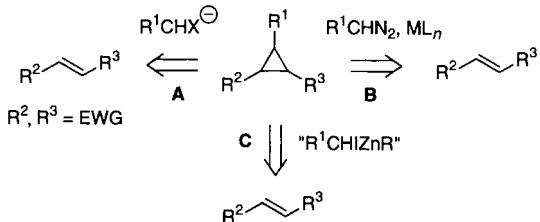


[18] Die parallele Anordnung der *p*-Terphenyleinheiten bleibt auch bei einer beträchtlichen Störung der calamitischen Struktur durch polare laterale Substituenten erhalten [11]. Daher sollte die Anordnung von Teilen der lateralen Substituenten zwischen den *p*-Terphenyleinheiten prinzipiell möglich sein. Kürzlich haben wir thermotrope columnare Mesophasen bei facitalen Amphiphilien 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 enantioselektive 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.^[1, 2] Gewöhnlich wurden in der Synthesekemie Cyclopropane aus α, β -ungesättigten Carbonylderivaten durch nucleophile Addition und nachfolgende Eliminierung hergestellt (A)^[3] oder durch eine Cyclopropanierung, bei der eine Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung von Diazoestern stattfindet (B).^[4, 5] Offensichtlich ist die Kontrolle der Diastereo- und Enantioselektivität bei einigen dieser Methoden ein Problem. Die Simmons-Smith-Cyclopropanierung C^[6] 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 Enantioselektivitäten erzielt.^[7, 8] Wir berichten hier über eine neue Methode zur Herstellung 1,2,3-substituierter Cyclopropane mit hervorragenden Diastereo- und Enantioselektivitäten. Erstmals wurden dabei funktionalisierte Zinkcarbenoide^[9] hergestellt, die effektive Cyclopropanierungsreagentien sind.

Substituierte Diiodalane wurden erstmalig von Kawabata, Furukawa et al.^[10, 11] als Vorstufen in der Synthese substituierter Zinkcarbenoide eingesetzt: Die Reaktion von Allylalkoholen mit einem Gemisch aus einem 1,1-Diiodalkan (2 Äquiv.) und Et₂Zn (1.5 Äquiv.) lieferte nur bescheidene Produktverhältnisse

(1.6–5.4:1) und Ausbeuten (23–85%). Wir hatten schon früher erkannt,^[12] wie wichtig das Diiodalkan:Et₂Zn-Verhältnis für die Optimierung des Diastereomerieverhältnisses 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

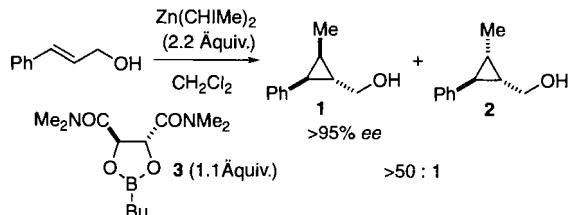
Tabelle 1. Diastereoselektive Cyclopropanierung von Zimtalkohol [a].

Eintrag	Et ₂ Zn [Äquiv.]	CH ₃ CHI ₂ [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 CH₂Cl₂ durchgeführt. [b] Ausbeute bezogen auf chromatographisch reine Substanz. [c] Die Verhältnisse wurden durch ¹H-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 Et₂Zn unter den Bedingungen von Kawabata et al. in Ausbeuten <10% erhalten (Eintrag 1). Eine starke Zunahme an Ausbeute, Diastereoselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit CH₂Cl₂ als Lösungsmittel erzielt (Eintrag 2) oder wenn das vorbereitete Reagens^[13] im zweifachen Überschuss in CH₂Cl₂ eingesetzt wurde (Eintrag 3). Bemerkenswert gute Diastereomerieverhältnisse traten auch mit je 5 Äquiv. Et₂Zn und CH₃CHI₂ auf, die Ausbeute sank allerdings auf 58% (Eintrag 4). Demnach ist ein nichtkomplexierendes Lösungsmittel wichtig für diese Reaktion.

