

daß Tetraphenylporphyrin mit Butyllithium unter Bildung eines Phlorins und eines Chlorins reagiert. Die Umsetzung von **6** mit Butyllithium bei -100°C und anschließende Zugabe von Wasser lieferten **7** in 90% Ausbeute ($\lambda_{\max} = 432$, 525 nm). Wegen der Dialkylierung in *meso*-Position kann das Porphodimethen **7** nicht zum Porphyrin umgesetzt werden. Die Umsetzung von **7** mit DDQ lieferte jedoch **8** in 80% Ausbeute ($\lambda_{\max} = 434$, 541 nm); dabei wurden ein *meso*- und ein *ipso*-Kohlenstoffatom oxidiert, und es entstand ein neuartiges Porphodimethen mit einer exocyclischen Doppelbindung. Gegenwärtig untersuchen wir, ob asymmetrische Porphyrine mit unterschiedlichen Substituenten sowie biomimetische Systeme mit dieser Reaktion synthetisiert werden können, und studieren detailliert den Reaktionsmechanismus.

Experimentelles

1a (100 mg, 0.17 mmol) wurde in 60 mL absolutem THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Innerhalb von 10 min tropfte man 0.3 mL (0.6 mmol) einer 2 M Lösung von BuLi in Cyclohexan zu. Nach dem Entfernen des Kühlbades wurde 1 mL Wasser in 5 mL THF tropfenweise zugegeben. Man rührte 10 min, setzte anschließend 10 mL einer 0.06 M DDQ-Lösung zu und rührte weitere 20 min. Danach wurde das Reaktionsgemisch durch neutrales Aluminiumoxid filtriert (Brockmann grade I) und säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann grade III) mit Hexan/Dichlormethan (4/1) gereinigt. Bei der Herstellung der höher alkylierten Porphyrine **3a–d** müssen Temperaturen zwischen -80 und -100°C eingehalten und weniger Lösungsmittel verwendet werden.

UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **2a** und **3a–d**: UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (**2a**) ($\lg \epsilon$) = 410 nm (5.23), 535 (4.02), 572 (4.10); λ_{\max} (**3a**) ($\lg \epsilon$) = 427 nm (5.19), 555 (4.09), 595 (3.99); λ_{\max} (**3b**) ($\lg \epsilon$) = 423 nm (5.20), 552 (4.00), 595 (3.82); λ_{\max} (**3c**) ($\lg \epsilon$) = 441 nm (5.08), 570 (3.91), 613 sh (3.20); λ_{\max} (**3d**) ($\lg \epsilon$) = 459 nm (4.93), 591 (3.92), 634 (3.56). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (**2a**) = 0.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Butyl- CH_3), 0.85 (m, 4 H, Butyl- CH_2), 1.68, 1.74, 1.75, 1.85 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.79 (br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 5- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.32 (s, 1 H, 15-H), 9.33 (s, 2 H, 10,20-H); δ (**3a**) = 0.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Butyl- CH_3), 0.77 (br. s, 4 H, Butyl- CH_2), 1.05 (m, 4 H, Butyl- CH_2), 1.69, 1.75, 1.85 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.73 (br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H, 5,10- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.05 (s, 2 H, 15,20-H); δ (**3b**) = 0.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Butyl- CH_3), 0.85 (m, 6 H, Butyl- CH_2), 0.93 (m, 4 H, Butyl- CH_2), 1.65, 1.79 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.69 (br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H, 10,20- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.05 (s, 2 H, 10,20-H); δ (**3c**) = 0.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Butyl- CH_3), 0.65 (br. s, 2 H, Butyl- CH_2), 0.97 (br. s, 4 H, Butyl- CH_2), 1.04 (br. s, 6 H, Butyl- CH_2), 1.65, 1.75, 1.78, 1.79 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.44–3.52 (m, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.03–4.18 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.77 (s, 1 H, 20-H); δ (**3d**) = 0.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 12 H, Butyl- CH_3), 0.73, 1.06 (jeweils m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.48, 3.58 (jeweils br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.03 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Eingegangen am 27. Oktober 1997 [Z11087]

Stichwörter: Alkylierungen · C-C-Verknüpfungen · Lithium · Nucleophile Substitution · Porphyrinoide

- [1] J.-H. Fuhrhop in *The Porphyrins, Vol. I* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 131–159.
- [2] a) R. Grigg, A. Sweeney, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1237–1238; b) G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 818–819.
- [3] K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5953–5961, zit. Lit.
- [4] a) J.-i. Setsune, T. Yazawa, H. Ogoshi, Z.-i. Yoshida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 1641–1645; b) H. Segawa, R. Azumi, T. Shimidzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7564–7565.

