

Metallorganische Triskelia: neuartige Tris(vinylidenruthenium(II))-, Tris(alkinylruthenium(II))- und Triruthenium-Triferrocenyl-Komplexe**

Mitsunari Uno* und Pierre H. Dixneuf*

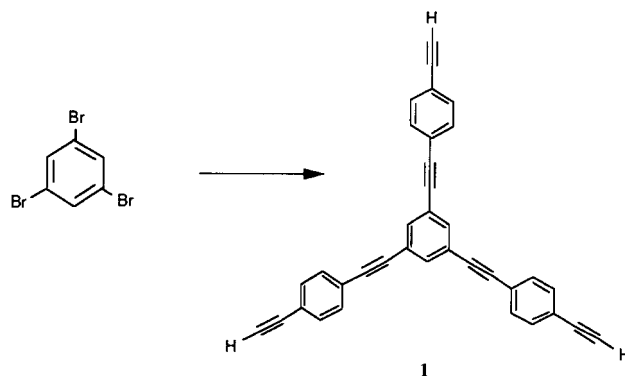
Professor Warren Roper zum 60. Geburtstag gewidmet

Stark verzweigte kohlenstoffreiche Metallkomplexe mit starren, konjugierten Seitenketten eignen sich prinzipiell zum Aufbau kohlenstoffreicher Netze,^[1] supramolekularer Polymetallsysteme^[2] oder von Nanoarchitekturen für die Materialwissenschaften.^[3] Sie haben sich als Basis für metallorganische Dendrimere^[4, 5] oder Polymere^[6] sowie für Flüssigkristalle als nützlich erwiesen.^[7] Polymetallkomplexe, die mehrere identische Redoxsysteme enthalten, sind insbesondere als Elektronenspeicher^[5, 8] und als modifizierte Elektroden^[9] von Interesse, da sie bei gleichem Potential mehrere Elektronen simultan übertragen können.

Hier berichten wir über neuartige C_3 -symmetrische, Triskelion-artige Polymetallkomplexe^[10] mit reversiblen Redoxsystemen, die aus dem tritopen Polyin 1,3,5-($\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$)₃ C_6H_3 **1** synthetisiert wurden: den ersten Tris(vinylidenruthenium(II))-Komplex **2**, die Tris(alkinylruthenium)-Derivate **3** und **4** sowie den gemischten Triruthenium-Triferrocenyl-Cluster **5**.

Ausgehend von 1,3,5-Triethinylbenzol können Tris(alkinylmetall)-Derivate mit identischen Pt^{II} ,^[4] oder Fe^{II} -Einheiten^[11] synthetisiert werden, die durch eine redoxpassive Brücke verbunden sind. Allerdings sind die Seitenketten für den Einbau von drei sterisch anspruchsvollen Ruthenium(II)-Redoxsystemen durch direkte Funktionalisierung der terminalen $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Bindungen zu kurz. Analog zur Herstellung eindimensionaler Polyine^[12] synthetisierten wir ausgehend von Tribrombenzol über sukzessive katalytische Kupplung das starre tripodale Polyin **1**, welches über längere Seitenketten verfügt (Schema 1).

Die drei terminalen $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Gruppen in **1** wurden durch Reaktion mit der sterisch anspruchsvollen 16-Elektronen-Spezies $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2]\text{PF}_6$ funktionalisiert, die in situ aus $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ und KPF_6 bei Raumtemperatur hergestellt wurde (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan). Der neuartige Tris(vinylidenruthenium(II))-Komplex **2** wurde in 70 % Ausbeute erhalten ($\tilde{\nu}(\text{Ru}=\text{C}) = 1627 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)). Für die Kohlenstoffatome der drei Vinylidenliganden ($\text{Ru}=\text{C}$) tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Multiplett bei sehr tiefem Feld



Schema 1. Katalytische Synthese des tripodalen Polyins **1**: a) $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, NEt_3 , Pd/Cu-Katalysator; b) NaOH(aq) ; c) $\text{IC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, NEt_3 , Pd/Cu-Katalysator; d) NaOH(aq) .