Der chirale Dioxaborolan-Ligand **3**^[14] hatte eine erstaunliche Wirkung auf die Stereokontrolle der enantioselektiven Cyclopropanierung (Schema 2). Wurde ein Gemisch aus Zimtalkohol und **3** mit 2.2 Äquiv. des vorbereiteten Reagens in CH₂Cl₂



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

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

Diese Reaktionsbedingungen wurden auch auf andere substituierte Allylalkohole angewendet (Tabelle 2). Besonders auffällig ist, daß ungeachtet der Olefin-Konfiguration ausgezeichnete Diastereo- und Enantioselektivitäten erhalten wurden. Die relative Konfiguration des neuen Chiralitätszentrums war in allen Fällen *anti* bezüglich der CH₂OH-Gruppe. Mit dem Dioxaborolan **3** wurden erheblich höhere Diastereoselektivitäten erzielt als ohne Zusatz des chiralen Liganden; dies ist vermutlich auf den erhöhten Raumbedarf der CH₂OZnR-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@cre.umontreal.ca

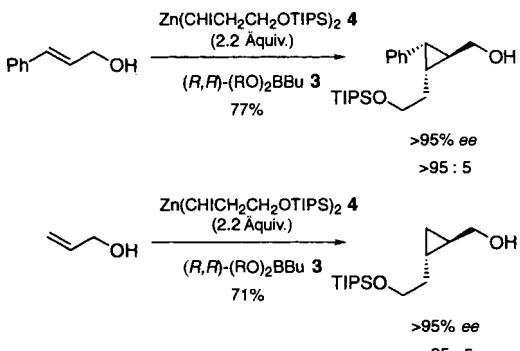
[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom NSERC (Kanada), vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der ACS), von der Alfred P. Sloan Foundation, der Merck Frosst Canada, der F. C. A. R. (Québec), von Eli Lilly und von der Université de Montréal.

Tabelle 2. Enantioselektive Cyclopropanierung von Allylalkoholen [a].

Eintrag	Allylalkohol	ds [b]	ee [%] [c]	Ausb. [%] [d]
1	Ph-CH=CH-OH	>50:1	98	96
2	Ph-CH(Me)-CH=CH-OH	14:1	90	83
3	BnO-CH=CH-OH	>50:1	94	80
4	-CH=CH-OH	20:1	90	84 [e]
5	Et-CH=CH-OH	15:1	94	87 [e]
6	nPr-CH=CH-OH	10:1	93	80 [e]

[a] Alle Reaktionen wurden bei 0 °C in CH₂Cl₂ durchgeführt. [b] Die Diastereoselektivitäten wurden durch ¹H-NMR(400 MHz)-und Kapillar-GC-Analyse des Rohprodukts ermittelt. [c] Ermittelt durch NMR-Analyse des jeweiligen Mosher-Esters (Einträge 2–4), durch Kapillar-GC-Analyse auf einer chiralen stationären Phase (Eintrag 1) oder durch Umsetzung zum chiralen α-Methylbenzylamid. [d] Ausbeute bezogen auf die chromatographisch reine Substanz. [e] Ausbeute bezogen auf das jeweilige Benzoat, das durch Reaktion von PhCOCl mit dem Rohprodukt erhalten wurde.

führen, wenn diese an **3** gebunden ist. Demnach sollten auch funktionalisierte Iodalkylzinkreagentien in diesen enantioselektiven Cyclopropanierungen anwendbar sein. Nach Knochel et al. können Organozinkreagentien in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen eingesetzt werden,^[16] allerdings wurden die verwandten funktionalisierten Iodalkylzinkreagentien weder hergestellt noch als Cyclopropanierungsreagentien verwendet. Diese würden den Anwendungsbereich der Reaktion stark erweitern, zumal Cyclopropanierungen mit substituierten Iodalkylzinkreagentien bisher auf CH₃CH₂ZnX und PhCH₂ZnX beschränkt waren.^[10, 11, 17] Darüber hinaus sind viele substituierte Diodokane durch Alkylierung von Diodmethan zugänglich.^[18] Die folgenden Beispiele verdeutlichen das Potential dieser konvergenten Vorgehensweise bei der Herstellung polysubstituierter Cyclopropane mit anspruchsvoller Struktur. Die Reaktion von Zimt- oder Allylalkohol mit **4** (2.2 Äquiv., hergestellt aus 1-Triisopropylsilyloxy-3,3-diodpropan^[19] und Et₂Zn) und dem chiralen Liganden **3** (1 Äquiv.) lieferte jeweils nur ein Diastereomer (Schema 3). Sowohl die Diastereo- als auch Enantioselektivitäten waren bei diesen Synthesen ausgezeichnet.^[20]



Schema 3. Reaktion von Zimt- oder Allylalkohol mit **4** und dem chiralen Liganden **3** (TIPS = Triisopropylsilyl).

