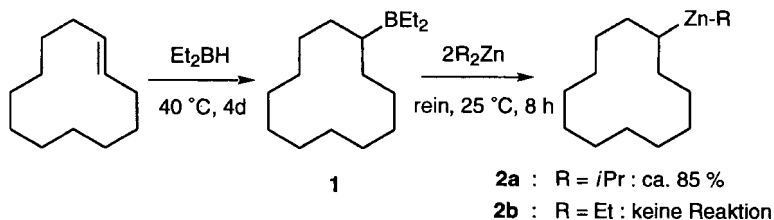


- [14] D. L. Strout, S. Zaric, S. Niu, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6068.
 [15] S. Al-Jibori, C. Crocker, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1572.
 [16] E. Lindner, K. A. Starz, H. J. Eberle, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1209.
 [17] E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller, R. Rawzi, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 127.
 [18] E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1986**, *5*, 2030; H. F. Klein, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 362.
 [19] J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3272.
 [20] A. Morvillo, A. Turco, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 103.
 [21] R. G. Bergman, P. F. Seidler, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4358; T. T. Wenzel, R. G. Bergman, *ibid.* **1986**, *108*, 4856.
 [22] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6492.
 [23] M. D. Fryzuk, K. Joshi, R. K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4498; M. D. Fryzuk, K. Joshi, R. K. Chadha, S. J. Rettig, *ibid.* **1991**, *113*, 8724.



Schema 1.

Stereoselektive Herstellung und Reaktionen von Cycloalkylzinkverbindungen**

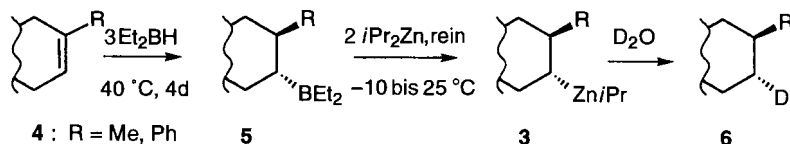
Laurent Micouin, Martin Oestreich und Paul Knochel*

Die Synthese chiraler Organometallverbindungen mit sekundären Alkylsubstituenten ist in den vergangenen zwei Jahrzehnten intensiv untersucht worden. Am erfolgreichsten war die Herstellung entsprechender Organolithiumverbindungen,^[1, 2] bei denen sich in α -Position zur Kohlenstoff-Lithium-Bindung ein Heteroatom befindet, so daß diese Reagentien präparativ handhabbar und konfiguratativ stabil sind. Organometallverbindungen mit einer stärker kovalenten Kohlenstoff-Metall-Bindung weisen selbst ohne ein α -Heteroatom eine höhere konfigurativen Stabilität auf; so sind Organozinkhalogenide über einen weiten Temperaturbereich konfigurativ stabil.^[3]

Leider gibt es keine allgemeine Methode, eine chirale Vorstufe stereoselektiv in eine chirale Organozinkverbindung zu überführen. So inserieren stereoisomerenreine, sekundäre Alkylzinkiodide Zinkmetall über einen Radikalmechanismus und liefern normalerweise eine Mischung aus stereoisomeren Organozinkverbindungen.^[3, 4] Wir haben festgestellt, daß sich Organoborverbindungen, die durch Hydroborierung von Alkenen erhalten wurden, mit Et_2Zn in Diorganozinkverbindungen überführen lassen. Während der Austausch bei primären Organoborverbindungen schnell verläuft, reagieren sekundäre Organoborane nur sehr langsam und nicht stereoselektiv.^[4, 5] So liefert die Umsetzung von diastereomerenreinem *trans*-2-Diethylboryl-1-methylcyclohexan mit Et_2Zn (großer Überschuß, rein, 25 °C, 40 h) eine 1:2-Mischung der *cis*- und *trans*-2-Methylcyclohexylzinkverbindungen in moderaten Ausbeuten.

