

Mit dem Palladacyclus *trans*-Di( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphanyl)benzyl]dipalladium(II),<sup>[13]</sup> den wir bereits kürzlich für die effiziente Totalsynthese von Östronen<sup>[14]</sup> mit Erfolg eingesetzt haben, gelang der Aufbau des Pentacyclus **2** in 80 % Ausbeute.<sup>[15]</sup> Dabei greift die durch oxidative Addition intermediär gebildete Palladium-Aryl-Verbindung die Doppelbindung aus sterischen Gründen hochselektiv *syn*-ständig zum Stickstoffsubstituenten an, und die nachfolgende reduktive *syn*-Eliminierung der PdH-Spezies führt ausschließlich zu **2**. So wurde erwartungsgemäß weder ein zweites Diastereomer noch ein Doppelbindungsisomer erhalten. Die in der Heck-Reaktion mit dem an sich unreaktiven Bromaren **3b** erzielte hohe Ausbeute ist vermutlich auch darauf zurückzuführen, daß sich hier nun die geringe Donorfähigkeit der Methylendioxygruppe positiv auswirkt. Die spektroskopischen Daten von **2** (Tabelle 1) stimmen mit bekannten Werten<sup>[3]</sup> überein.

Die hier vorgestellte Synthese von **2** über zwei nacheinander ablaufende Pd-katalysierte Reaktionen bietet nicht nur einen kurzen und hocheffizienten Zugang zu Cephalotaxin **1** und den sich davon ableitenden Harringtoninen, sondern dürfte auch eine breite Variation des Ringgerüsts zulassen. Ausgehend von den beiden Enantiomeren von **6** sollten darüber hinaus enantiomerenreines **1** und *ent*-**1** zugänglich sein.

Eingegangen am 19. Dezember 1996 [Z 9908]

**Stichworte:** Alkaloide · Allylierungen · Benzazepine · Heck-Reaktionen · Palladium

## Flüssigkristalline Kronenether: Bildung columnarer Mesophasen durch molekulare Erkennung\*\*

Jörg Andreas Schröter, Carsten Tschierske,\*  
Michael Wittenberg und Joachim Heinz Wendorff

Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Fähigkeit von Kronenethern, selektiv bestimmte Alkalimetallionen zu komplexieren, ist eine der Wurzeln der supramolekularen Chemie.<sup>[1]</sup> Durch Kombination der Komplexierungseigenschaften der Kronenether mit der supermolekularen Organisation flüssigkristalliner Moleküle sollten neue geordnete Systeme realisierbar sein. Die Fixierung von Kronenethereinheiten an den terminalen Enden der starren Zentraleinheiten calamitischer (stäbchenförmiger) Verbindungen lieferte überwiegend nematische und smektische Mesophasenstrukturen,<sup>[2]</sup> und der Zusatz von Alkalimetallsalzen führte meist zur Destabilisierung der flüssigkristallinen Phasen.<sup>[2,3]</sup> Eine Stabilisierung smektischer Schichtstrukturen durch Alkalimetallsalze konnte bisher nur bei polymeren Flüssigkristallen mit Kronenetherstruktur beobachtet werden.<sup>[4,5]</sup> Columnare Mesophasen können jedoch durch Wechselwirkung von Schwermetallkationen mit N-alkylierten Azakronen<sup>[6–8]</sup> oder durch Zugabe von Alkalimetalltriflats zu Kronenetherderivaten mit keilförmiger Molekülgestalt (tapered-shaped Molekülen) induziert werden.<sup>[9,10]</sup>

Kürzlich berichteten wir über eine neue Klasse von amphiphilen Flüssigkristallen, in denen polare hydrophile Gruppen wie Diol- oder Kohlenhydrateinheiten lateral mit einer calamitischen *p*-Terphenyleinheit verknüpft sind.<sup>[11]</sup> Die smektischen Mesophasen der *p*-Terphenyle sind deutlich stabiler als die nichtamphiphiler Mesogene ähnlicher Struktur. Bei Verbindungen mit lateralen Polyetherketten konnten thermotrope columnare Mesophasen beobachtet werden.<sup>[12]</sup> Es ist also offensichtlich möglich, durch geringfügige Veränderung der chemischen Struktur den Mesophasentyp dieser Substanzen signifikant zu beeinflussen. Hier berichten wir über erste Versuche, das Aggregationsverhalten dieser facien Amphiphile zu verändern, indem die Fähigkeit von Kronenethern zur selektiven Erkennung von Kationen genutzt wird.

