sup> (Schema 1). Da das D-Atom in (*S*)-3 die ste-

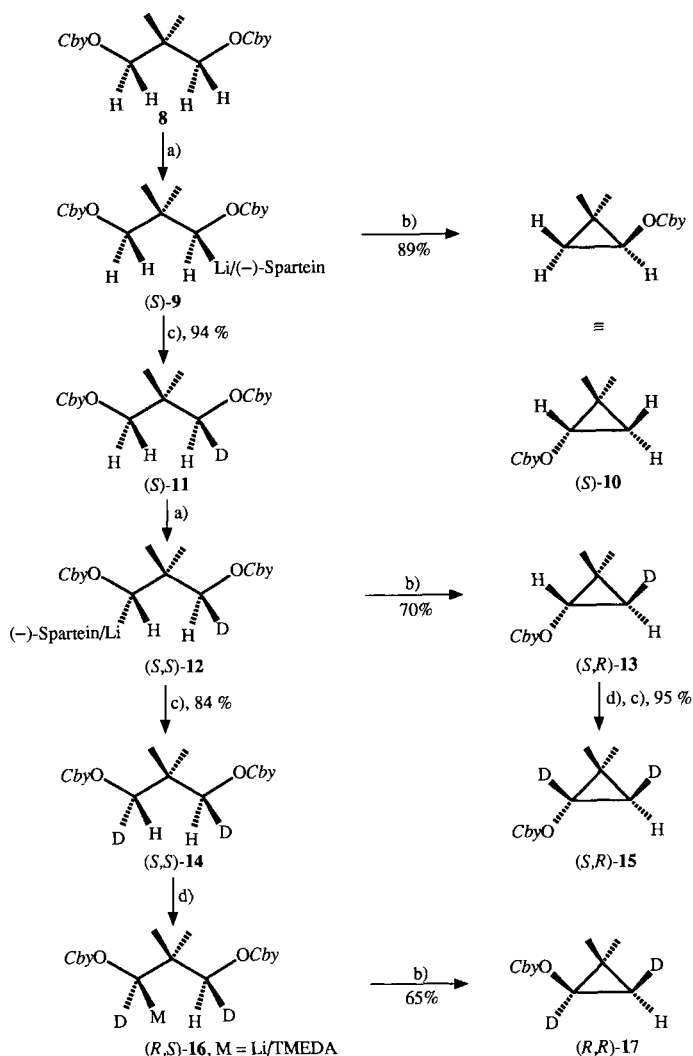


Schema 1. a) 1.4 Äquiv. *s*BuLi/(–)-Sparteine, ca. 0.2 M in Ether, –78 °C, 4 h; b) 1.6 Äquiv. CH<sub>3</sub>OD bei –78 °C; c) 1.4 Äquiv. *s*BuLi/TMEDA, –78 °C, 4 h; d) 1.6 Äquiv. Me<sub>3</sub>SiCl bei –78 °C; e) 1.6 Äquiv. CH<sub>3</sub>COOD bei –78 °C.

risch günstigere Position (im Vergleich zum 1-H-Atom) für eine Ablösung durch die chirale Base besetzt<sup>[9]</sup>, muß die Reaktionsträgheit in einem ungewöhnlich hohen Isotopeneffekt begründet sein. Im folgenden Experiment wurde die konfigurate Beschränkung aufgehoben, indem man (*S*)-3 ( $>99\%$  D)<sup>[10]</sup> in Gegenwart des achiralen Komplexbildners *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) anstelle von (–)-Sparteine umsetzte. Nun bestimmen allein Isotopeneffekte die relative Geschwindigkeit der Ablösung von 1-H und 1-D in (*S*)-3 und man gewann nach der Silylierung (*R*)-7 mit  $\geq 95\%$  *ee*<sup>[6, 7]</sup> bei einem Gehalt von 1.3 % 1-H<sup>[11]</sup>. Damit muß der Quotient  $k_H/k_D$  mindestens 70 betragen. Das Enantiomer (*S*)-7 gewann man zum Vergleich durch Deprotonierung und Deuterolyse des Isotopomers (*S*)-5 über das Anion (*S*)-6 (95% *ee*)<sup>[7, 12–14]</sup>.