($\delta = 356.6$) auf. Die hohe Symmetrie von **2** spiegelt sich darin wider, daß das ^{13}C -NMR-Spektrum Singulets für die Kohlenstoffatome der beiden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen ($\delta = 88.23, 90.70$) und für die $\text{Ru}=\text{C}$ -Einheit ($\delta = 109.47$) aufweist. Ein Singulett bei $\delta = 37.55$ wird auch im ^{31}P -NMR-Spektrum für die zwölf Phosphoratome der Ph_2P -Einheiten beobachtet. Hieraus läßt sich schließen, daß die Chlor- und Vinylidenliganden *trans* zueinander angeordnet sind (Schema 2).

Wie die meisten Vinylidenruthenium(II)-Komplexe^[13] reagiert auch **2** sauer und wird durch NEt_3 leicht deprotoniert. Dies liefert den gelben Tris(alkinylruthenium)-Komplex **3** (93 %; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2056 \text{ cm}^{-1}$; ^{31}P -NMR: $\delta = 49.93$ (s, 12 PPh_2)).

Die Komplexe **2** und **3** verhalten sich bezüglich der Kupplung mit einer weiteren funktionalisierten Alkinylgruppe unterschiedlich. Die drei Halogenatome in **3** können substituiert werden, indem man **3** mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von KPF_6 und NEt_3 umsetzt. Hierbei dient KPF_6 zur Spaltung der $\text{Ru}-\text{Cl}$ -Bindung und NEt_3 zur Deprotonierung des Alkins. Der Komplex **4** wurde in 42 % Ausbeute erhalten ($\tilde{\nu} = 2199$ ($\text{CC}=\text{CC}$), 2059 ($\text{CC}=\text{CRu}$), 1992 cm^{-1} ($\text{Ru}=\text{C}\text{Si}$)). Die Beobachtung nur eines Singulets im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 54.28$) ist in Einklang damit, daß die beiden Alkinylliganden eine *trans*-Stellung einnehmen (Schema 2).

Die Ferrocenylacetylen-Einheit ließ sich nicht in einem Schritt mit **3** kuppeln. Dagegen reagiert der Tris(vinyliden)-Komplex **2** mit $\text{FcC}\equiv\text{CH}$, KPF_6 und NEt_3 langsam, aber selektiv zum neuartigen sechskernigen gemischten Triruthenium-Triferrocenyl-Cluster **5** (92 %), der ebenfalls *trans*-ständige Alkinylfragmente enthält ($\delta = 53.95$ (s, 12 PPh_2); Schema 2).

