

## 137. Bestimmung der Chiralität optisch aktiver Nickelkomplexe mit porphinoidem Ligandsystem<sup>1)</sup>

von Kurt Meier<sup>2)</sup> und Rolf Scheffold<sup>3)</sup>

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel<sup>3)</sup>

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie der Universität Bern,  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(13. V. 81)

### Determination of the Chirality of Optically Active Porphine Type Nickel Complexes

#### Summary

The chirality of (+)-[1-methyl-8H-HDP]nickelperchlorate (**4**) was determined to be (1*R*) by X-ray analysis of **7a** combined with chemical correlation of the chirality at C(1') of the 1'-methyl-2'-oxopropoxy side chain of **7a** with (-)-(*R*)-2-methyl-2,3-butandiol (**9**).

**1. Einleitung.** - Gemäss *Schema 1* wurde aus dem Annulen **1** über das Monoaddukt **2** und das Diaddukt **3** optisch aktives (+)-[1-Methyl-8H-HDP]nickelperchlorat (**4**)<sup>4)</sup>, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 193° ( $c = 1,44$ , CHCl<sub>3</sub>)<sup>5)</sup>, hergestellt [1]. Da von **3** die *cis*-1, 11-Konfiguration und die (1'*R*)-Chiralität der 1'-Methylheptyloxy-Gruppe aus der Synthese bekannt war, hätte die absolute Konfiguration von **2-4** prinzipiell durch konventionelle Röntgenstrukturanalyse von **2** oder **3** ermittelt werden können. Obwohl diese Verbindungen sehr gut kristallisieren, eignen sie sich dazu jedoch wenig [4], da die lange Seitenkette konformativ zu beweglich ist. Deshalb wurde für die Strukturermittlung ein Derivat von **4** gewählt, welches als Addend an C(1) eine chirale, relativ starre Gruppe trägt.

1) 12. Mitt. über «Synthese und Reaktionen von Metallkomplexen mit porphinoidem Ligandsystem», 11. Mitt. [1].

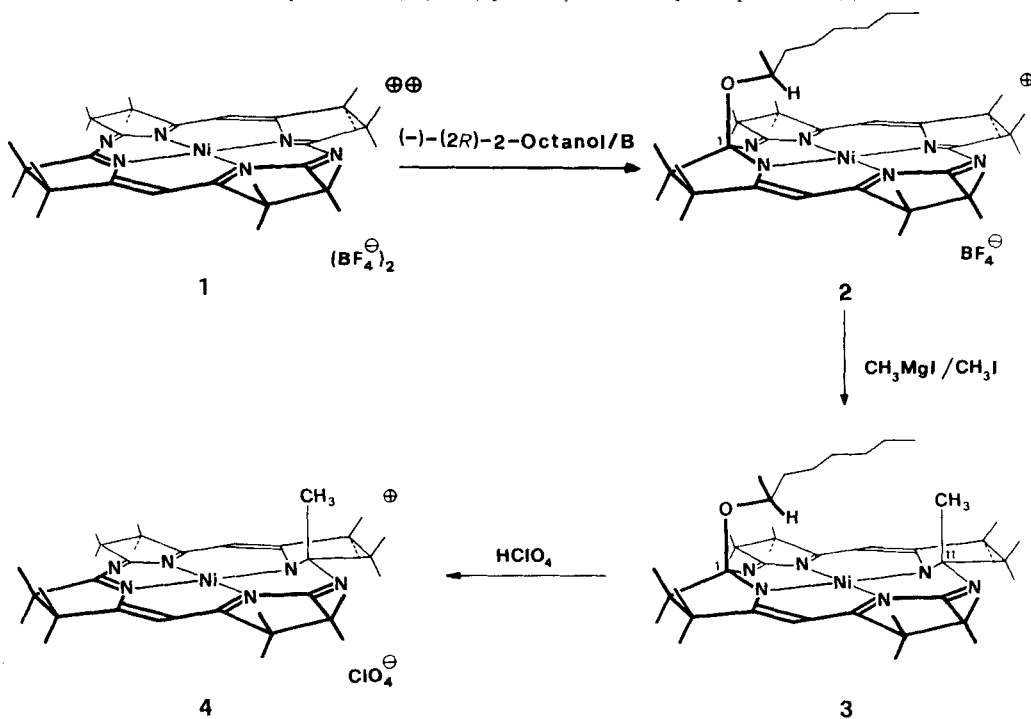
2) Auszug aus der Dissertation von K. Meier [2].