Wir haben eine effektive Methode zur Herstellung 1,2,3-substituierter Cyclopropane aus Allylalkoholen entwickelt, die hohe Enantioselektivitäten liefert. Außerdem haben wir eine Cyclopropanierung vorgestellt, bei der erstmals ein funktionalisiertes Iodalkylzinkreagens eingesetzt wurde. Die Übertragung dieser Methode auf die Naturstoffsynthese ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

Eine Lösung von Et₂Zn (113 μL, 1.1 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurde bei 0 °C innerhalb von 5 min mit CH₃CHI₂ (222 μL, 2.2 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren bei 0 °C wurde schnell eine Lösung aus dem Allylalkohol (0.5 mmol) und dem (R,R)-Dioxaborolan **3** (149 mg, 0.55 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) über eine Kanüle zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch gerührt, bis das Edukt laut Dünnschichtchromatographie verbraucht war (1 h). Das Reaktionsgemisch wurde dann zu einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung (20 mL) gegeben und anschließend mit 10% wässriger HCl (10 mL) versetzt. Das Gemisch wurde dreimal mit Diethylether (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Zugabe von 5 M wässriger KOH (15 mL) 12 h lang kräftig gerührt, mit gesättigter wässriger Na₂SO₃⁻, NH₄Cl- und NaCl-Lösung (jeweils 15 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter verminderter Druck eingengegt. Der Rückstand ergab nach Flash-Chromatographie das gewünschte Cyclopropan.

Eingegangen am 11. November 1996 [Z9755]

Stichworte: Allylalkohole · Carbenoide · Cyclopropanierungen · Iod · Zink

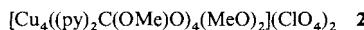
- [1] Die Pyrethroide bilden eine der wichtigsten Klassen von Naturstoffen, die 1,2,3-substituierte Cyclopropaneinheiten enthalten: K. Naumann in *Chemistry of Plant Protection, Vol. 5, Synthetic Pyrethroid Insecticides* (Hrsg.: G. Haug, H. Hoffmann), Springer, Heidelberg, 1990, S. 63.
- [2] Für andere Beispiele von Naturstoffen, die 1,2,3-substituierte Cyclopropaneinheiten enthalten, siehe: a) R. Kazlauskas, P. T. Murphy, R. J. Wells, J. F. Blount, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4155–4158; b) W. W. Epstein, L. A. Gaudio, G. B. Brewster, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2748–2754; c) D. T. Connor, R. C. Greenough, M. von Strandtmann, *ibid.* **1977**, *42*, 3664–3669; d) H.-U. Reissig, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1049–1051, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 971–973, zit. Lit.
- [3] a) S. Hanessian, D. Andreotti, A. Gomtsyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10393–10394; b) A. Krief, P. Lecomte, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2695–2698; c) D. Romo, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6265–6270.
- [4] a) M. A. Doyle, R. E. Austin, A. S. Bailey, M. P. Dwyer, A. B. Dyatkin, A. V. Kalinin, M. M. Y. Kwan, S. Liras, C. J. Oalmann, R. J. Pieters, M. N. Protopopova, C. E. Raab, G. H. P. Roos, Q.-L. Zhou, S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5763–5775; b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345.
- [5] Für andere Vorgehensweisen siehe: a) D. Beruben, I. Marek, J. F. Normant, N. Platzer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2488–2501; b) A. Krief, W. Dumont, L. Provins, *Synlett* **1995**, 121–122; c) M. Kawana, H. Kuzuhara, *Synthesis* **1995**, 543–552; d) H. Gooding, S. M. Roberts, R. Storer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1891–1892; e) L. Lambs, N. P. Singh, J.-F. Biellmann, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6301–6304.
- [6] H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1–131.
- [7] Für eine enantioselektive Reaktion mit 1,1-Diodethan, Et₂Zn und einem von einem Disulfonamid abgeleiteten chiralen Liganden siehe: S. E. Denmark, B. L. Christenson, S. P. O'Connor, M. Noriaki, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 23–27. In diesem Beispiel wurde ein 65:35-Diastereomerengemisch in 58% Ausbeute erhalten (Hauptdiastereomer: 12% ee; Nebendiastereomer: 61% ee).
- [8] T. Sugimura, T. Katagiri, A. Tai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 267–268.
- [9] Für eine Übersicht über die Rolle der Zinkcarbenoide in der organischen Synthese siehe: W. B. Motherwell, C. J. Nutley, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 219–241.
- [10] a) J. Nishimura, N. Kawabata, J. Furukawa, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2647–2659; b) J. Furukawa, N. Kawabata, T. Fujita, *ibid.* **1970**, *26*, 243–250; c) J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3495–3498.
- [11] Für verwandte Beispiele siehe: a) U. Groth, U. U. Schöllkopf, T. Tiller, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 857–860; b) G. M. Rubottom, E. C. Beedle, C.-W. Kim, R. C. Mott, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4230–4233; c) E. C. Friederich, G. Biresaw, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1615–1618; d) N. Kawabata, T. Nakagawa, T. Nakao, S. Yamashita, *ibid.* **1977**, *42*, 3031–3035.
- [12] A. B. Charette, H. Lebel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2966–2967.
- [13] S. E. Denmark, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6974–6981.
- [14] a) A. B. Charette, H. Juteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2651–2652; b) A. B. Charette, S. Prescott, C. Brochu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1081–1083.