Wir synthetisierten Verbindung **1** (Abb. 1), die aus einer starren, calamitischen 4,4'-Didecyloxy-*p*-terphenyleinheit und einer Kronenethereinheit ([18]Krone-6) in lateraler Position dazu besteht.<sup>[13]</sup> Die thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Verbindung wurden polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch untersucht. Beim Abkühlen wurden zwei monotrope flüssigkristalline Phasen beobachtet, eine nematische Phase (Schlierentextur) und bei tieferer Temperatur eine smektische A-Phase (Fächertextur mit homöotrop orientierten Bereichen). Die niedrigen Umwandlungstemperaturen dieser flüssigkristallinen Phasen sind eine Folge der starken Störung der Stäbchenstruktur durch die raumerfüllenden Kronenethereinheiten.

\* Prof. Dr. C. Tschierske, J. A. Schröter  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle  
Telefax: Int. + 345/55-27030  
E-mail: coqfx@mlucom.urz.uni-halle.de

M. Wittenberg, Prof. Dr. J. H. Wendorff  
Institut für Physikalische Chemie und Zentrum für Materialwissenschaften der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

\*\* Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] a) L. Huang, Z. Xue in *The Alkaloids. Chemistry and Pharmacology*, Vol. 23 (Hrsg.: A. Brossi), Academic Press, New York, 1984, S. 157; b) T. Hudlicky, L. D. Kwart, J. W. Reed in *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*, Vol. 5 (Hrsg.: S. W. Pelletier), Wiley, New York, 1987, S. 639.
- [2] a) J. Auerbach, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 7172; b) M. F. Semmelhack, B. P. Chong, L. D. Jones, *ibid.* 1972, 94, 8629; c) M. F. Semmelhack, R. D. Stauffer, T. D. Rogerson, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4519; d) S. M. Weinreb, M. F. Semmelhack, *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 158; e) S. M. Weinreb, J. Auerbach, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2503; f) M. F. Semmelhack, B. P. Chong, R. D. Stauffer, T. D. Rogerson, A. Chong, L. D. Jones, *ibid.* 1975, 97, 2507; g) S. Yasuda, T. Yamada, M. Hanaoka, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 2023; h) T. P. Burkholder, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2341; i) M. E. Kuehne, W. G. Bornmann, W. H. Parsons, T. D. Spitzer, J. F. Blount, J. Zubietta, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3439; j) H. Ishibashi, M. Okano, H. Tamaki, K. Maruyama, T. Yakura, M. Ikeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1436; k) T. P. Burkholder, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9601; l) M. Ikeda, M. Okano, K. Kosaka, M. Kido, H. Ishibashi, *Chem. Pharm. Bull.* 1993, 41, 276; m) X. Lin, R. W. Kavash, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9791; n) *J. Org. Chem.* 1996, 61, 7335.
- [3] N. Isono, M. Mori, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 115.
- [4] a) S. A. Godleski, J. D. Meinhardt, D. J. Miller, S. Van Wallendael, *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 2247; b) S. A. Godleski, D. J. Heacock, *J. Org. Chem.* 1982, 47, 4822; c) S. A. Stanton, S. W. Felman, C. S. Parkhurst, S. A. Godleski, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1964; d) S. A. Godleski, D. J. Heacock, J. D. Meinhardt, S. Van Wallendael, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2101.
- [5] a) L. F. Tietze, R. Schimpf, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1089; b) *Chem. Ber.* 1994, 127, 2235.
- [6] M. Kihara, Y. Miyake, M. Iitomi, S. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* 1985, 33, 1260.
- [7] a) F. Dallacker, D. Bernabei, *Monatsh. Chem.* 1967, 98, 785; b) F. Dallacker, D. Bernabei, R. Katzke, P.-H. Benders, *Chem. Ber.* 1971, 104, 2517.
- [8] D. E. Janssen, C. V. Wilson, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* 1963, 547.
- [9] H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1960, 634, 84.
- [10] C.-K. Sha, J.-J. Young, C.-P. Yeh, S.-C. Chang, S.-L. Wang, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 2694.
- [11] J. Fidalgo, L. Castedo, D. Dominguez, *Heterocycles* 1994, 39, 581.
- [12] 8 Mol-% [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 1.7 Äquiv. NEt<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, 50 °C, 10 h.
- [13] W. A. Herrmann, C. Broßner, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemer, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1844.
- [14] L. F. Tietze, T. Nöbel, M. Spescha, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2259.
- [15] 6 Mol-% *trans*-Di( $\mu$ -acetato)bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphanyl)benzyl]dipalladium(II), 2.2 Äquiv. *n*-Bu<sub>4</sub>NOAc, DMF/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (5/5/1), 4 h, 115 °C.