3) Anfragen sind zu richten an P. E. (Röntgenstrukturanalyse) und R. S. (chemischer Teil).

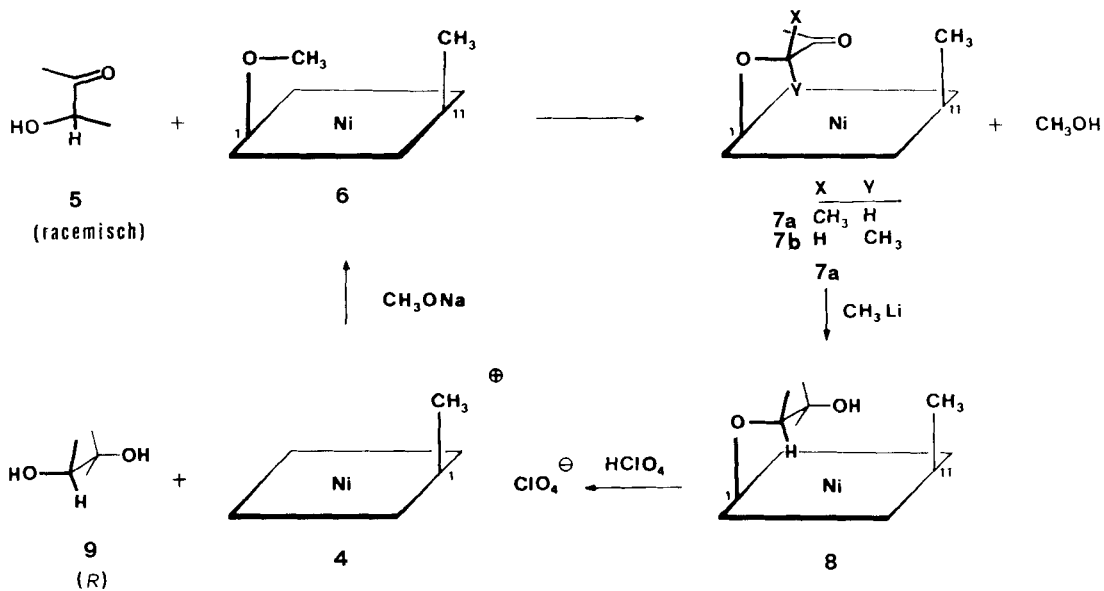
4) Zur Nomenklatur dieser Komplexe vgl. Anhang in [3]. Die vollständigen Namen lauten: (2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-Hexadecamethyl-10, 20-diaza-hexahydroporphin)nickelbis(tetrafluoroborat) (**1**); (2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-Hexadecamethyl-1-(1'-Methylheptoxy)-10, 20-diaza-octahydroporphinato)nickel-tetrafluoroborat (**2**); (1, 2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-heptadecamethyl-10, 20-diaza-octahydroporphinato)nickel-perchlorat (**4**); [2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 11, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-heptadecamethyl-1-(1'-Methylheptoxy)-10, 20-diaza-decahydroporphinato(2-)]nickel (**3**); [1-Alkyloxy-2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 11, 12, 12, 13, 13, 17, 17, 18, 18-heptadecamethyl-10, 20-diaza-decahydroporphinato(2-)]nickel [**6**: 1-Methoxy-, **7**: 1-(2'-Oxo-1'-methylpropoxy)- und **8**: 1-(2'-Hydroxy-1', 2'-dimethylpropoxy)-].

5) Die optische Reinheit von **4** ist grösser als 92% [1].