- [5] L. C. Gong, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 406–411; X. Jiang, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 1759–1760.
- [6] B. Krattinger, H. J. Callot, *Chem. Commun.* **1996**, 1341–1342; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7699–7702.
- [7] a) J. W. Buchler, L. W. Puppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 740, 142–163; b) A. Botulinski, J. W. Buchler, K.-L. Lay, H. Stoppa, *ibid.* **1984**, 1259–1269; c) A. Botulinski, J. W. Buchler, N. E. Abbes, W. R. Scheidt, *ibid.* **1987**, 305–309; d) P. N. Dwyer, L. Puppe, J. W. Buchler, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1782–1785.
- [8] J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976–978.
- [9] a) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9859–9869; b) M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 733–734.
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100789“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Bildung verschiedener Konfigurationsisomere bei 5,5',15,15'-substituierten Decaalkylporphyrinen wurde von Buchler in seinen eleganten Untersuchungen zur reduktiven Alkylierung von $[\text{Zn}(\text{oep})]$ beschrieben.^[7] Die Kristallstrukturen der von ihm erhaltenen stabilen Porphodimethene wiesen die gleiche *syn*-axiale Orientierung der *meso*-Alkylgruppen auf wie hier für **4** beschrieben. Siehe dazu Lit.^[7b–d] und dort zitierte Literatur.

Topochemische Umwandlung eines H-Brücken-geknüpften Netzes in ein dreidimensionales Gerüst aus kovalenten Bindungen**

John D. Ranford,* Jagadese J. Vittal* und Daqing Wu

Der Entwurf und die Konstruktion supramolekularer, dreidimensionaler Netze hat in den letzten Jahren im Hinblick auf den gezielten Aufbau von Kristallstrukturen zunehmend an Interesse gewonnen.^[1] Beim Kristall-Engineering bedient man sich unterschiedlicher intermolekularer Kräfte, von schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und kovalenten Bindungen^[2, 3] bis zu ionischen Wechselwirkungen.^[4] Die meisten bekannten dreidimensionalen Strukturen entstehen durch Selbstorganisation in Lösung.^[5] Ein interessanter, bisher wenig erforschter Bereich der supramolekularen Chemie ist die reversible Umwandlung von Monomeren in Oligomere durch externe Auslöser, z.B. Protonen, Elektronen oder Photonen. Solche umwandelbaren Materialien könnten wegen ihrer Schaltbarkeit und der Möglichkeit, Gastmoleküle zu maskieren und freizusetzen, von Nutzen sein. Kürzlich wurde eine protonen-

[*] Dr. J. D. Ranford, Dr. J. J. Vittal, D. Wu
Department of Chemistry, National University of Singapore
Lower Kent Ridge Road, Singapore 119260 (Singapur)
Fax: (+65) 779-1691
E-mail: chmjdr@nus.edu.sg
chmjv@nus.edu.sg

[**] Diese Arbeit wurde von der Staatsuniversität Singapur durch Stipendien unterstützt (RP950651 für JDR und RP970618 für JJV).

abhängige Monomer/Oligomer-Umwandlung in Lösung vorgestellt.^[6] Hier beschreiben wir die topochemische thermische Umwandlung eines neuen, durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen dreidimensionalen Netzes in ein supramolekulares Gerüst aus kovalenten Bindungen durch Abspaltung von koordinativ gebundenem Wasser. Diese unerwartete Umwandlung wird offenbar durch die starken NH-O-Wasserstoffbrückenbindungen unterstützt und ist allem Anschein nach irreversibel.