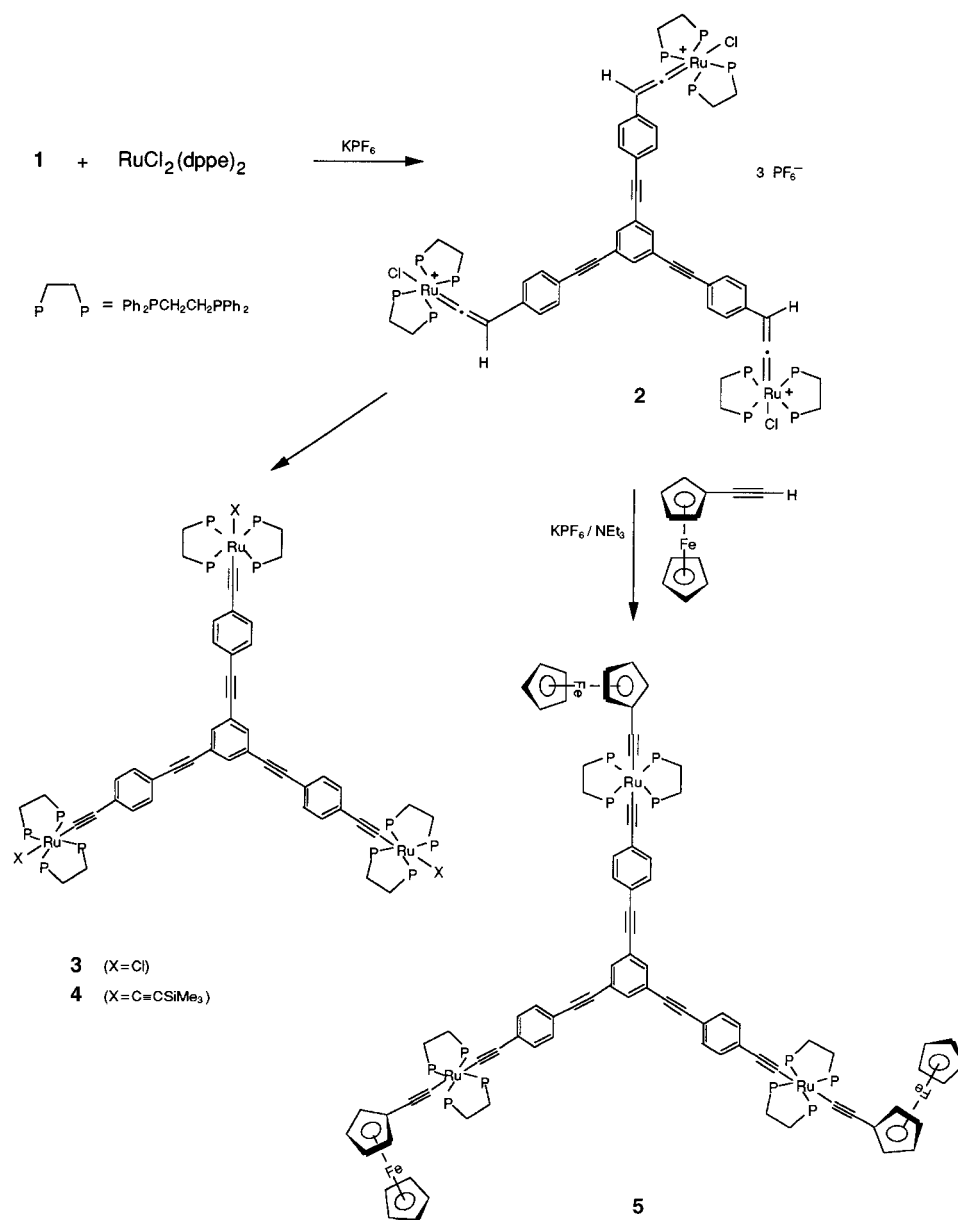
Die Isolierung von **2** ist von zentraler Bedeutung für die Synthese von **5**. Ohne NEt_3 inhibiert der Vinylidenligand die Einführung einer weiteren Alkinylgruppe in *trans*-Stellung und verhindert somit die Oligomerenbildung aus **1**.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen mit **2–4** ergaben, daß die Rutheniumsysteme der drei Komplexe ein quasireversibles Redoxverhalten aufweisen, wobei die Peakseparation des kationischen Tris(vinyliden)-Derivats **2** am größten ist ($E_{1/2} [\text{V}]$ (bezogen auf $\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}$) = +0.72 ($\Delta E_p = 135 \text{ mV}$) für **2**, +0.02 ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) für **3**, +0.03 ($\Delta E_p = 115 \text{ mV}$) für **4**).^[14] Dieser Befund verdeutlicht, daß insbesondere **3** und **4** drei Elektronen mit gleichem Potential

[*] Prof. Dr. M. Uno,^[+] Prof. Dr. P. H. Dixneuf
UMR 6509 CN RS-Universität de Rennes
„Organométalliques et Catalyse“
Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes (Frankreich)
Fax: (+33) 2-99-28-63-39
E-mail: dixneuf@univ-rennes1.fr

[+] Ständige Adresse:
Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567 (Japan)
Fax: (+81) 68-53-5823
E-mail: uno@sanken.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der Osaka University und vom CNRS gefördert, die auch den Forschungsaufenthalt von Dr. M. Uno ermöglichten.



Schema 2. Synthese der Triskelion-artigen kohlenstoffreichen Rutheniumkomplexe **2–5**.

abgeben können und daß die kohlenstoffreiche, C_{3v} -symmetrische Brücke mit den langen Seitenketten *keine* signifikante Kommunikation zwischen den drei Ruthenium(II)-Einheiten ermöglicht.

Besonders interessant ist das Cyclovoltammogramm von **5**, das zwei reversible Oxidationswellen bei $E_{1/2} = -0.28 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 75 \text{ mV}$) und $E_{1/2} = +0.30 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 75 \text{ mV}$) aufweist. Beim entsprechenden Potential können also die drei Ruthenium- sowie die drei Ferrocenyl-Einheiten je drei Elektronen abgeben. Die Redoxpotentiale von **5** können durch Vergleich mit bekannten Systemen zugeordnet werden: **3** ($E_{1/2} = +0.02 \text{ V}$), **4** ($E_{1/2} = +0.03 \text{ V}$), Ferrocenylacetylen ($E_{1/2} = +0.16 \text{ V}$), *trans*- $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppe})_2]$ ($E_{1/2} = +0.40 \text{ V}$). Außerdem stellten wir fest, daß das Cyclovoltammogramm des linearen gemischten Metall-Clusters *trans*- $[\text{FcC}\equiv\text{CRu}(\text{dppe})_2\text{C}\equiv\text{CFc}]$ **1**^[15] drei reversible Oxidationswellen bei $E_{1/2} = -0.36, -0.16$ und $+0.53 \text{ V}$ aufweist. Für **5** kann