Propandiyldicarbamate wie **8**<sup>[15]</sup> tragen zwei homotope Methylengruppen mit jeweils enantiotopen Protonen (Schema 2). In einer Serie von Experimenten demonstrieren wir, wie sich das achirale Edukt **8** zur Synthese nahezu enantiomerenreiner, spezifisch deuterierter Cyclopropane nutzen läßt. Der in üblicher Weise erzeugte (–)-Sparteine-Komplex

(*S*)-**9**<sup>[15]</sup> reagiert unter dem Einfluß von Chlortrimethylsilan unter 1,3-Cycloeliminiierung zum Cyclopropylcarbamat (*S*)-**10**<sup>[15, 16]</sup>, während die Deuterolyse das markierte Dicarbamat (*S*)-**11** ergibt (97.5 % D<sub>1</sub>)<sup>[17]</sup>. Die erneute Deprotonierung von (*S*)-**11**, gefolgt von der Cyclisierung, liefert das *trans*-Cyclopropan (*S,R*)-**13**<sup>[16]</sup> mit 97% *ee*<sup>[18]</sup> und 96.1 % D<sup>[17]</sup>. Nach der Korrektur durch den ursprünglichen Deute-



Schema 2. a) 2.0 Äquiv. *s*BuLi/(–)-Sparteine, –78 °C, 2.5 h, in Ether; b) 2.2 Äquiv. Me<sub>3</sub>SiCl bei –78 °C; c) 3.0 Äquiv. CH<sub>3</sub>OD bei –78 °C; d) 2.0 Äquiv. *s*BuLi/TMEDA, –78 °C, 2.5 h, in Ether.

rierungsgrad errechnet sich somit ein Verhältnis der Lithiierung der 3-CH<sub>2</sub>- und der 1-CHD-Gruppe in (*S*)-**11**, welche zu (*S,S*)-**12** bzw. (*S*)-**9** führt, von ca. 70:1. (*S,R*)-**13** wurde durch Lithiierung und Deuterolyse in das Deuteriocyclopropan (*S,R*)-**15**<sup>[16]</sup> (93 % D<sub>2</sub>)<sup>[17]</sup> überführt. Das Epimer (*R,R*)-**17**<sup>[16]</sup> (96.1 % D<sub>2</sub>)<sup>[17]</sup> unterscheidet sich von (*S,R*)-**15** lediglich in der Konfiguration des Isotopenmusters; wir gewannen es durch Deuterolyse von (*S,S*)-**12** zu (*S,S*)-**14** (96.7 % D<sub>2</sub>)<sup>[17]</sup> und dessen TMEDA-assistierte Lithiierung mit nachfolgender 1,3-Cycloeliminiierung. (*S,R*)-**15** und (*R,R*)-**17** zeigen gleiche Drehwerte entgegengesetzten Vorzeichens<sup>[16]</sup>.

Wir haben damit eine einfache Methode zur stereodivergierenden Synthese nahezu enantiomerenreiner und stereospezifisch isotopenmarkierter Alkoholderivate gefunden. Sie

basiert auf folgenden Voraussetzungen, die im gewählten System hervorragend erfüllt sind:

1. Möglichkeit zur Erzeugung des Carbanions durch Deprotonierung bei tiefer Temperatur.
2. Große, durch Tunneln verstärkte H/D-Isotopeneffekte.
3. Konfigurationsstabilität der carbanionischen Zwischenstufe.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1.4 (2.0) Äquiv. (–)-Sparteine oder TMEDA in 10 mL Ether wurden unter Rühren bei –70 bis –78 °C 1.4 (2.0) Äquiv. einer ca. 1.4 N Lösung von sBuLi in Cyclohexan/Isopentan injiziert; die Lösung wurde bei dieser Temperatur mit 2 mmol des in 2–4 mL Ether gelösten Carbamats versetzt, und nach 4 h (2.5 h) Rühren unter –70 °C wurde die angegebene Menge CH<sub>3</sub>OD, Me<sub>3</sub>SiCl oder CH<sub>3</sub>COOD hinzugefügt. Die Lösung wurde 16 h nachgerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Nach der wäßrigen Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Pentan) gereinigt [4].