- [15] Die relative Konfiguration des Hauptdiastereomers wurde durch NOE-Experimente und durch Vergleich mit bekannten Verbindungen ermittelt. Die hier dargestellte, absolute Konfiguration wurde basierend auf unseren früheren Arbeiten [14] angenommen.
- [16] a) P. Knochel, *Chemtracts-Organic Chemistry* **1995**, 205–221; b) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117–2188.
- [17] Halogenmethylzinkverbindungen wurden ebenfalls hergestellt und als Cyclopropanierungsreagentien eingesetzt: a) T. Akiba, O. Tamura, M. Hashimoto, Y. Kobayashi, T. Katoh, K. Nakatani, M. Kamada, I. Hayakawa, S. Terashima, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3905–3914; b) S. Miyano, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1500–1503; c) J. Nishimura, J. Furukawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1375–1376.
- [18] P. Charreau, M. Julia, J. N. Verpeaux, *Bul. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 275–282.
- [19] Hergestellt in drei Schritten aus Diiodmethan: a) LiHMDS, Allylborid (63%); b) O_3 , $NaBH_4$ (79%); c) TIPSOTf, Et_3N (94%), Tf = Trifluormethansulfonat.
- [20] Überraschenderweise wurde das gewünschte Cyclopropan nur in Gegenwart des chiralen Liganden **3** erhalten. Vermutlich ist **3** wichtig für die Stabilisierung des Reagens. Als Hauptnebenprodukt wurde 1-Trisopropylsilyloxy-2-propen isoliert, das sich wahrscheinlich durch Zersetzung des Carbens bildet.

Das $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]/(py)_2CO$ -System als Quelle für einen ungewöhnlichen siebenkernigen Komplex und einen neuartigen zwölfkernigen „Schwungrad“-Cluster**

Vasilis Tangoulis, Catherine P. Raptopoulou, Sofia Paschalidou, Evangelos G. Bakalbassis*, Spyros P. Perlepes* und Aris Terzis*

Es sind eine Menge vielkerniger, faszinierender Übergangsmetallverbindungen mit ungewöhnlichen Symmetrien und Strukturmustern bekannt.^[1] Die Synthesetechniken, die zur Herstellung solcher Komplexe verwendet werden,^[2] die Bezüge einiger dieser Verbindungen zur Biologie^[3] und die magnetischen Eigenschaften, die mit vielen miteinander wechselwirkenden paramagnetischen Zentren in einem einzigen Komplex verbunden sind,^[4] steigern das Interesse an diesen Verbindungen. Umsetzungen von $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]$ mit Di-2-pyridylketon (py_2CO) führten zu interessanten mehrkernigen Kupfer(II)-Komplexen. So entstand aus dem System $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]/(py)_2CO/ClO_4^-$ in Wasser der aus zwei acetatverbrückten Cubaneinheiten bestehende Komplex **1**^[5] und im Methanol der Komplex **2**,^[6] in dem die vier Kupfer(II)-Zentren einzigartig perfekt rhombisch coplanar angeordnet sind. Wir vermuteten,



[*] Prof. Dr. E. G. Bakalbassis

Laboratory of Applied Quantum Chemistry, Department of Chemistry
Aristotle University of Thessaloniki
GR-54006 Thessaloniki (Griechenland)

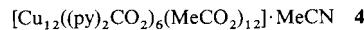
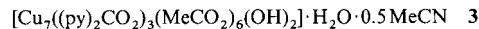
Telefax: Int. + 31/997738
E-mail: bakalbas@calliope.ccf.auth.gr

Prof. Dr. S. P. Perlepes, S. Paschalidou
Department of Chemistry, University of Patras
GR-26500 Patras (Griechenland)
Telefax: Int. + 61/997118