der Redoxprozeß bei negativerem Potential, $E_{1/2} = -0.28 \text{ V}$, somit den drei äquivalenten Ferrocenylgruppen und der bei positiverem Potential, $E = +0.30 \text{ V}$, den drei $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxeinheiten in $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ zugeordnet werden. Durch Verknüpfung der Alkynyl- $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$ -Fragmente mit den $\text{C}\equiv\text{CFc}$ -Gruppen wird die Oxidation der Ferrocenyl-einheiten begünstigt. Die tripodale Tris(alkynylruthenium(II))-Einheit verhält sich gegenüber den Ferrocenylgruppen erstaunlicherweise als Elektronendonator. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß sich das $\text{RuC}\equiv\text{CC}(\text{Fc})$ -Fragment durch Oxidation in das stabile Allenylden-Intermediat $\text{Ru}^+=\text{C}=\text{C}(\text{Fc})$ überführen läßt.

Die sechskernige Spezies **5** unterscheidet sich deutlich vom linearen dreikernigen $\text{FcC}\equiv\text{CRuC}\equiv\text{CFc}$ -Derivat **1**, dessen metallorganische Brücke eine Redox-Kommunikation zwischen den beiden Ferrocenylgruppen zuläßt. Dagegen verhält sich die kohlenstoffreiche tripodale Trirutheniumbrücke in **5** passiv, weshalb keine Redox-Kommunikation zwischen den Ethynylferrocenfragmenten besteht.

Experimentelles

2: 1,3,5-Tris[(4'-ethynylphenyl)ethynyl]benzol **1** (0.135 g, 0.300 mmol), *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (0.872 g, 0.900 mmol) und KPF_6 (0.331 g, 1.80 mmol) wurden in 50 mL CH_2Cl_2 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein brauner Feststoff isoliert, der aus 100 mL CH_2Cl_2 und 200 mL Pentan umkristallisiert wurde. Reines **2** fällt als brauner Feststoff an

(0.771 g, 70 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (300.133 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (s, 3 H, C_6H_3), 6.75 (AB, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6 H, $3 \times 2 \text{ H}$ von C_6H_4), 5.59 (AB, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6 H, $3 \times 2 \text{ H}$ von C_6H_4), 3.75 (br., 3 H, $3 \times \text{Ru}=\text{C}=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.469 MHz, CDCl_3): $\delta = 356.6$ (m, $\text{Ru}=\text{C}$), 109.48 (br., $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}$) 90.72, 88.23 ($\text{C}\equiv\text{C}$); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.496 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.55$ (s, RuPPh_2), -143.40 (sept., $J_{\text{P-F}} = 713 \text{ Hz}$, PF_6); IR (cm^{-1} KBr): $\tilde{\nu} = 2199$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1627 ($\text{C}=\text{C}$); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{192}\text{H}_{162}\text{Cl}_3\text{F}_{18}\text{P}_{15}\text{Ru}_3$: C 62.57, H 4.43; gef.: C 62.43, H 4.62.

3: Zu einer Suspension von **2** (0.869 g, 0.236 mmol) in 50 mL THF wurde 1 mL Triethylamin gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt. Der gelbbraune Rückstand wurde in 40 mL CH_2Cl_2 gelöst und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Man erhielt **3** als orangefarbenes Pulver (0.713 g, 93 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.55$ (s, 3 H, C_6H_3), 6.56 (AB, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 6 H, $3 \times 2 \text{ H}$ von C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 132.95$ (quint., $J_{\text{P-C}} = 15 \text{ Hz}$, $\text{RuC}\equiv\text{C}$), 131.22 (*ipso*-C von C_6H_3), 130.40 (CH von C_6H_3), 114.39 ($\text{RuC}\equiv\text{C}$), 91.67, 88.39 ($\text{C}\equiv\text{C}$); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 49.90$ (s, RuPCH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2199, 2056 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{192}\text{H}_{159}\text{Cl}_3\text{P}_{12}\text{Ru}_3$: C 71.01, H 4.93; gef.: C 70.81, H 5.00.