Eingegangen am 22. Oktober 1992 [Z 5636]

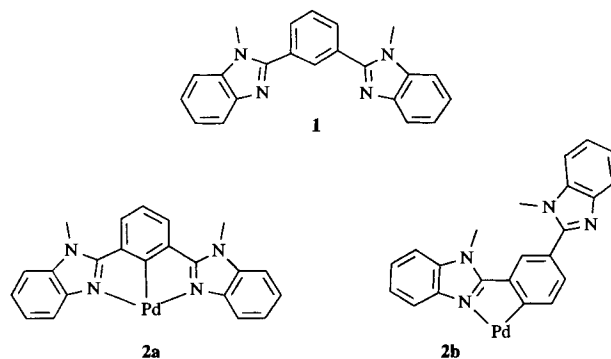
- [1] Übersichten: a) G. Lamaty in *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: E. Buncl, C. C. Lee), Elsevier, Amsterdam, **1976**, S. 33; b) K. T. Lefk, *ibid.*, S. 89.
- [2] Übersichten: a) P. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London, **1980**; b) L. B. Sims, D. E. Lewis in *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: E. Buncl and C. C. Lee), Elsevier, Amsterdam **1984**, S. 161.
- [3] E. S. Lewis, L. H. Funderburk, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2322, zit. Lit.
- [4] a) F. Hintze, P. Tebben, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422; b) F. Hintze, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, 1216; c) J. Schwerdtfeger, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1505.
- [5] Kurze Übersicht: P. Knochel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1486; Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1459.
- [6] 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart von 3.3 Mol-% Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethyl)-(+)-camphorato]praseodym(III) bestimmt. Wegen der Linienverbreiterung ist eine genauere Angabe der Werte nicht möglich.
- [7] [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (S)-**5**: –26.6 (c = 1.7, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), (R)-**7**: +26.0 (c = 1.2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> (S)-**7**: –27.4 (c = 1.1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).
- [8] Dieser Befund liefert zugleich den Beweis für folgende Annahmen: Die Selektion des chiralen Basensystems sBuLi/(–)-Sparteine ist kinetisch bestimmt. Das eintretende Deuteron nimmt, als Folge von doppelter Stereoretention und der Konfigurationsstabilität des Carbanions, die Position des zuvor abgelösten Protons ein.
- [9] Bei der von (–)-Sparteine assistierten Deprotonierung von achiralen Alkylcarbamaten wurde bislang in allen Fällen eine hohe Präferenz zur Selektion des *pro-S*-Protons festgestellt [4, 5, 15].
- [10] Eine vollständige Monodeuterierung (>99% D<sub>1</sub>, massenspektrometrisch bestimmt) wurde durch zweimalige Anwendung des Verfahrens erreicht.
- [11] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR).
- [12] Deuterierungsgrad 98.4% (300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR). Mit CH<sub>3</sub>OD erfolgt teilweise Zersetzung des Produkts (S)-**7**, Ausbeute 55–58%.
- [13] Dies ist zugleich der erste Nachweis eines in Lösung persistenten konfigurationsstabilen 1-Oxy-1-silyl-Carbanions [14].
- [14] a) Zu früheren experimentellen Hinweisen auf eine nur langsame Enantio-merisierung von racemischem 1-Methoxy-1-trimethylsilylmethyl-lithium siehe: G. Schmid, W. Hofheinz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 624.
- [15] a) M. Paetow, H. Ahrens, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5323; b) H. Ahrens, M. Paetow, D. Hoppe, *ibid.* **1992**, *33*, 5327.
- [16] (S)-**10**: 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.75 (dd, 1-H<sub>1</sub>), 0.66 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 6.1 Hz, <sup>3</sup>J(H,H; *trans*) = 3.4 Hz, <sup>3</sup>J(H,H; *cis*) = 6.7 Hz, 3-H<sub>1</sub>), 0.50 (dd, 3-H<sub>1</sub>); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +9.2 (c = 1.0, Aceton); (S,S)-**13**: 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H; *trans*) = 3.3 Hz, 1-H<sub>1</sub>), 0.48 (0.45) (d, 3-H<sub>1</sub>); [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> +11.8 (c = 1.0, Aceton); (S,S)-**15**: 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.48 (0.46) (s, 3-H<sub>1</sub>); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +7.0 (c = 1.1, Ether); (R,S)-**17**: 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.64 (s, 3-H<sub>1</sub>); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> –6.9 (c = 1.1, Ether).
- [17] Ermittelt durch GC-MS-Kopplung, chemische Ionisation mit NH<sub>3</sub> und Integration über die gesamte Peakfläche. Wir danken Herrn Dr. H. Luftmann, Münster, für diese Messungen.
- [18] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt in Gegenwart von 5.3 Mol-% Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethyl)-(+)-camphorato]europium(III) nach Überführung in den entsprechenden 1-Carbamoyloxy-1-cyclopropan-carbonsäuremethylester über das konfigurationsstabile 1-Anion von (S,R)-**13**.

