

Zentren verstärkt und somit einen neuen Typus einer „stereoaktiven Schutzgruppe“^[7] repräsentiert.

Eingegangen am 9. Dezember 1997,
veränderte Fassung am 6. Februar 1998 [Z11247]

Stichwörter: Diastereoselektive Reaktionen • Dihydroxylierungen • Epoxidierungen • Makrocyclen • Schutzgruppen

- [1] Zusammenfassungen: *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**; R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; neue Epoxidierungsmethode: Z.-X. Wang, Y. Tong, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11224–11235.
- [2] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307–1370; R. W. Hoffmann, *ibid.* **1989**, *89*, 1841–1860.
- [3] Rotationsbarrieren [kJ mol⁻¹]: (*E*)-Cycloocten: 149, (*E*)-Cyclononen: 84, (*E*)-Cyclodecen: 45; A. C. Cope, B. A. Pawson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3649–3651; A. C. Cope, K. Banholzer, H. Keller, B. A. Pawson, J. J. Whang, H. J. S. Winkler, *ibid.* **1965**, *87*, 3644–3649; G. Binsch, J. D. Roberts, *ibid.* **1965**, *87*, 5157–5162.
- [4] Additionen an Ansa-Alkene: P. K. Chowdhury, A. Prella, D. Schomburg, M. Thielmann, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1095–1099; Zusammenfassung: E. Winterfeldt, *Chimia* **1993**, *47*, 39–45; zur diastereoselektiven Addition an Doppelbindungen in Makrocyclen: W. C. Still, L. J. MacPherson, T. Harada, J. F. Callahan, A. L. Rheingold, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2275–2281.
- [5] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, Y. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989–1993.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100826“ 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).
- [7] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2056–2083.

Röntgenabsorptionsspektroskopie von Dimethylcupraten: Hinweis auf eine lösungsmittelabhängige Aggregation**

Hui Huang, Chong H. Liang und
James E. Penner-Hahn*

Organokupfer-Reagentien werden in der organischen Synthese häufig eingesetzt. Obwohl ihre Eigenschaften von den experimentellen Bedingungen abhängen, wobei dem Lösungsmittel oft eine Schlüsselstellung zukommt,^[1] ist über die Lösungsmittelabhängigkeit der Strukturen von Organokupfer-Verbindungen wenig bekannt.^[2, 3] Dampfdruckernie-

drigungs- und Röntgenstreuungsmessungen legen nahe, daß Lithiumdimethylcuprat, das aus einem Kupfer(II)-halogenid hergestellt wurde, in Et₂O als dimeres (Me₂CuLi)₂ vorliegt.^[4a] Diese Struktur wird auch durch theoretische Berechnungen unterstützt.^[4b, 5] Im Unterschied dazu deuten neue kryoskopische Messungen darauf hin, daß in THF hauptsächlich monomeres Lithiumdimethylcuprat vorliegt.^[3] Aus Kupfer(II)-halogenid hergestellte Dimethylcuprate ergeben unterschiedliche ¹H- und ⁷Li-NMR-Signale in THF und Et₂O,^[2b] in Übereinstimmung mit unterschiedlichen Strukturen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Zur Zeit gibt es jedoch keine Daten, die einen direkten Vergleich der Cupratstrukturen in verschiedenen Lösungsmitteln ermöglichen. Hier beschreiben wir die Anwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zur Bestimmung der Strukturen von Dimethylcupraten in Et₂O, THF und Dimethylsulfid (DMS).

Die XANES-Spektren (XANES = X-ray absorption near edge structure) aller Dimethylcuprate weisen einen charakteristischen intensiven 1s → 4p-Übergang bei 8982–8983 eV auf, in Einklang mit dem Vorhandensein von zweifach koordiniertem Cu^I (Abb. 1).^[6] Aber im Unterschied zu aus CuCN hergestellten Dimethylcupraten^[7] besteht eine nennenswerte Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren einer Mischung aus CuI und zwei Äquivalenten MeLi.