Wie wir hier berichten, wird der Bor-Zink-Austausch dramatisch beschleunigt, wenn man $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ ^[6] statt Et_2Zn verwendet. Dieses experimentelle Vorgehen ermöglicht erstmals die Herstellung von stereoisomerenreinen Cycloorganozinkverbindungen,

die mit Elektrophilen verschiedener Klassen unter Retention der Konfiguration reagieren. So wird bei der Reaktion von Diethylborylcyclododecan **1** mit $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (2 Äquiv., rein, 25 °C, 8 h) die gemischte Isopropylcyclododecylzinkverbindung **2a** in ca. 85 % Ausbeute (durch Iodolyseexperimente ermittelt) gebildet. Wird Et_2Zn statt $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ verwendet, bildet sich unter denselben experimentellen Bedingungen keine korrespondierende Zinkverbindung **2b** (Schema 1).

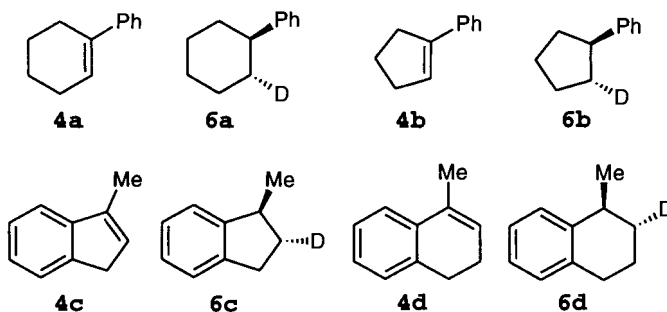


Schema 2.

 Tabelle 1. Ausbeuten an **6** sowie Bedingungen des Bor-Zink-Austauschs.

Eintrag	4	6	Temp. [°C] [a]	Zeit [h] [a]	<i>trans</i> : <i>cis</i> [b]	Ausb. [%] [c]
1	a	b	25	7	100:0	56
2	b	b	25	7	87:13	54
3	b	b	-10	10	98:2	56
4	c	c	25	7	88:12	47
5	c	c	-10	10	99:1	61
6	d	d	-10	10	97:3	60

[a] Temperatur bzw. Zeit für den Bor-Zink-Austausch. [b] Das *trans*:*cis*-Verhältnis wurde ^2H -NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Gesamtausbeute (bezogen auf das Olefin **4**) an isoliertem, analytisch reinem Produkt.



[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. L. Micouin, M. Oestreich
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
 Telefax: Int. + 6421/28-2189

[**] Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (L. M.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung. Darüber hinaus danken wir der Witco AG (Bergkamen), der BASF AG (Ludwigshafen), der CHEMETALL GmbH (Frankfurt) und der SIPSY SA (Avrillé, Frankreich) für die großzügigen Chemikalienspenden.

ter Retention der Konfiguration ablaufen (Eintrag 1 in Tabelle 1). Die Umsetzung von *trans*-Isopropyl(2-phenylcyclohexyl)zink **3a** mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ ^[8] führt über eine nicht isolierte und charakterisierte Zink-Kupfer-Verbindung mit derselben Selektivität zu **6a**. Dies läßt den Schluß zu, daß auch die Zink-Kupfer-Transmetallierung und die Deuterolyse eines Zink-Kupfer-Reagens unter Retention der Konfiguration ablaufen. Im Fall des Cyclopentans mit flexiblerer Konformation war die Stereoselektivität von der Temperatur abhängig, bei der der Bor-Zink-Austausch durchgeführt wurde. So erhielt man nach der Deuterolyse von **3b** das deuterierte Produkt **6b** in einem *trans:cis*-Verhältnis von 87:13, wenn der Bor-Zink-Austausch an *trans*-2-Diethylboryl-1-phenylcyclopentan **5b** bei 25 °C durchgeführt wurde; hingegen betrug das *trans:cis*-Verhältnis 98:2, wenn der Bor-Zink-Austausch bei –10 °C durchgeführt wurde (Einträge 2 und 3 in Tabelle 1). Ähnliches wurde auch bei 1-Methylinden **4c** (Einträge 4 und 5 in Tabelle 1) festgestellt. Interessanterweise konnte bei der Deuterolyse eines sekundären Zinkreagens wie *trans*-Isopropyl(2-phenylcyclopentyl)zink **3b**, das eine Woche bei 5 °C gelagert wurde, kein Selektivitätsverlust festgestellt werden (*trans:cis*-Verhältnis 98:2), d. h. diese Organozinkverbindungen behalten bei dieser Temperatur mindestens eine Woche ihre Konfiguration bei. Die Transmetallierung der sekundären Zinkreagentien **3** mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ führt zu **7**, das mit hoher Retention der *trans*-Konfiguration zu **8** und **9** allyliert und alkyliert werden kann (Schema 3, Tabelle 2).