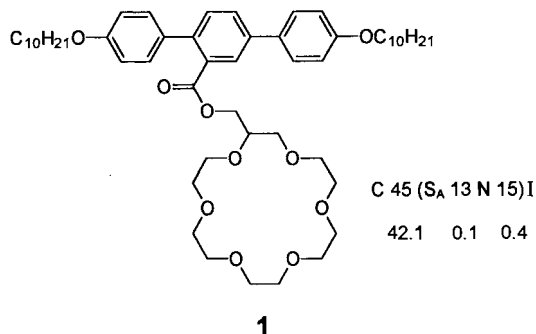


Abb. 1. Strukturformel sowie thermotrope Phasenumwandlungstemperaturen [°C] (obere Zeile) und Umwandlungsenthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] (untere Zeile) von **1**. Abkürzungen: C = kristalliner Feststoff, S<sub>A</sub> = smektische A-Phase, N = nematische Phase, I = isotrope Flüssigkeit. Werte in Klammern kennzeichnen monotrope (metastabile) Phasen und Umwandlungstemperaturen.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluß von Wasser auf die flüssigkristallinen Eigenschaften von **1** untersucht. Dazu wurde eine Probe der Substanz auf einem Objektträger mit Wasser umgeben. In der Kontaktzone entsteht ein Konzentrationsgradient. Die daraus resultierenden Veränderungen wurden polarisationsmikroskopisch verfolgt.<sup>[14]</sup> Mit zunehmender Wasserkonzentration werden sowohl die nematische als auch die S<sub>A</sub>-Phase stark destabilisiert, so daß im mittleren Konzentrationsbereich nur noch eine isotrope Flüssigkeit beobachtet werden kann. In Bereichen mit höherem Wassergehalt tritt eine weitere flüssigkristalline Phase auf. Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt diese Phase eine sphärolithische Textur, wie sie für columnare Mesophasen typisch ist. Die induzierte Mesophase ist in der wassergesättigten Probe bis 22 °C stabil.

Ferner wurde der Einfluß von Kationen auf das flüssigkristalline Verhalten untersucht. Im Kontaktbereich zwischen **1** und 1 M wäßriger KCl-Lösung wurde prinzipiell das gleiche Verhalten wie für Wasser beobachtet. Allerdings war die induzierte Phase bedeutend stabiler (bis 64 °C). Sowohl die Mischung mit Wasser als auch die mit 1 M KCl-Lösung und mit Lösungen anderer Kaliumsalze zeigte die gleiche sphärolithische Textur (Abb. 2).

Die Mesophasenstruktur der mit 1 M wäßriger KCl-Lösung gesättigten Verbindung **1** wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuexperimente mit einer Kratky-Kompaktkamera bestimmt. Das Streubild (Abb. 3) weist mehrere scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich auf. Deren Lage schließt eine smektische Schicht-

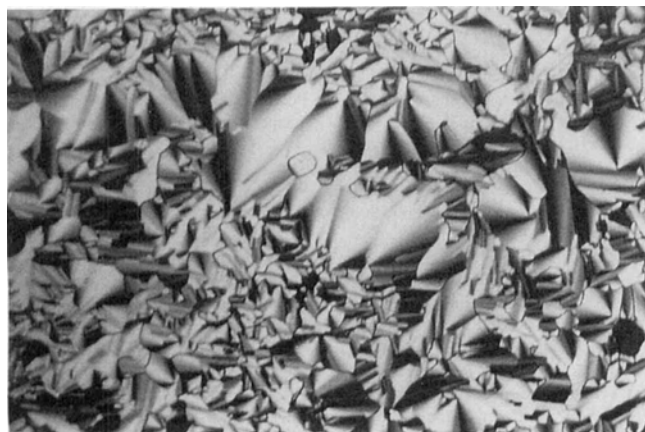


Abb. 2. Textur einer mit 1 M wäßriger KBr-Lösung gesättigten Probe von **1**, die beim Abkühlen aus dem isotropen Zustand erhalten worden war, zwischen gekreuzten Polarisatoren bei 83 °C.