$\left[\{\text{Zn}(\text{sala})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1** wurde aus $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Li_{sala} in wässriger Lösung erhalten und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] charakterisiert ($\text{H}_2\text{sala} = N\text{-}(2\text{-Hydroxybenzyl)}\text{-L-alanin}$). In Abbildung 1 ist die Struktur

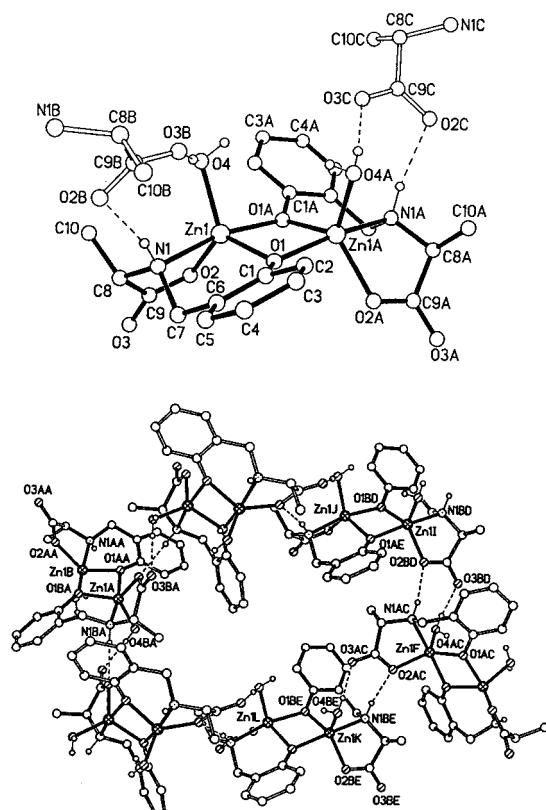


Abb. 1. Oben: Struktur des zweikernigen Komplexes **1**. H-Brücken sind gestrichelt gezeichnet; zur besseren Übersicht wurden die an C-Atome gebundenen H-Atome nicht dargestellt. Die Bindungen der Fragmente von Nachbarmolekülen, die an H-Brücken beteiligt sind, sind nicht ausgefüllt (weiß) dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zn1-Zn1A 3.092(1), Zn1-O1 2.009(2), Zn1-O1A 2.040(2), Zn1-O2 2.027(2), Zn1-O4 2.030(2), Zn1-N1 2.140(2), C9-O2 1.270(4), C9-O3 1.246(4); Zn1-O1-Zn1A 99.58(7), O1-Zn1-N1 93.00(8), O1-Zn1-O1A 79.56(8), O2-C9-O3 124.1(3). Unten: Über H-Brücken sind die Dimere zu hexagonalen Ringen verknüpft.

tur des dimeren Grundbausteins $\left[\{\text{Zn}(\text{sala})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\right]$ gezeigt sowie die Koordination der Zn^{II} -Zentren und das Netz der Wasserstoffbrückenbindungen. Das Metallzentrum ist verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert; die Grundfläche bilden dabei der dreizähnige, dianionische sala-Ligand und die verbrückende Phenolat-Einheit. Wasser vervollständigt die Koordinationssphäre in der apikal Position. Die beiden Wassermoleküle sind auf derselben Seite des dimeren Grund-

bausteins angeordnet infolge der kristallographisch bedingten zweizähligen Symmetrie. Die dimere Einheit enthält je zwei NH- und OH_2 -Wasserstoffdonoren sowie zwei Carboxylat-Gruppen, die als Acceptoren fungieren. Diese Wechselwirkung zwischen komplementären funktionellen Gruppen verschiedener Dimere hat wirksame Wasserstoffbrückenbindungen zur Folge,^[8] die die neutralen dimeren Komplexe zu einem dreidimensionalen Netz verbinden (Abb. 1 unten). Sechs Dimere bilden einen hexagonalen Ring, der zehn Zinkzentren enthält. Die Carboxylat-Sauerstoffatome (O3), die am Aufbau dieses Rings nicht beteiligt sind, dienen als Acceptoren für H-Brücken zu Wassermolekülen anderer Ringe; es resultiert ein wabenförmiges Koordinationspolymer mit einem offenen Gerüst (Abb. 2).