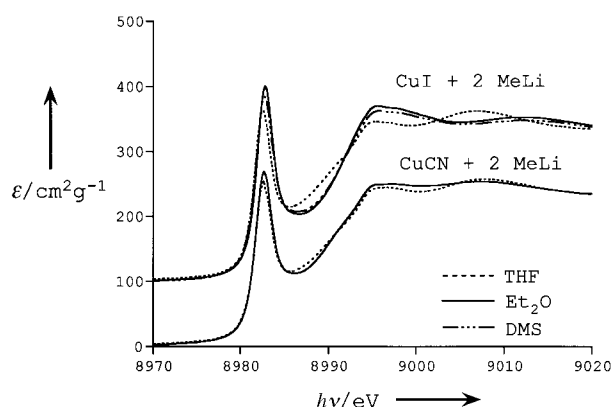


Abb. 1. Normalisierte XANES-Spektren von Mischungen aus CuI und CuCN sowie je zwei Äquivalenten MeLi.

Obwohl alle EXAFS-Daten (EXAFS = Extended X-ray absorption fine structure) von einem Signal für die erste Schale bei $R + \alpha \approx 1.5 \text{ \AA}$ (R = Abstand zwischen absorbierendem und streuendem Atom, α = Phasenverschiebung (ca. -0.4 \AA), $R_{\text{Cu-Cu}} = 1.95 \text{ \AA}$) dominiert werden (Abb. 2, Tabelle 1), was für divalentes Cu charakteristisch ist,^[6, 8] ist die Streuung an der Außenschale lösungsmittelabhängig. Proben in Et₂O oder DMS weisen Maxima bei $R + \alpha \approx 2.3$ bzw. 2.7 \AA auf, die man als Cu-Cu-Wechselwirkungen bei einem Abstand von 2.82 \AA bzw. 3.12 \AA interpretieren kann. Das Vorliegen eines starken Cu-Cu-Charakters deutet an, daß ein beträchtlicher Teil der Kupferzentren als Dimere oder höhere Aggregate in Et₂O und DMS vorliegen. Auch bei den Spektren in THF könnte es Signale in der Außenschale geben, jedoch sind diese viel schwächer und zu längeren Abständen hin verschoben.

Die Cu-Cu-Abstände in kristallographisch charakterisierten [Me₂Cu]_n-Aggregaten betragen $2.67\text{--}3.38 \text{ \AA}$.^[8, 9] Der mit

[*] Prof. Dr. J. E. Penner-Hahn, Dr. H. Huang, C. H. Liang
Department of Chemistry
University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)
Fax: (+1) 734-647-4865
E-mail: jeph@umich.edu

[**] Die XAS-Spektren wurden am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory gemessen. Für die Hilfe bei der Probenherstellung danken wir Prof. William Pearson und Prof. M. David Curtis.

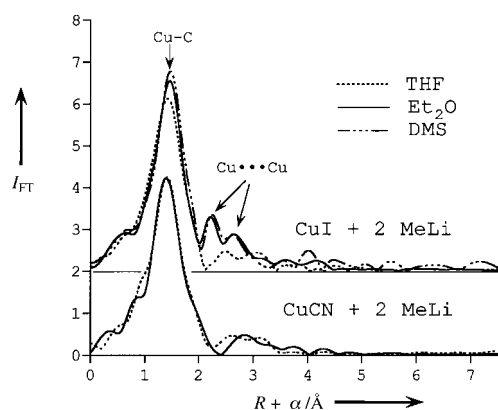


Abb. 2. Fouriertransformierte EXAFS-Spektren von Mischungen aus CuI und CuCN sowie je zwei Äquivalenten MeLi. I = Intensität.