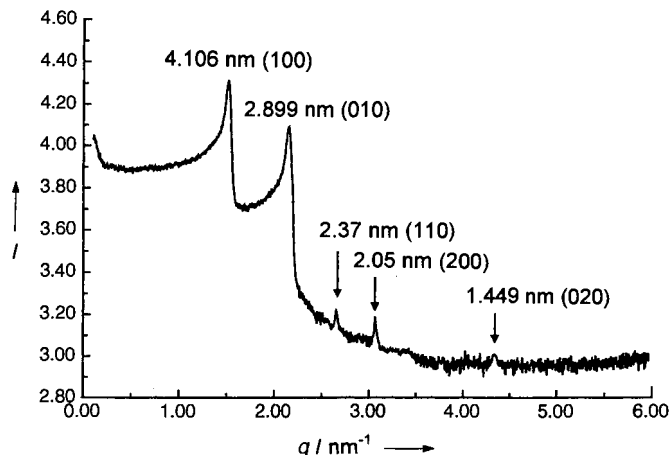


Abb. 3. Röntgenkleinwinkelstreuung von **1**, gesättigt mit einer 1 M wäßrigen KCl-Lösung, bei 50 °C.

struktur aus. Die Reflexe erster und zweiter Ordnung sowie der erste gemischte Reflex (110) lassen sich für eine rechtwinklig columnare Struktur indizieren (Gitterparameter:  $a = 4.1$ ,  $b = 2.9$  nm; der Streuvektor  $q$  ist als  $2\pi/d$  definiert). Die Texturen von Systemen aus **1** und 1 M wäßrigen Lösungen anderer Alkalimetallsalze entsprechen der des Systems **1**/KCl. Wir nehmen deshalb an, daß in allen Fällen columnare Mesophasen induziert werden.

Die Größe des Kations hat einen starken Einfluß auf die Stabilität der induzierten Mesophase: Die höchsten Klärtemperaturen werden mit K<sup>+</sup>-Ionen erreicht, die genau in den Hohlraum der [18]Krone-6-Einheiten passen; Li<sup>+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Ionen beeinflussen die Umwandlungstemperaturen nur geringfügig, und bei den großen Kationen Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> sind die induzierten Mesophasen weniger stabil als bei K<sup>+</sup>. Wie aus Abbildung 4

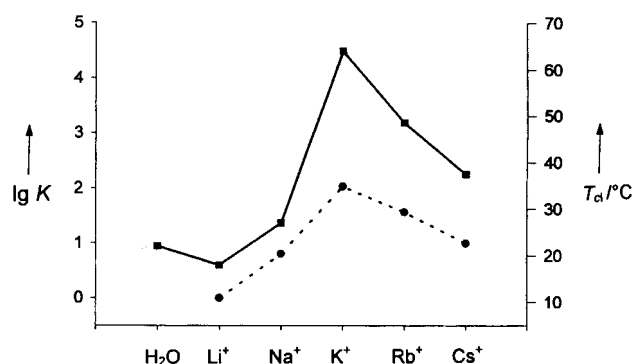


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Klärtemperatur  $T_c$  der columnaren Mesophase des Systems **1**/1 M MCl/H<sub>2</sub>O vom Kation M<sup>+</sup> (■) korreliert gut mit den Gleichgewichtskonstanten (lg K) der Systeme [18]Krone-6/M<sup>+</sup> in Wasser (●)<sup>[15a]</sup>. Die Klärtemperaturen wurden polarisationsmikroskopisch ermittelt.

ersichtlich ist, korrelieren die Klärtemperaturen der induzierten columnaren Mesophasen sehr gut mit den Stabilitätskonstanten der Komplexe [18]Krone-6/Kation in Wasser.<sup>[15]</sup> Die selektive Erkennung der Alkalimetallionen durch die lateralen [18]Krone-6-Einheiten beeinflusst also gezielt das flüssigkristalline Phasenverhalten der facialen Amphiphile.