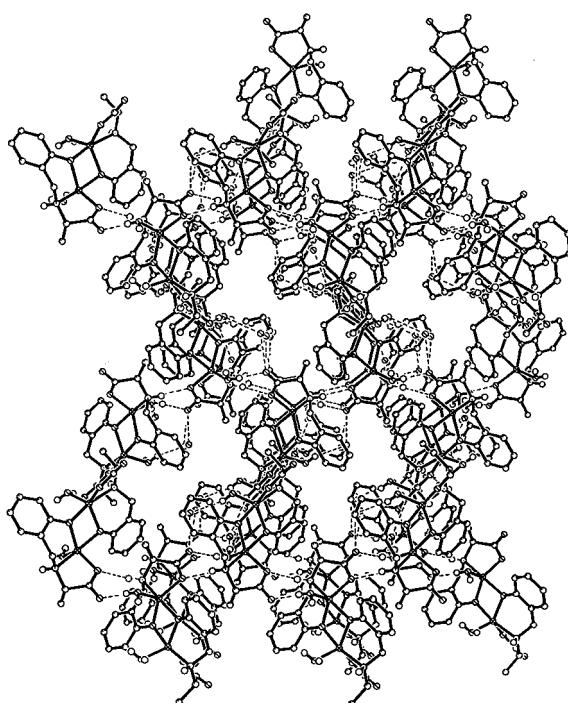


Abb. 2. Die Ansicht von **1** entlang der kristallographischen *b*-Achse veranschaulicht die Kanäle in der offenen Gerüststruktur.

Das aus H-Brücken geknüpfte Netz in **1** bietet günstige Voraussetzungen für die eingangs erwähnte topochemische Reaktion. Die räumliche Nähe zwischen Zn-Zentren von **1** und Carboxylat-Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle (z.B. Zn1-O3C : 3.736(2) Å) ist durch OH-O-Wasserstoffbrückenbindungen bedingt. Bei der thermischen Dehydratisierung können sowohl koordinierende als auch nicht koordinierende Wassermoleküle durch die Kanäle entweichen, ohne daß dabei die Festkörperstruktur zerstört wird.^[9] Bei der Dehydratisierung sind nur minimale Atombewegungen und Konformationsänderungen zu erwarten.

Beim Erhitzen verliert **1** alle Wassermoleküle.^[10, 11] Die Röntgenstrukturanalyse^[12] der wasserfreien Verbindung, $\left[\{\text{Zn}(\text{sala})\}_n\right]$ **2**, läßt einige ungewöhnliche Eigenschaften erkennen (Abb. 3). Die Struktur dieses festen Dehydratisierungsprodukts^[13] **2** ist der von **1** sehr ähnlich; so bleiben Kristall- und Punktsymmetrie erhalten. Wegen des chiralen

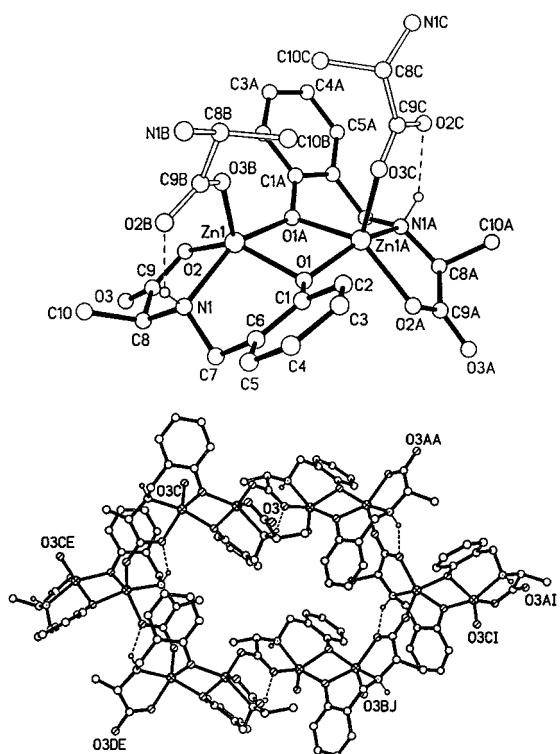
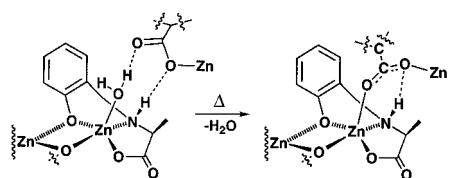


Abb. 3. Oben: Struktur der dimeren Einheit von **2**. H-Brücken sind gestrichelt dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Zn1-Zn1A 3.152(1), Zn1-O1 2.072(1), Zn1-O1A 1.999(1), Zn1-O2 2.073(1), Zn1-O3A 2.017(1), Zn1-N1 2.108(1), C9-O2 1.258(2), C9-O3 1.260(2); Zn1-O1-Zn1A 101.48(4), O1-Zn1-N1 90.39(4), O1-Zn1-O1A 77.19(4), O2-C9-O3 125.1(1). Unten: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Netz von **2**. Man erkennt die große Ähnlichkeit zur Struktur von **1**, die aus der topochemischen Dehydratisierung und der Bildung der kovalenten Zn1-O2-Bindung resultiert.