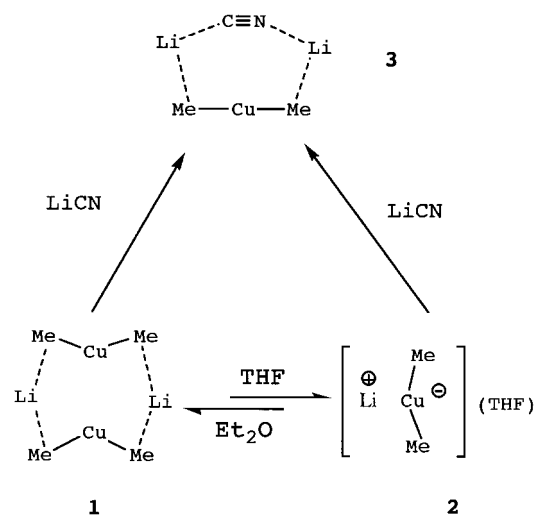
EXAFS-Spektroskopie bestimmte Cu-Cu-Abstand von 2.82 Å ist dem im aus Et₂O kristallisierten [Ph₂Cu]Li₂-Dimer (2.87 Å)^[10] sehr ähnlich. Der andere, durch EXAFS-Messungen bestimmte Abstand von 3.12 Å spiegelt eine unterschiedliche zweikernige Struktur wider oder weist auf die Bildung eines mehrkernigen Clusters hin. Keiner der mit EXAFS-Spektroskopie bestimmten Cu-Cu-Abstände liegt in der Nähe des Wertes von 4.4 ± 0.7 Å, der aus Röntgenstreuungsmessungen in Lösung stammt.^[4a]

Der sehr schwache Außenschalencharakter des in THF gemessenen Spektrums deutet darauf hin, daß der größte Teil des Cuprats entweder als monomeres CuMe₂-Ion oder als schwach assoziiertes [CuMe₂]⁻Li⁺-Ionenpaar **2** vorliegt, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kryoskopie-messungen ist.^[3] Das EXAFS-Spektrum einer Mischung aus CuI und zwei Äquivalenten MeLi in THF/Et₂O (50/50) ist identisch zu dem im gleichen Lösungsmittelgemisch der Zusammensetzung 86/14. Dies beweist, daß ein Anteil von 50 % THF ausreicht, um die dimere Struktur aufzubrechen, welche in Et₂O vorliegt.

Die lösungsmittelbedingten Strukturänderungen kann man auf die unterschiedlichen Polaritäten und Dielektrizitätskonstanten (ϵ_r) der Lösungsmittel zurückführen. Der größere Wert von ϵ_r für THF führt zur Stabilisierung von [CuMe₂]⁻ und Li⁺-Ionen, während in Et₂O das Vorliegen neutraler [CuMe₂Li]₂-Dimere begünstigt wird. Für die weiche Base DMS kann man die Koordination des weichen Cu^I-Ions erwarten, womit die Bildung von einkernigen Cupraten bevorzugt wäre. Allerdings werden in DMS und Et₂O fast identische Spektren erhalten, was gegen das Vorliegen von

Cu-S-Bindungen in DMS spricht. Offensichtlich sind zwei Methylgruppen ausreichend starke Donoren, um eine signifikante Koordination durch das Lösungsmittel zu verhindern, was zur Aufrechterhaltung der dimeren Struktur in DMS führt.

Wir haben früher berichtet, daß die aus CuCN und die aus CuI erhaltenen Dimethylcuprate identische Strukturen in THF haben.^[6a] Im Unterschied dazu beeinflusst das Kupferreagens die Dimethylcupratstruktur in Et₂O. Mit CuCN erhält man nur schwache Außenschalensignale, was auf eine monomere Struktur hindeutet. Es gibt kleine Änderungen bei $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ (von 2115 cm⁻¹ in THF zu 2104/2115 cm⁻¹ in Et₂O) aber keine bei der absoluten IR-Intensität, was auf nur kleine Unterschiede in der Cyanidumgebung hinweist.^[11, 12] Das Fehlen einer starken Lösungsmittelabhängigkeit des IR-Spektrums bei Cyanocupraten ist höchstwahrscheinlich durch die vom Lösungsmittel unabhängige Wechselwirkung von CN⁻, Li⁺ und [CuMe₂]⁻ unter Bildung von **3** (Schema 1) bedingt. Die



Schema 1. Strukturumwandlung von Dimethylcupraten in THF und Et₂O sowie in der Gegenwart von Cyanidionen.

Struktur von **3** wird durch IR-Messungen und theoretische Rechnungen erhärtet.^[11] Die vorliegenden Daten legen nahe, daß in Abwesenheit von Cyanid Dimethylcuprat in Et₂O weitgehend dimer (\rightarrow **1**) und in THF monomer (\rightarrow **2**) vorliegt.