Das Anion des Alkalimetallsalzes beeinflusst die flüssigkristallinen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen ebenfalls: Die Klärtemperaturen der mit verschiedenen 1 M Kalium-

salzlösungen gesättigten Verbindung **1** steigen in der Reihenfolge  $X^- = Cl^-$  ( $T_{cl} = 64^\circ C$ ),  $Br^-$  ( $T_{cl} = 78^\circ C$ ),  $I^-$  ( $T_{cl} = 93^\circ C$ ), d. h. mit zunehmendem Ionenradius, erheblich an.<sup>[16]</sup>

Ein Modell für die Anordnung der Moleküle in der columnaren Mesophase ist in Abbildung 5a dargestellt. In Analogie zu

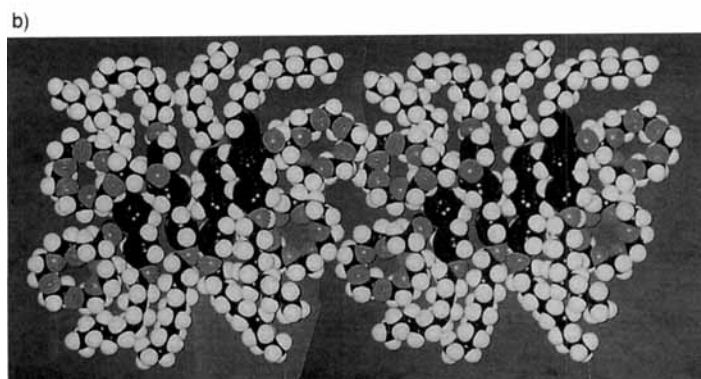
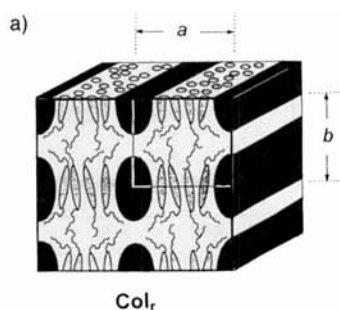


Abb. 5. a) Bändermodell der rechtwinklig columnaren Mesophase (Col<sub>r</sub>). Die Bänder bestehen aus parallel angeordneten *p*-Terphenyleinheiten, die durch die polaren Domänen (Kronenethereinheiten, Wassermoleküle und Ionenpaare; schwarze Flächen) voneinander getrennt sind. b) Kalottenmodell der Bänderanordnung. Wassermoleküle und Ionen wurden weggelassen.

den thermotropen columnaren Mesophasen der kürzlich beschriebenen facilen Amphiphile mit lateralen Polyetherketten<sup>[12]</sup> schlagen wir für diese lyotropen columnaren Mesophasen ein Bändermodell vor. Dabei sollten die Bänder aus den parallel angeordneten calamitischen *p*-Terphenyleinheiten bestehen und durch polare Domänen voneinander getrennt sein. Die terminalen Alkylketten sind „geschmolzen“ und füllen den Raum zwischen den Bändern. Die Gitterparameter *a* und *b* dieser Col<sub>r</sub>-Phase repräsentieren die lateralen Abstände zwischen den Zentren der Bänder<sup>[17]</sup> bzw. die Schichtdicke der Bänder. Die Bänder können als streifenförmige Segmente einer kollabierten smektischen Schichtstruktur angesehen werden. Ihre Bildung sollte durch die Separation polarer (hydrophiler) und lipophiler Molekülteile in räumlich getrennte Domänen verursacht sein. Aus der Größe des Gitterparameters *a* von 4.1 nm ergibt sich, daß im Mittel vier Moleküle 1 nebeneinander liegen. Wie Abbildung 5b zu entnehmen ist, können die Kronenethereinheiten der Moleküle in der Mitte der Bänder mit denen der peripheren Moleküle überlappen, da die lateralen Kronenethereinheiten über einen COOCH<sub>2</sub>-Spacer von den Terphenyleinheiten entkoppelt sind.<sup>[18]</sup> Dies ermöglicht einerseits eine parallele Anordnung der calamitischen Terphenyleinheiten und andererseits die Phasenseparation polarer und lipophiler Molekülteile.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Weg zur Mesophaseninduktion beschrieben, bei dem ein molekularer Erkennungsprozeß genutzt wird. Es konnte erstmals die Induktion einer columnaren Mesophase durch Wechselwirkung von Alkalimetallionen

mit niedermolekularen calamitischen Kronenetherderivaten beobachtet werden. Besonders bemerkenswert ist, daß sich diese calamitischen Moleküle zu columnaren Mesophasen organisieren. In allen bisher berichteten Fällen von Mesophaseninduktion durch Komplexbildung zwischen Kronenethern und Alkalimetallionen wurden columnare Mesophasen lediglich mit keilförmigen Molekülen erhalten, d. h. mit Verbindungen, die selbst bereits als Segmente scheibenförmiger Moleküle angesehen werden können.<sup>[9]</sup>