Liganden ist auch die Raumgruppe chiral. In **1** und **2** sind die Kanäle helical und deshalb alle in die gleiche Richtung orientiert. Wie in Abbildung 3 und Schema 1 gezeigt ist, wurde die Struktur vor der Umwandlung durch H-Brücken stabilisiert, doch sind nach der Umwandlung auch kovalente Bindungen beteiligt. Interessanterweise bleibt die NH-O-Wasserstoffbrückenbindung^[14] in **2** erhalten. Der geringe



Schema 1. Koordinationsumgebungen und H-Brücken im hydratisierten **1** und im dehydratisierten **2** zur Verdeutlichung des Übergangs von der Wasserstoffbrückenbindung zur kovalenten Bindung.

Abstand zwischen Zn1 und O3 in **1** und das Vorhandensein von NH-O-Wasserstoffbrückenbindungen sowohl in **1** als auch in **2** deuten darauf hin, daß die Bildung der Zn-O-(Carboxylat)-Bindung durch die NH-Wasserstoffdonorgruppen und die Wasserstoffacceptoren im zweikernigen Komplex unterstützt wird. Dies ist anscheinend die erste topochemische Umwandlung eines H-Brücken-geknüpften Netzes in ein

supramolekulares Gerüst aus kovalenten Bindungen. Versuche, **2** erneut zu **1** zu rehydratisieren, schlugen fehl; es handelt sich offenbar um einen irreversiblen Prozeß.

Experimentelles

Die Synthese von (H_2 sala) wurde in Anlehnung an Lit.^[15] durchgeführt: Zu einer Lösung von L-Alanin (89 mg, 1.00 mmol) und KOH (56 mg, 1.00 mmol) in Wasser (10 mL) gab man Salicylaldehyd (134 mg, 1.10 mmol) in Ethanol (10 mL), rührte die gelbe Lösung 30 min bei Raumtemperatur und kühlte sie dann in einem Eisbad. Der pH-Wert wurde mit Essigsäure auf 6–7 eingestellt; anschließend wurde NaBH₄ (46 mg, 1.20 mmol) zugegeben. Nach 15 min war die gelbe Farbe verschwunden, und die Lösung wurde mit Essigsäure auf pH 5.0 angesäuert. Nach 1 h wurde das Produkt abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und dann aus Wasser/Ethanol (1/1) umkristallisiert. Ausbeute: 109 mg (56%), Schmp. 241–242 °C, $[\alpha]_D^{20} = -22.2$ ($c = 0.5$ in Wasser).

1: Zu einer Lösung von LiOH (48 mg, 2.00 mmol) und $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ (136 mg, 1.00 mmol) in 20 mL Wasser gab man H_2 sala (195 mg, 1.00 mmol) und dann unter Rühren portionsweise eine Lösung von $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (372 mg, 1.00 mmol) in 10 mL Wasser. Die Mischung wurde 30 min gerührt, filtriert und einige Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es fielen verzerrt oktaedrische Kristalle aus, die nach Dekantieren der Mutterlauge an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 191 mg (65%). C,H,N-Analyse: ber. für $C_{10}H_{15}NO_5Zn$: C 40.7, H 5.1, N 4.7; gef.: C 40.4, H 5.1, N 4.5; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1588$ (s, $\nu_{as}(CO_2)$); 1413 (s, $\nu_s(CO_2)$); 1282 (s, $\nu(C-O)_{Carb}$) cm^{-1} .