Der Retentionsgrad der Konfiguration ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Wird die Alkinylierung bei Temperaturen > –50 °C durchgeführt, findet eine signifikante Epimerisierung statt. Während **3a** und die entsprechende Zink-Kupfer-Verbindung weniger empfindlich bezüglich der Reaktionsbedingungen sind, führt ein zusätzliches Äquivalent Zinkbromid bei **3b** zu erheblicher Isomerisierung. Für **8b** (Eintrag 3 in Tabelle 2) wurde ein *trans:cis*-Verhältnis von 66:34 festgestellt, was in deutlichem Gegensatz zum *trans:cis*-Verhältnis von 95:5 bei der Reaktion ohne Zinkbromid steht.

Wir haben eine neue Methode vorgestellt, mit der stereoselektiv Cycloorganozinkverbindungen hergestellt werden können, die nicht durch Heteroatome stabilisiert sind. Diese Organometallverbindungen reagieren in Gegenwart von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ stereoselektiv mit Kohlenstoff-Elektrophilen (Alkylierung, Alkinylierung). Die Herstellung von diastereomerenreinen aliphatischen Organozinkverbindungen mit dieser Reaktion und die Stereoselektivität der Abfangreaktionen dieser Organometallverbindungen werden derzeit untersucht.

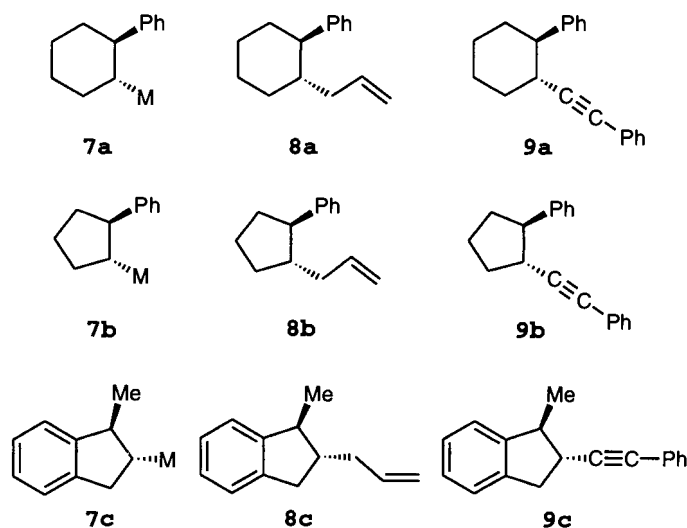
Experimentelles

9b: 4b (649 mg, 4.50 mmol) wurde nach dem Entgasen tropfenweise mit Diethylboran (1.32 g, 13.5 mmol, 3 Äquiv., hergestellt aus Triethylboran und Boran-Methylsulfid-Komplex) unter Argon bei 25 °C versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 d

Tabelle 2. Ausbeuten und *trans:cis*-Verhältnisse von **8** und **9**, die durch stereoselektive Reaktion von **7** mit Allylbromid bzw. 2-Brom-1-phenylacetylen erhalten wurden.