Eingegangen am 9. Oktober 1996,  
ergänzte Fassung am 5. Februar 1997 [Z 9636]

**Stichworte:** Flüssigkristalle · Kronenverbindungen · Mesophasen · Molekulare Erkennung

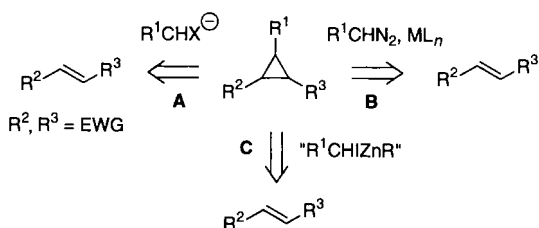
- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017; C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16; siehe auch C. J. Pedersen, *ibid.* **1988**, *100*, 1053 bzw. **1988**, *29*, 1021.
- [2] G. X. He, F. Wada, K. Kikukawa, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1294; G. X. He, F. Wada, K. Kikukawa, S. Shinkai, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 541, 548.
- [3] X. Minggui, Q. Jun, H. Feng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *209*, 309.
- [4] V. Percec, V. Rodenhouse, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2043.
- [5] V. Percec, G. Johansson, R. Rodenhouse, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2563.
- [6] J. M. Lehn, J. Malthete, A. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794.
- [7] A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375.
- [8] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 30.
- [9] V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1411; V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, G. Ungar, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 237, zit. Lit.
- [10] Kürzlich wurde über die Induktion columnarer Mesophasen durch Komplexbildung zwischen „Rod-coil“-Molekülen mit terminalen Polyetherketten und LiOTf berichtet: M. Lee, N.-K. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *280*, 283.
- [11] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1631.
- [12] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, Nr. 7.
- [13] Synthetisiert durch Veresterung von 4,4'-Didecyloxy-*p*-terphenyl-2'-carbonsäure<sup>[11]</sup> mit Hydroxymethyl[18]kron-6 (Aldrich) mittels *N*-Cyclohexyl-*N'*-[2-(4-methylmorpholino)ethyl]carbodiimid (Aldrich) in Gegenwart katalytischer Mengen 4-Dimethylaminopyridin. Alle analytischen Daten stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21–1.51 (m, 28H, CH<sub>2</sub>), 1.74–1.83 (m, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.30 (dd, *J* = 14.8, 4.2 Hz, 1H, OCHCH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), 3.37 (dd, *J* = 16.8, 6.05 Hz, 1H, OCHCH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), 3.54–3.67 (m, 21H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CH), 3.95 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, ArOCH<sub>2</sub>), 4.11 (dd, *J* = 15.1, 5.5 Hz, 1H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 4.20 (dd, *J* = 16.6, 5.05 Hz, 1H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 6.90 (dd, *J* = 8.7, 2.0 Hz, 2H, arom. H), 6.96 (dd, *J* = 8.7, 2.0 Hz, 2H, arom. H), 7.25 (dd, *J* = 8.7, 2.0 Hz, 2H, arom. H), 7.36 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (dd, *J* = 8.7, 2.0 Hz, 2H, arom. H), 7.66 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H, arom. H), 7.93 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, arom. H); MS (70 eV): *m/z* (%): 862(100, [M<sup>+</sup>]), 586(13), 569(8), 442(5), 429(13).
- [14] Diese Untersuchungen liefern keine quantitativen Daten über die Wasserkonzentration. Vergleichbare offenkettige Polyether können bis zu 10 Moläquiv. Wasser aufnehmen: J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] a) R. M. Izatt, J. S. Brandshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271; b) R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Maymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7620.
- [16] Die Abhängigkeit der Klärtemperatur vom Anion kann mehrere Gründe haben. Erstens sollten die Gleichgewichtskonstanten der Systeme Krone/M<sup>+</sup>/X<sup>-</sup>/Wasser auch von X<sup>-</sup> abhängen. Die Unterschiede sind jedoch sehr gering (lg *K*(KCl) = 1.97, lg *K*(KBr) = 1.98, lg *K*(KI) = 1.94: Y. Liu, J. Hu, *Wuli Huaxue Xuebao* **1987**, *3*, 11; R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Brandshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721) und können daher als Ursache ausgeschlossen werden. Zweitens nimmt in der Reihenfolge Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> zum einen die Fähigkeit der Anionen ab, Wassermoleküle zu koordinieren, und zum anderen die Lipophilie zu.
- [17] Die Moleküllänge beträgt 4.1 nm (Kalottenmodell). Die Schichtdicke der S<sub>A</sub>-Phase strukturell verwandter 4,4'-Didecyloxy-*p*-terphenyl-2'-carbonsäure ist 3.3 nm<sup>[11]</sup>.