Im Ergebnis offenbaren die XAS-Messungen den Einfluß des Lösungsmittels auf die Strukturen der aus CuI erhaltenen

Tabelle 1. Ergebnisse der EXAFS-Kurvenanpassung.^[a]

| Probe | | n | Cu—C | | n | Cu...Cu | | n | Cu...Cu | |
|---------------|-------------------|-----|---------|------------------------|-----|---------|------------------------|------------------|---------|------------------------|
| | | | R [Å] | $\sigma^2 \times 10^3$ | | R [Å] | $\sigma^2 \times 10^3$ | | R [Å] | $\sigma^2 \times 10^3$ |
| CuI + 2 MeLi | Et ₂ O | 2.0 | 1.95 | 6.4 | 1.0 | 2.82 | 14.6 | — ^[b] | 3.12 | — ^[b] |
| | THF | 2.0 | 1.94 | 4.5 | | | | | | |
| | DMS | 2.0 | 1.95 | 4.6 | 1.0 | 2.83 | 13.9 | — ^[b] | 3.12 | — ^[b] |
| CuCN + 2 MeLi | Et ₂ O | 2.0 | 1.96 | 6.1 | | | | | | |
| | THF | 2.0 | 1.95 | 6.1 | | | | | | |

[a] Die Ergebnisse stammen aus den besten Anpassungen durch halbzahlige Koordinationszahlen n für $k = 1.5 - 12.5$ Å⁻¹ (k = Photoelektronen-Wellenvektor = $\sqrt{2m_e(E - E_0)\hbar^{-2}}$, m_e = Ruhemasse des Elektrons, E = Röntgenenergie, E_0 = Schwellenenergie). Die geschätzte Ungenauigkeit beträgt ± 0.02 Å für R und ± 0.25 für n . [b] n und σ sind hochkorreliert.

Dimethylcuprate. Dimere $(\text{CuMe}_2\text{Li})_2$ -Spezies liegen vorwiegend in Et_2O und DMS vor. Dagegen scheinen monomere $[\text{CuMe}_2]^-$ -Spezies oder bestenfalls schwach assoziierte Aggregate in THF zu überwiegen. Die Strukturen der Cyanocuprate sind gegenüber Lösungsmiteleinflüssen unempfindlicher, wahrscheinlich wegen der Assoziation der Cyanidionen (oder der $[\text{Li}_2\text{CN}]^+$ -Einheit) mit der $[\text{CuMe}_2]^-$ -Einheit. Dies erklärt die höhere Ausbeute von Cuprat-Reaktionen, die CuCN als Ausgangsstoff verwenden.

Experimentelles

Die Organocupratlösungen (0.1M) wurden unter trockenem N_2 mit der Schlenk-Technik hergestellt.^[11] CuCN (99%), CuBr (99.999%) und CuI (99.999%) wurden von Aldrich bezogen. Halogenfreies MeLi (1.4M in Et_2O , Aldrich) wurde mit 2-Butanol und 1,10-Phenanthrolin als Indikator titriert. THF wurde frisch über Na/Benzophenon destilliert; Et_2O und DMS wurden frisch über CaH_2 destilliert. Die DMS- und THF-Lösungen enthalten 14% Et_2O durch die Zugabe von MeLi. Probenherstellung, Datensammlung und Analyse wurden bereits beschrieben.^[6b] Die Spektren der Lösungen in THF und Et_2O wurden im Transmissionsmodus gemessen, während die der Lösungen in DMS im Fluoreszenzmodus gemessen wurden. Die Daten aller Proben wurden auf dieselbe Weise ausgewertet.