Eintrag	7 [a]	Produkt	<i>trans:cis</i> [b]	Ausb. [%] [c]
1	a	8a	98:2	46
2	a	9a	91:9	44
3	b	8b	95:5	36
4	b	9b	96:4	41
5	c	8c	90:10	57
6	c	9c	93:7	42

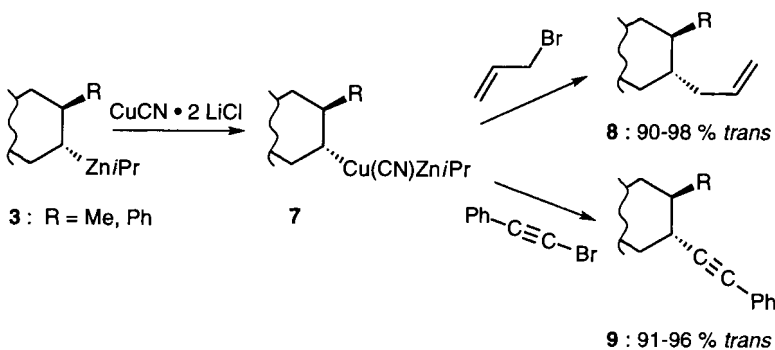
[a] M = $\text{Cu}(\text{CN})\text{Zn}i\text{Pr}$. [b] Das *trans:cis*-Verhältnis wurde durch GC-Analyse und aus den ¹³C-NMR-Spektren der Rohgemische ermittelt. [c] Gesamtausbeute (bezogen auf das Olefin **4**) an isoliertem, analytisch reinem Produkt.



bei 40 °C gerührt. Überschüssiges Diethylboran wurde abdestilliert (25 °C, 2 h) und $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (1.36 g, 9.00 mmol, 2 Äquiv.) vorsichtig mit einer Spritze bei 25 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde sofort auf –10 °C abgekühlt und 10 h unter Lichtausschluß bei dieser Temperatur gehalten. Eine Mischung aus CuCN (806 mg, 9.00 mmol, 2 Äquiv.) und LiCl (763 mg, 18.0 mmol, 4 Äquiv.) wurde im Vakuum getrocknet (130 °C, 3 h), in trockenem THF (9 mL) gelöst und auf –78 °C abgekühlt. Dann wurde überschüssiges $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ unter Lichtausschluß abdestilliert (25 °C, 1 h). Die Organozinkverbindung wurde mit trockenem THF (2 mL) verdünnt, auf –78 °C gekühlt und die $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ -Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei –78 °C gerührt und 2-Brom-1-phenylacetylen (1.63 g, 9.00 mmol, 2 Äquiv.) in trockenem THF (5 mL) innerhalb von 20 min so zugetropft, daß die Temperatur nicht über –70 °C stieg. Die Reaktionsmischung wurde auf 25 °C erwärmt, aufgearbeitet und das Rohprodukt flashchromatographisch (Petrolether) gereinigt. Es wurde eine schwach gelbe Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 459 mg (1.82 mmol, 41 %).

Eingegangen am 28. August 1996 [Z 9506]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Kupfer · Zink



Schema 3.

- [1] a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201–1202; b) V. J. Jephcote, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 800–802; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1529–1535; c) J. M. Chong, E. K. Mar, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7709–7716; d) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkar, K. M. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4399–4402; e) R. J. Lindermann, A. Ghannam, *ibid.* **1990**, *112*, 2392–2398; f) J. M. Chong, E. K. Mar, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1981–1984; g) J. M. Chong, S. B. Park, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2220–2222; h) W. H. Pearson, A. C. Lindbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8546–8548; i) H. J. Reich, M. A. Medina, M. D. Bowe, *ibid.* **1992**, *114*, 11003–11004. [2] a) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 67–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 69–71; b) O. Zschage, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *ibid.* **1990**, *102*, 336–337 bzw. **1990**, *29*, 296; c) O. Zschage, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5657–5666; d) H. Paulsen, D. Hoppe, *ibid.* **1992**, *48*, 5667–5670; e)