Dr. A. Terzis, V. Tangoulis, Dr. C. P. Raptopoulou
Institute of Materials Science, NRCPS „Demokritos“
GR-15310 Aghia Paraskevi Attikis (Griechenland)
Telefax: Int. + 1/6519430
E-mail: terzis@cyclades.nrcps.ariadne-t.gr

[**] Diese Arbeit wurde vom Greek General Secretariat of Research and Technology, vom Greek Secretariat of Athletics (OPAP) und von Athina Athanasiou unterstützt.

dass wir damit erst die Oberfläche dieser Chemie angekratzt hatten, und wandten uns deshalb den Produkten zu, die bei Reaktionen im $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]/(py)_2CO$ -System in Abwesenheit von ClO_4^- -Ionen entstehen. Hier berichten wir über die Kupfer(II)-Komplexe **3** und **4**, die ungewöhnliche Strukturmerkmale aufweisen; des weiteren beschreiben wir die magnetischen Eigenschaften von **3**, das wir in reiner Form erhalten konnten.



Die Umsetzung von $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]$ mit einem Äquivalent $(py)_2CO$ in heißem MeCN lieferte eine tiefblaue Lösung. Wurde diese mit Et_2O/n -Hexan (1/1) überschichtet, erhielt man eine Mischung wohlgeformter grüner Kuben, violettblauer Prismen und himmelblauer Nadeln. Die Farb- und Formunterschiede der Kristalle erwiesen sich als vorteilhaft, da so die drei Verbindungen manuell getrennt werden konnten. Die grünen und die violettblauen Kristalle bestanden Röntgenstrukturanalysen zufolge aus **3** bzw. **4**, während die himmelblauen Nadeln, deren Analyse auf die Formel $Cu(MeCO_2)((py)_2C(OH)O) \cdot MeCN$ führte, noch in einer zur Strukturanalyse tauglichen Form erhalten werden müssen. Nachdem die Identitäten von **3** und **4** bekannt waren, wurden die Molverhältnisse von $[Cu_2(MeCO_2)_4(H_2O)_2]$ und $(py)_2CO$ leicht modifiziert, um sie in reiner Form zu erhalten. Bisher gelang uns dies nur bei **3** mit niedrigen Reaktandenkonzentrationen.

Die Metallkomplexe **3** und **4** sind die ersten, die die *gem*-Diol-Form von $(py)_2CO$ zweifach deprotoniert als Liganden enthalten. Dies resultiert aus dem hohen $MeCO_2^--(py)_2C(OH)_2$ -Verhältnis (4:1, 4.7:1) bei der Synthese.

In Abbildung 1 ist die zentrale Struktureinheit des siebenkernigen Komplexes **3**^[7] gezeigt, der ein $(py)_2CO_2^-$ -Ion

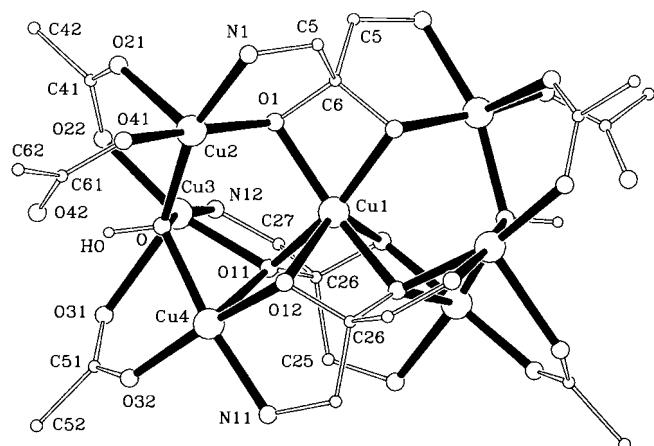


Abb. 1. Zentrale Struktureinheit von **3**. Die meisten Kohlenstoffzentren der Pyridinringe sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Durch die Zentren Cu1 und C6 verläuft eine zweizählige Drehachse. Ausgewählte Abstände [\AA]: Cu-Cu 3.04–6.44, Cu-O 1.92–2.30, Cu-N 1.99–2.01.

$\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1$ -verbrückend (**A**) und zwei $\mu_4:\eta^1:\eta^2:\eta^3:\eta^1$ -verbrückend (**B**) sowie vier *syn,syn*- $\mu_2:\eta^1:\eta^1$ - $MeCO_2^-$, zwei ein-