## Eine trimere, durch Cyclopalladierung erhaltene Koordinationsverbindung mit einem hydrophoben Hohlraum\*\*

Von Stéphane Rüttimann, Gérald Bernardinelli und Alan F. Williams\*

Die supramolekulare Koordinationschemie ist ein Forschungsgebiet, dessen Entwicklung rasch voranschreitet und das Synthesewege zu komplexen molekularen Systemen bietet, die der Kombination strukturierter Ligand/Kationen mit eindeutigem stereochemischem Bedarf entspringen. Zwar galt bisher das Hauptaugenmerk der Synthese helicaler Komplexe<sup>[1]</sup> und Knotenverbindungen<sup>[2]</sup>, doch sollte es prinzipiell möglich sein, durch geschickte Wahl von Ligand und Metall-Ion eine Vielfalt an Strukturen zu erzeugen. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur eines Dreikernkomplexes mit einem hydrophoben Hohlraum, der sich durch Cyclometallierung mit anschließender Selbstorganisation bildet.

Mit Palladium(II)-Ionen sind leicht Cyclometallierungsreaktionen möglich<sup>[3]</sup>, und die Cyclometallierung des Liganden 1,3-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)benzol mbzimpH **1**<sup>[4]</sup> könnte zu zwei Produkten führen, die einem geschlossenen (Metallierung in 2-Stellung, **2a**) oder einem offenen System (Metallierung in 6-Stellung, **2b**) entsprechen. Letzteres enthält eine unkomplexierte Benzimidazol-Einheit, die ein weiteres Kation koordinieren kann, was den Aufbau einer größeren supramolekularen Einheit ermöglicht.



Schema 1. Der Ligand mbzimpH **1** und zwei mögliche Arten der Cyclopalladierung: in 2-Stellung (**2a**) oder in 6-Stellung (**2b**).

Die Umsetzung von mbzimpH **1** mit Pd(OAc)<sub>2</sub> in Eisessig führt zu einer gelben Lösung, aus der ein gelber Feststoff, der Komplex **3**, in 88% Ausbeute isoliert werden kann. Die Elementaranalyse von **3** ist in Einklang mit einer Formulierung als Cyclometallierungsprodukt [Pd(mbzimp)(OAc)], und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO) zeigt Signale von elf aromatischen Protonen in unterschiedlicher Umgebung, was die Abspaltung eines Protons während der Cyclometallierung bestätigt und die Struktur **2a** mit symmetrisch koordiniertem Liganden ausschließt.

Kristalle von **3** konnten in Acetonitril gezüchtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß diese die Zusan-

[\*] Dr. A. F. Williams, Dr. S. Rüttimann  
Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée  
Université de Genève  
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Stipendium-Nummer 20.30139.90).