- D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Pactow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczewski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479–1486; f) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710; g) S. Thayumanavan, S. Lee, C. Lui, P. Beak, *ibid.* **1994**, *116*, 9755–9756; h) N. Voyer, J. Roby, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6627–6630; i) R. W. Hoffmann, W. Klute, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 694–700.
- [3] a) R. Duddu, M. Eckhardt, M. Furlong, P. Knoess, S. Berger, P. Knochel, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2415–2432; b) S. Klein, I. Marek, J.-F. Normant, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2925–2926; c) S. Sakami, T. Houkawa, M. Asaoka, H. Takei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, 285–286; d) T. Houkawa, T. Ueda, S. Sakami, M. Asaoka, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1045–1048.
- [4] a) P. Knochel, R. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 2117–2188; b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [5] F. Langer, A. Devasagayaram, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410–412.
- [6] iPr_2Zn wurde durch Umsetzung von $iPrMgBr$ mit $ZnBr_2$ und anschließender Destillation hergestellt: M. W. Rathke, H. Yu, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1732–1734.
- [7] Die Ausbeuten in den Tabellen 1 (47–61 %) und 2 (36–57 %) sind Gesamtausbeuten bezogen auf das jeweilige Olefin **4**. Es konnten neben den Verbindungen des Typs **6** und **8** oder **9** keine signifikanten Mengen an Nebenprodukten isoliert werden.
- [8] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392.

Fünffach koordinierter Schwefel in einem polymeren Kupfer(I)-Thiolat-Komplex**

Richard V. Parish,* Zahra Salehi und Robin G. Pritchard

Metallkomplexe mit Thiolatliganden zeigen eine bemerkenswerte Vielfalt an Strukturen. Im Falle der Kupfer(I)-Komplexe reichen diese von einfachen Anionen mit zwei- und dreifach koordinierten Kupferatomen über Ringe und Käfigen bis zu komplizierten Clustern.^[1] Diese Verbindungen werden nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung als mögliche Modellverbindungen für natürliche, kupferhaltige Proteine untersucht. Bei Kupfer(I)-Verbindungen ergibt sich die Bandbreite der Strukturen aus dem Vermögen sowohl des Metalls als auch des Schwefelatoms zu unterschiedlicher Koordination. Das Kupfer(I)-Zentrum kann die Koordinationszahlen zwei, drei oder vier haben, das Schwefelatom der Thiolatliganden kann an ein, zwei oder drei Metallatome gebunden sein. Die häufigste Struktureinheit in Thiolatkomplexen ist ein dreifach koordiniertes Kupferatom, das an μ_2 -verbrückende Thiolatliganden gebunden ist. Trotz der großen Vielzahl bekannter Stöchiometrien und Strukturen ist das Verhältnis SR:Cu in Komplexen mit Monothiolatliganden niemals kleiner 1; μ_2 -verbrückende Thiolatliganden sind wesentlich häufiger als μ_3 -verbrückende, eine symmetrische μ_4 -Verbrückung ist nicht bekannt. Wir stellen hier eine neue Verbindung vor, bei der das Verhältnis SR:Cu kleiner 0.5 ist und in der das Schwefelatom des Thiolatliganden gleichzeitig vier äquivalente Metallatome verbrückt – Beispiel für einen neuen und reizvollen Strukturtyp.

Gibt man festes CuCl zu einer wässrigen Lösung von Cysteaminhydrochlorid, $HSCH_2CH_2NH_3^+ Cl^-$, so zeigen Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen, daß für jedes Mol Cu^I -Ionen ein Mol H^+ -Ionen frei wird, aber keine zusätzlichen Cl^- -