[18] Die parallele Anordnung der *p*-Terphenyleinheiten bleibt auch bei einer beträchtlichen Störung der calamitischen Struktur durch polare laterale Substituenten erhalten [11]. Daher sollte die Anordnung von Teilen der lateralen Substituenten zwischen den *p*-Terphenyleinheiten prinzipiell möglich sein. Kürzlich haben wir thermotrope columnare Mesophasen bei facialen Amphiphilen gefunden, bei denen laterale Dioleinheiten über Polyetherketten mit einem calamitischen *p*-Terphenylsystem verknüpft sind. Diese columnaren Mesophasen treten jedoch nur auf, wenn die laterale Gruppe eine bestimmte Länge überschreitet [12]. Eine genügend hohe Polarität und eine Mindestgröße der lateralen Gruppen sind offensichtlich wichtige Voraussetzungen für die Ausbildung der hier beschriebenen Bänderstrukturen.

## Diastereo- und enantioselective Synthese von 1,2,3-substituierten Cyclopropanen mit Zinkcarbenoiden\*\*

André B. Charette\* und Jacinthe Lemay

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Naturstoffen isoliert, die 1,2,3-substituierte Cyclopropaneinheiten enthalten.<sup>[1, 2]</sup> Gewöhnlich wurden in der Synthesechemie Cyclopropane aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylderivaten durch nucleophile Addition und nachfolgende Eliminierung hergestellt (A)<sup>[3]</sup> oder durch eine Cyclopropanierung, bei der eine Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung von Diazoestern stattfindet (B).<sup>[4, 5]</sup> Offensichtlich ist die Kontrolle der Diastereo- und Enantioselectivität bei einigen dieser Methoden ein Problem. Die Simmons-Smith-Cyclopropanierung C<sup>[6]</sup> wird nur sehr sel-



Schema 1. Strategien zur Cyclopropanierung von Olefinen (EWG = Electron Withdrawing Group).

ten verwendet, um 1,2,3-substituierte Cyclopropane herzustellen, und bislang wurden bei keinem Verfahren gute Diastereo- und Enantioselectivitäten erzielt.<sup>[7, 8]</sup> Wir berichten hier über eine neue Methode zur Herstellung 1,2,3-substituierter Cyclopropane mit hervorragenden Diastereo- und Enantioselectivitäten. Erstmals wurden dabei funktionalisierte Zinkcarbenoide<sup>[9]</sup> hergestellt, die effektive Cyclopropanierungsreagentien sind.

Substituierte Diiodalkanen wurden erstmalig von Kawabata, Furukawa et al.<sup>[10, 11]</sup> als Vorstufen in der Synthese substituierter Zinkcarbenoide eingesetzt: Die Reaktion von Allylalkoholen mit einem Gemisch aus einem 1,1-Diiodalkan (2 Äquiv.) und Et<sub>2</sub>Zn (1.5 Äquiv.) lieferte nur bescheidene Produktverhältnisse

(1.6–5.4:1) und Ausbeuten (23–85%). Wir hatten schon früher erkannt,<sup>[12]</sup> wie wichtig das Diiodalkan:Et<sub>2</sub>Zn-Verhältnis für die Optimierung des Diastereomerenverhältnisses und der Ausbeuten ist; daher führten wir die Reaktion ohne Zusatz eines chiralen Liganden unter verschiedenen Bedingungen durch, um die Diastereoselektivitäten zu optimieren (Tabelle 1). Die Cyclopropane **1** und **2** wurden durch Reaktion von Zimtalkohol