2: Zu einer Lösung von $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (372 mg, 1.00 mmol) in 10 mL Wasser gab man eine Lösung von H_2 sala (195 mg, 1.00 mmol) und LiOH (24 mg, 1.00 mmol) in 10 mL Wasser. Die Lösung wurde 30 min gerührt und zum langsamen Verdampfen bei Raumtemperatur stehengelassen. Man erhielt große, farblose Kristalle mit verzerrter, diamantähnlicher Form, die nach Dekantieren an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 176 mg (68%). C,H,N-Analyse: ber. für $C_{10}H_{11}NO_3Zn$: C 45.6, H 4.4, N 5.3; gef.: C 45.4, H 4.7, N 5.1; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1598$ (s, $\nu_{as}(CO_2)$); 1404 (s, $\nu_s(CO_2)$); 1284 (s, $\nu(C-O)_{Carb}$) cm^{-1} .

Eingegangen am 11. November 1997 [Z11148]

Stichwörter: Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Topochemie • Wasserstoffbrücken • Zink

- [1] a) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475–1482; b) *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Materials Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, **1989**; c) J. J. Wolff, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2339–2341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2195–2197.
- [2] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311–2327; b) *J. Mol. Struct.* **1996**, 374, 191–198; c) *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441–449; c) C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397–407; d) V. A. Russell, M. D. Ward, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1654–1666.
- [3] a) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 283–288; b) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, S. 256–273.
- [4] P. J. Fagan, M. D. Ward, *The Crystal as a Supramolecular Entity. Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, New York, **1996**.
- [5] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319; c) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, New York, **1995**.
- [6] N. Matsumoto, Y. Mizuguchi, G. Mago, S. Eguchi, H. Miyasaka, T. Nakashima, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1964–1966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1860–1862.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**:^[16] Tetragonal, Raumgruppe $P4_32_12$, $a = 10.7799(1)$ Å, $c = 23.0372(1)$ Å, $V = 2677.07(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} =$

1.462 g cm⁻³. Alle H-Atome konnten lokalisiert werden. Die H-Atome der koordinierenden Wassermoleküle wurden isotrop verfeinert, für alle anderen H-Atome wurden Reitermodelle verwendet. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|^2$ lieferte $R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0609$ und GOF = 1.090 für 2808 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 182 Parameter sowie $R_1 = 0.0504$ und $wR_2 = 0.0662$ für alle 3385 Daten. Der Flack-Parameter x wurde auf 0.003(15) verfeinert.

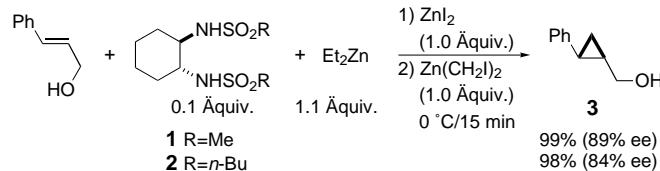
- [8] Abstände [Å] und Winkel [°] der engen intermolekularen H-Brücken: O2-H1 2.050, O3-H4B 1.857, O2-N1 2.950, O3-O4 2.645; O2-H1-N1 169.6, O3-H4B-O4 174.0.
- [9] Die Kanäle sind oval, und der Querschnitt beträgt etwa 7×10 Å (Nicht-Wasserstoff-Kontakte). Die effektive Porengröße ist allerdings infolge der alternierenden, stapelartigen Anordnung größer. Die Kanäle sind von (fehlgeordneten) Wassermolekülen besetzt und werden durch H-Brücken zusammengehalten. Ausgewählte Bindungsängen [Å] der H-Brücken: O3-O5 2.771, O3-O5A 2.781, O3-O5B 2.556.
- [10] Die thermogravimetrische Analyse von **1** ergab einen Massenverlust von 11.2 % im Temperaturbereich von 50–120 °C; das entspricht dem Verlust von zwei Molekülen Wasser (erwarteter Massenverlust 12.2 %) und belegt die Bildung der wasserfreien Verbindung **2**. Das Röntgenpulverdiagramm dieses wasserfreien Materials entspricht dem von **2**. Bei etwa 340 °C beginnen sich **1** und **2** zu zersetzen, wobei sich die Zersetzungsmuster bei der Thermogravimetrie ähneln.
- [11] Die Strukturen von **1** und **2** wurden durch Vergleich der Röntgenpulverdiagramme mit denen der entsprechenden Einkristalle bestätigt; **2** wurde auch unabhängig hergestellt. Die Kristallstruktur wurde anhand eines aus wäßriger Lösung gezüchteten Einkristalls bestimmt.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**:^[16] Tetragonal, Raumgruppe $P4_32_12$, $a = 8.997(1)$, $c = 24.571(4)$ Å, $V = 1988.8(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.727$ g cm⁻³. Alle H-Atome konnten lokalisiert und mit Reitermodellen verfeinert werden. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|^2$ lieferte $R_1 = 0.0152$, $wR_2 = 0.0422$ und GOF = 1.031 für 2525 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 138 Parameter sowie $R_1 = 0.0158$ und $wR_2 = 0.0425$ für alle 2571 Daten. Der Flack-Parameter x wurde auf –0.004(8) verfeinert.
- [13] Nach 2 h bei 90 °C war der Einkristall von **1** undurchsichtig und spröde.
- [14] Abstände [Å] und Winkel [°] der H-Brücken: O2-H1 2.161, O2-N1 2.944; N1-H1-O2 144.
- [15] L. L. Koh, J. D. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, L. C. Tan, D. Wu, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6466–6472.
- [16] Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) und verschlossenem Rohr (2.4 kW) bei 23 °C gesammelt. Absorptionskorrekturen mit dem SADABS-Programm (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1996); für alle Berechnungen wurde das Kristallographie-Softwarepaket SHELLXTL (SHELLXTL Reference Manual, Version 5.03, Wisconsin, 1996) verwendet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100837“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein chirales Zinksulfonamid für die enantioselektive Cyclopropanierung – Untersuchungen in Lösung und an fester Phase**