Ionen in Lösung gehen. Diese Befunde sind in Einklang mit denen früherer pH-Wert-Messungen, und sie zeigen, daß das Zwitterion $^-SCH_2CH_2NH_3^+$ als neutraler Ligand fungiert und einen 1:1-Komplex bildet.^[2] Läßt man Lösungen mit einem Metall/Ligand-Verhältnis von ungefähr 1:4 stehen (pH-Wert etwa 1.9),^[3] so scheiden sich langsam farblose, nadelförmige Kristalle ab, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Die Kristallstrukturanalyse^[4] ergab einen polymeren Komplex der Zusammensetzung $[Cu_{13}Cl_{13}(SR)_6 \cdot H_2O]_n$ ($R = CH_2CH_2NH_3$) mit einem zentrosymmetrischen Cu_{12} -Kuboktaeder als Grundeinheit. Die Schwefelatome der Thiolatliganden bilden ein Oktaeder, wobei die organischen Reste nach außen zeigen; jede Kante ist mit einer CuCl-Einheit verbrückt (Abb. 1, oben). So ergeben sich drei zu-

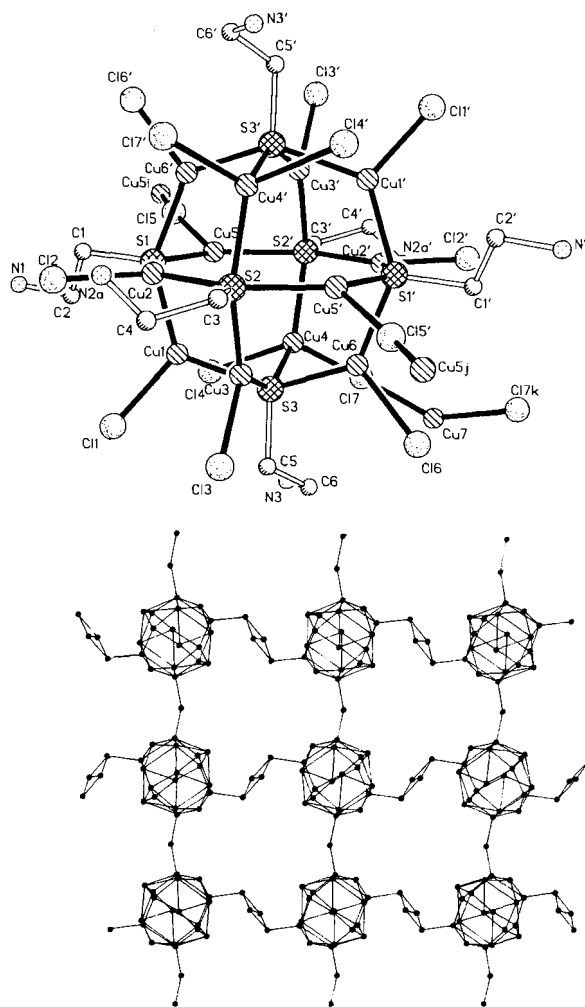


Abb. 1. Oben: Struktur der Grundeinheit $Cu_{13}Cl_{13}(SR)_6$ im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen und vom fehlgeordneten Paar N2a/N2b nur N2a abgebildet. In der Mitte des S_6 -Käfigs liegt ein Inversionszentrum vor. Unten: Die Schichten der Cluster bilden Ebenen, die in der einen Richtung über Cl5 ($Cu_5-Cl_5-Cu_5'$) und in der anderen über Cl7 via Cu7 ($Cu_4-Cl_7-Cu_7-Cu_7'-Cu_4'$) verknüpft sind. Wassermoleküle, $CH_2CH_2NH_3^+$ -Ionen und die an die Cluster gebundenen Chloratome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die verbrückenden Cu7-Atome sind auf den zwei gezeigten Positionen fehlgeordnet; Symmetrieverknüpfung über ein Inversionszentrum.

einander senkrechte, planare, achteckige $[(CuCl)(\mu_2-SR)]_4$ -Ringe, die sich in den Schwefelatomen schneiden und der Verbindung eine „kardanringartige“, sphärische Gestalt geben (Abb. 2a).

[*] Dr. R. V. Parish, Z. Salehi, Dr. R. G. Pritchard
Department of Chemistry, UMIST
P.O. Box 88, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +161/200-4521
E-mail: R.V.Parish@UMIST.AC.UK

[**] Diese Arbeit wurde von der Islamischen Republik Iran durch ein Forschungsstipendium gefördert.