4: Zu einer Lösung von **3** (0.330 g, 0.1 mmol) und KPF_6 (0.130 g, 0.7 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurden 0.2 mL (1.4 mmol) Trimethylsilylacetylen und

0.5 mL NEt_3 zugegeben. Nach 72 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch durch Celite filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet. Der gelbe Rückstand wurde in 40 mL CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan erhielt man **4** als gelbes Pulver (0.148 g, 42 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.61$ (s, 3H, C_6H_3), -0.02 (s, 27H, $3 \times \text{SiMe}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 153.36$ (quint., $J_{\text{C-P}} = 14$ Hz, $\text{RuC}\equiv\text{C}$), 140.98 (quint., $J_{\text{C-P}} = 14$ Hz, $\text{RuC}\equiv\text{C}$), 131.06 (*ipso*-C von C_6H_3), 133.23 (CH von C_6H_3), 116.15, 115.61, 91.74, 88.29 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1.09 (SiMe_3); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 54.64$ (s, RuPPh_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2199$, 2058, 1992 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{207}\text{H}_{186}\text{P}_{12}\text{Ru}_3\text{Si}_3$: C 72.42, H 5.46; gef.: C 72.18, H 5.51.

5: Zu einer Lösung von **2** (0.120 g, 0.032 mmol), Ferrocenylethin (0.050 g, 0.23 mmol) und KPF_6 (0.055 g, 0.3 mmol) in 15 mL CH_2Cl_2 wurden 0.2 mL NEt_3 gegeben. Nach 5 d Rühren wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedunstet. Der resultierende gelbe Feststoff wurde aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert; **5** wurde in Form kleiner orangefarbener Kristalle erhalten (0.112 g, 92 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.62$ (s, 3H, C_6H_3), 7.32 (AB, $J = 8.7$ Hz, 6H, $3 \times 2\text{H}$ von C_6H_4), 6.59 (AB, $J = 8.7$ Hz, 6H, $3 \times 2\text{H}$ von C_6H_4), 4.05 (m, 27H, $3\text{C}_3\text{H}_5 + 3\text{C}_3\text{H}_4$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 133.66$ (CH von C_6H_3), 125.14, 116.78 ($\text{RuC}\equiv\text{C}$), 122.80, 118.21 (m, $\text{RuC}\equiv\text{C}$), 92.18, 88.63 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$), 69.306, 69.150, 68.45, 67.27 (C_3H_5 , C_3H_4); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 53.95$ (br., PCH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2199$, 2053 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{228}\text{H}_{186}\text{P}_{12}\text{Fe}_3\text{Ru}_3$: C 72.67, H 4.98; gef.: C 72.18, H 5.03.

Eingegangen am 5. Januar 1998 [Z11324]

Stichwörter: Alkynylkomplexe • Dendrimere • Ferrocene • Redoxchemie • Ruthenium • Vinylidenkomplexe

- [1] a) F. Diederich, *Nature* **1994**, 369, 149; b) in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 443; U. H. F. Bunz, *Synlett* **1997**, 1117–1127; R. Faust, F. Diederich, V. Gramlich, P. Seiler, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 111–117.
- [2] a) D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, A. C. Covey, C. L. Prentice, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2030–2040; b) M. J. Irwin, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, D. S. Yufit, *Chem. Commun.* **1997**, 219–220.
- [3] a) J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1445–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1360–1362; b) J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aguirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2273–2274; c) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Riceunto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 211; d) M. A. Keegstra, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 830–833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 774–776.
- [4] a) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1996**, 871–872; b) M. S. Khan, D. J. Schwartz, N. A. Pasha, A. K. Kakkar, B. Lin, R. Raithby, J. Lewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 121–124.
- [5] P. Jutz, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2272–2274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2118–2121.
- [6] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1603–1620.
- [7] a) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *Chem. Commun.* **1984**, 3; b) A. Altmann, V. Enkelmann, G. Lieser, U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 726.
- [8] a) A. J. Bard, *Nature* **1995**, 374, 13; b) D. Astruc, *New J. Chem.* **1992**, 16, 305.
- [9] B. Alonso, M. Morain, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1440–1442.
- [10] Ein „Triskelion“ ist ein keltisches Symbol bestehend aus drei identischen, strahlenförmig um ein Zentrum angeordneten sichelförmigen Elementen (*triskeles* (griech.) = dreibeinig).
- [11] a) T. Weyland, C. Lapinte, G. Frapper, M. J. Calhorda, J.-F. Halet, L. Toupert, *Organometallics* **1997**, 16, 2024; b) H. Fink, N. J. Long, A. J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanella, *ibid.* **1997**, 16, 2646–2650.
- [12] O. Lavastre, L. Ollivier, P. H. Dixneuf, S. Sinbandhit, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5495–5504.