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11204]

Stichwörter: Kupfer • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Röntgenabsorptionsspektroskopie • Solvenseffekte

- [1] a) G. H. Posner, *Org. React.* **1972**, 19, 1; b) *ibid.* **1975**, 22, 253; c) A. Kozlowski, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 169–198; d) B. H. Lipshutz in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, **1994**, S. 283.
- [2] a) B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, S. T. Nugent, R. D. Little, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3306–3308; b) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3197–3204; c) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *ibid.* **1988**, 110, 3668–3670; d) S. H. Bertz, G. Dabbagh, X. He, P. P. Power, *ibid.* **1993**, 115, 11640–11641; e) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, 8, 1067–1079.
- [3] A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 755–757.
- [4] a) R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4098–4104; b) K. R. Stewart, J. R. Lever, M.-H. Whangbo, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1472.
- [5] Dieses Dimerkonzept wird benutzt, um sowohl den Mechanismus der Substitutions- als auch den der 1,4-Additionsreaktionen der Diorganocuprate zu beschreiben, ohne dabei das Lösungsmittel zu berücksichtigen. Siehe: a) C. Ullenius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 57–64; b) G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York, **1980**; c) E. Nakamura, S. Mori, M. Nakamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4887–4899; d) E. Nakamura, S. Mori, K. Morokuma, *ibid.* **1997**, 119, 4900–4910.
- [6] a) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4310–4311; b) T. L. Stemmler, T. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12489–12497.
- [7] Die Spektren sind unabhängig von den verwendeten Kupfer(II)-halogeniden (CuI und CuBr). Nur die Spektren von CuI sind abgebildet.
- [8] P. P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 75–112.
- [9] G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. Gordon, A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, New York, **1995**, S. 57–133.

- [10] N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 322–324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 300–302.
- [11] H. Huang, K. Alvarez, Q. Cui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8808–8816.
- [12] H. Huang, Dissertation, University of Michigan, **1997**.

Kristallstrukturanalyse eines neuartigen Lithiumhydrid/Lithium-*tert*-Butoxid-„Superaggregates“: $\text{Li}_{33}\text{H}_{17}(\text{OtBu})_{16}^{**}$

Daniele Hoffmann, Thomas Kottke, Richard J. Lagow und Ruthanne D. Thomas*

Die hohe Gitterenergie von Lithiumhydrid bedingt dessen Reaktionsträgheit und Unlöslichkeit in organischen Solventen.^[1, 2] Lithiumhydrid ist in unkomplexierter sowie in komplexierter Form ein amorpher Feststoff. Kristallstrukturen von Lithiumhydrid oder Lithiumhydrid-Mischaggregaten waren bislang nicht bekannt. Wir konnten kürzlich zeigen, daß durch photochemische und thermische Zersetzung^[3] von *tert*-Butyllithium/Lithium-*tert*-butoxid-Gemischen^[4] (Molverhältnis 3:7) in Cyclopentan hochreaktives,^[5] kohlenwasserstofflösliches LiH in Form von LiH/LiOtBu-Mischaggregaten entsteht.^[6] Der hohe Überschuß an Lithium-*tert*-butoxid verhindert dabei anscheinend, daß amorphes Lithiumhydrid ausfällt, indem dieses in Mischaggregate eingebaut wird.^[7, 8] NMR-spektroskopisch wurde das photochemische Zersetzungsprodukt als decameres $\text{Li}_{10}\text{H}(\text{OtBu})_9$ und das thermische Zersetzungsprodukt als dodecameres $\text{Li}_{12}\text{H}(\text{OtBu})_{11}$ identifiziert.^[6] Bemerkenswerterweise bilden sich derartige Mischaggregate nur bei einem $\text{ROLi:RLi-Verhältnis} \geq 7:3$, also wenn *tert*-Butoxid-Liganden in großem Überschuß vorhanden sind, während bei einem kleinerem $\text{ROLi:RLi-Verhältnis}$ amorphes Lithiumhydrid ausfällt.

Röntgenstrukturanalysen von Kristallen, die aus photolytierten *t*BuOLi/*t*BuLi-Lösungen (Molverhältnis ca. 7:3) ge-

- [*] Prof. R. D. Thomas
Center for Organometallic Research and Education
Department of Chemistry
University of North Texas
Denton, Texas 76203–5070 (USA)
Fax: (+1)940-565-4318
E-mail: Rthomas@facstaff.cas.unt.edu
- Dr. D. Hoffmann
Department of Chemistry
Cornell University
Ithaca, NY 14853 (USA)
- Dr. T. Kottke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
- Prof. R. J. Lagow
University of Texas at Austin
Department of Chemistry
Austin, Texas 78712–1167 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Texas Advanced Research Program und die Robert A. Welch Foundation gefördert. T.K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.