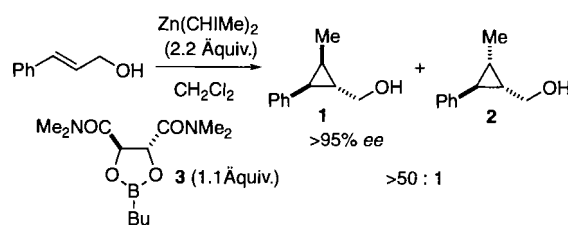
Tabelle 1. Diastereoselektive Cyclopropanierung von Zimtalkohol [a].

Eintrag	Et <sub>2</sub> Zn [Äquiv.]	CH <sub>3</sub> CHI <sub>2</sub> [Äquiv.]	Ausb. [%] [b]	Verh. (1:2) [c]
1	1.5	2.0 [d]	< 10	–
2	1.5	2.0	85	93:7
3	2.2	4.4 [e]	82	89:11
4	5.0	5.0	58	93:7

[a] Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 0 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt. [b] Ausbeute bezogen auf chromatographisch reine Substanz. [c] Die Verhältnisse wurden durch <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz)- und GC-Analyse des Rohprodukts ermittelt. [d] Lösungsmittel: *t*-BuOMe. [e] Zimtalkohol wurde zum vorbereiteten Reagens gegeben.

mit 1,1-Diiodethan und Et<sub>2</sub>Zn unter den Bedingungen von Kawabata et al. in Ausbeuten < 10% erhalten (Eintrag 1). Eine starke Zunahme an Ausbeute, Diastereoselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel erzielt (Eintrag 2) oder wenn das vorbereitete Reagens<sup>[13]</sup> im zweifachen Überschuss in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eingesetzt wurde (Eintrag 3). Bemerkenswert gute Diastereomerenverhältnisse traten auch mit je 5 Äquiv. Et<sub>2</sub>Zn und CH<sub>3</sub>CHI<sub>2</sub> auf, die Ausbeute sank allerdings auf 58% (Eintrag 4). Demnach ist ein nicht-komplexierendes Lösungsmittel wichtig für diese Reaktion.

Der chirale Dioxaborolan-Ligand **3**<sup>[14]</sup> hatte eine erstaunliche Wirkung auf die Stereokontrolle der enantioselectiven Cyclopropanierung (Schema 2). Wurde ein Gemisch aus Zimtalkohol und **3** mit 2.2 Äquiv. des vorbereiteten Reagens in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Schema 2. Enantioselective Cyclopropanierung mit dem chiralen Dioxaborolan **3**.

bei 0 °C versetzt, erzielte man nicht nur einen signifikanten Anstieg des Diastereomerenverhältnisses (von 93:7 auf 98:2), sondern auch einen sehr hohen Enantiomerenüberschuss beim Hauptdiastereomer.<sup>[15]</sup>

Diese Reaktionsbedingungen wurden auch auf andere substituierte Allylalkohole angewendet (Tabelle 2). Besonders auffällig ist, daß ungeachtet der Olefin-Konfiguration ausgezeichnete Diastereo- und Enantioselectivitäten erhalten wurden. Die relative Konfiguration des neuen Chiralitätszentrums war in allen Fällen *anti* bezüglich der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe. Mit dem Dioxaborolan **3** wurden erheblich höhere Diastereoselektivitäten erzielt als ohne Zusatz des chiralen Liganden; dies ist vermutlich auf den erhöhten Raumbedarf der CH<sub>2</sub>OZnR-Gruppe zurückzu-

[\*] Prof. Dr. A. B. Charette, J. Lemay  
 Département de Chimie  
 Université de Montréal  
 P. O. Box 6128, Station Downtown  
 Montréal H3C 3J7 (Kanada)  
 Telefax: Int. + 514/343-5900  
 E-mail: charette@ere.umontreal.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt vom NSERC (Kanada), vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der ACS), von der Alfred P. Sloan Foundation, der Merck Frosst Canada, der F. C. A. R. (Québec), von Eli Lilly und von der Université de Montréal.