- [13] D. Touchard, P. Haquette, S. Guesmi, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupert, P. H. Dixneuf, *Organometallics*, **1997**, 16, 3640–3648.
- [14] Die Cyclovoltammogramme wurden in CH_2Cl_2 ($0.5\text{--}1.10^{-3}\text{ M}$) mit NBu_4PF_6 (0.1 M) als Leitsalz aufgenommen; Scangeschwindigkeit 100 mVs^{-1} , Pt als Arbeits- und Gegenelektrode (1 mm Durchmesser), gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode. Die Potentiale sind bezüglich $E(\text{Cp}_2\text{Fe}^+/\text{Cp}_2\text{Fe}) = 0.45\text{ V}$ gegen SCE angegeben.
- [15] C. Lebreton, D. Touchard, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupert, P. H. Dixneuf, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 272, 188–196.

Zweistufige Synthese von *trans*-2-Arylcyclopropan-carbonsäureestern in 98–100 % *ee* mit Hilfe einer Phosphazenenbase**

Arlette Solladié-Cavallo,* Ahn Diep-Vohuule und Thomas Isarno

1996 beschrieben wir das Oxathian **1** (siehe Schema 1) als ein effizientes chirales Auxiliar, das die Synthese von *trans*-Diarylepidoxiden in hohen Ausbeuten (ca. 85 %) und Enantiomerenüberschüssen (98.5 %–99.9 %) ermöglicht.^[1] Wir berichten hier über die Erweiterung dieser Methode auf die Herstellung von disubstituierten Cyclopropanen.

Seit der ersten Simmons-Smith-Reaktion im Jahr 1958^[2] wird die Synthese von Enantiomer-angereicherten, mehrfach substituierten Cyclopropanen intensiv untersucht. Mit stöchiometrischen Mengen eines externen chiralen Auxiliars und einem Überschuß des vor der Umsetzung hergestellten $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2 \cdot \text{DME}$ -Komplexes wurden ausgehend von *trans*- oder *cis*-Olefinen reine *trans*- bzw. *cis*-disubstituierte Cyclopropane in Enantiomerenüberschüssen bis zu 93 % erhalten.^[3] Katalytische Mengen des chiralen Auxiliars ergaben die Produkte jedoch nur in 90 % *ee*.^[4] Mit nur einem Mol-% eines chiralen Kupferkatalysators wurde Styrol in ein *trans*-Alkoxycarbonylphenylcyclopropan in 99 % *ee* überführt.^[5] Dabei mußte jedoch ein ungewöhnlicher und sterisch stark gehinderter Diazoessigsäureester eingesetzt werden, um ein *trans*/*cis*-Verhältnis von 94/6 zu erzielen. Ausgehend vom preiswerten und kommerziell verfügbaren Ethylester wurden dagegen nur niedrige Diastereoselektivitäten (*trans*/*cis* \approx 70/30) erhalten. Weitere Schwierigkeiten entstehen dadurch, daß Diazoreagentien verwendet werden müssen und daß diese langsam zugegeben werden müssen (ca. 16 Stunden für 0.02 Mol), um die Bildung von Nebenprodukten zu vermei-

[*] Dr. A. Solladié-Cavallo, T. Isarno
Laboratoire de Stéréochimie Organométallique associé au CNRS
ECPM/Université L. Pasteur
1 rue B. Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
E-mail: ascava@chimie.u-strasbg.fr
Dr. A. Diep-Vohuule
Stéréochimie et Interactions (Bat. LR2-LR3)
ENS Lyon
46 Allée d'Italie, F-69364 Lyon (Frankreich)

[**] Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.