Scott E. Denmark,* Stephen P. O'Connor und Scott R. Wilson

Die Sulfonamid-Derivate chiraler Amine und Diamine sind eine wichtige Klasse von Auxiliaren und Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen.^[1] Chirale Sulfonamide eignen sich hervorragend als Liganden in Komplexen mit zahlreichen Metallen und werden bei einer Vielzahl synthetisch nützlicher Reaktionen eingesetzt, z.B. in Cyclopropanierungen (Zn),^[2] Dialkylzink-Additionen an Aldehyde (Ti),^[3–6] Mukaiyama-Aldolreaktionen (Lanthanoide),^[7] enantiotopen Unterscheidungen funktioneller Gruppen (Li),^[8] Diels-Alder-Reaktionen (Al)^[9] und in enantioselektiven Allylierungen von Aldehyden (B).^[10] Es wird angenommen, daß bei all diesen Systemen das Metall kovalent an die Stickstoffatome des Sulfonamids gebunden ist. So zeigt die von Corey und Mitarbeitern veröffentlichte Röntgenstrukturanalyse eines chiralen Aluminiumkomplexes, der aus *N,N'*-(1,2-Diphenylethylen)-bis(trifluormethansulfonsäureamid) und Trimethylaluminium synthetisiert wurde, eindeutig, daß das Aluminiumatom auf genau diese Weise gebunden ist.^[11] Wir interessieren uns für dieses Forschungsgebiet, da chirale Disulfonamide effektive Katalysatoren für enantioselektive Cyclopropanierungen allylischer Alkohole^[12] sind, wenn sie mit Diethylzink vorbehandelt werden. Wir stellen hier Reaktionsdaten, Elementaranalysen, spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse vor, die eine Katalysatorstruktur stützen, die – neben anderen interessanten Charakteristika – ein Zinkatom enthält, das an die Stickstoffatome der beiden Sulfonamidgruppen gebunden ist.

Obwohl unsere früheren Untersuchungen zeigen, daß das (*R,R*)-*N,N'*-(Cyclohexan-1,2-diyl)-bis(methansulfonsäureamid) **1** der optimale Katalysator für Cyclopropanierungen ist (Schema 1), wählten wir für diese strukturellen Untersuchungen das analoge und als Katalysator etwa gleich wirksame Di(*n*-butansulfonamid) **2**, da es besser löslich ist (Löslichkeit



Schema 1. Di(sulfonamid)-katalysierte, enantioselektive Cyclopropanierung.

[*] Prof. Dr. S. E. Denmark, S. P. O'Connor, Dr. S. R. Wilson
Department of Chemistry
University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Fax: (+1) 217-333-3984
E-mail: sdenmark@uiuc.edu.

[**] Wir danken der Pharmacia and Upjohn Company für die Unterstützung. S.P.O. dankt Chevron, der University of Illinois und dem Department of Energy für Stipendien.