Schema 1. Synthese von (+)-(1R)-[1-Methyl-8H-HDP]nickelperchlorat (4)



Schema 2. Chemische Verknüpfung der Konfiguration von 7a mit derjenigen von 9



Als besonders geeignetes Derivat von **4** wurde das aus Acetoïn (**5**) und **6** zugängliche [1-(1'-Methyl-2'-oxopropoxy)-11-methyl-10H-HDP(2-)]nickel (**7**) erachtet, da dessen Röntgenstrukturanalyse neben der relativen Konfiguration der drei Chiralitätszentren C(1), C(11) und C(1') zusätzlich Aufschluss über mögliche Wechselwirkungen zwischen der intramolekular fixierten Carbonylgruppe und dem Zentralatom gibt. Zur Ermittlung der absoluten Konfiguration wurde die chirale Seitenkette abgewandelt und als konfigurativ stabiles Diol **9** bekannter Chiralität [5] aus **8** abgespalten (vgl. *Schema 2*). Damit konnte die Konfigurationsaufklärung mit einer neuartigen asymmetrischen Synthese verbunden werden, in welcher der optisch aktive Nickelkomplex **4** als recyclisierbarer Träger der Chiralitätsinformation agiert (weitere Beispiele asymmetrischer Synthesen sind Gegenstand der folgenden Mitteilung [6]).

**2. Chemische Konfigurationsverknüpfung.** – In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die thermodynamisch kontrollierte Addition von Alkoholaten an **1** ausschliesslich zu *cis*-1,11-Diadditionsprodukten führt [7] [8]. Zur Synthese von **7** standen somit zwei Wege offen: basisch induzierte Addition von Acetoïn (**5**) an das Komplex-Kation **4** oder säurekatalysierte Substitution der Methoxygruppe in **6** durch die 1-Methyl-2-oxopropoxy-Gruppe aus **5** über konsekutive Eliminierungs- und Additionsreaktionen. Die erste Möglichkeit schied aus, da **5** unter Reduktion des Nickelkomplexes **4**<sup>6)</sup> rasch zu 2,3-Butandion oxydiert wurde. Entsprechend dem in *Schema 2* dargestellten zweiten Weg wurde der durch Addition von Natriummethanolat an **4** leicht zugängliche Komplex **6** mit der vierfach molaren Menge an racemischem Acetoïn (**5**) in Tetrahydrofuran erwärmt und das freigesetzte Methanol durch Molekularsieb laufend abgefangen. Neben 29% Ausgangsmaterial **4** wurden dabei 67% Gemisch der sich nur in der Konfiguration an C(1') unterscheidenden, diastereomeren Addukte **7a** und **7b** im Mengenverhältnis von 4,2:1 erhalten.

Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (*Fig. 1*) unterscheiden sich **7a** und **7b** vor allem im Bereich der Signale der Protonen in der Seitenkette. Das Verhältnis **7a**/**7b** wurde durch Integration der Signale der C(3')-Methylprotonen bei 2,40 bzw. 2,46 ppm ermittelt. Durch zweimalige Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Acetonitril wurde das Hauptisomere **7a** in 28,5% Ausbeute (bzgl. **6**) als reine Verbindung mit  $[\alpha]_{578}^{20} = 1690^{\circ}$  (*c* = 0,134, Hexan) isoliert, welche zur Röntgenstrukturanalyse und zur weiteren Konfigurationsverknüpfung gemäss *Schema 2* gelangte.

In einem analogen Experiment wurde **6** mit nur 0,8 Mol-Äquiv. racemischem Acetoïn (**5**) in Toluol umgesetzt, wobei in 90% Ausbeute (bzgl. **5**) die Diastereomeren **7a** und **7b** im Verhältnis 4,2:1 erhalten wurden. Da **7a** und **7b** bei längerem Erhitzen (selbst in Gegenwart von Alkoholaten) völlig stabil sind und eine Isomerisierung **7a** ⇌ **7b** somit auszuschliessen ist, muss die überwiegende Bildung von **7a** auf dem bevorzugten Einbau eines Enantiomeren von **5** beruhen. Das dabei überwiegend umgesetzte Enantiomere wird durch Racemisierung von **5** [10] laufend nachgeliefert.

<sup>6)</sup> Das potentiometrisch ermittelte Halbstufenpotential von **4** beträgt  $E_{1/2} = -1,23$  V (*versus* Ag/0,01N Ag<sup>+</sup> in DMF) [9].

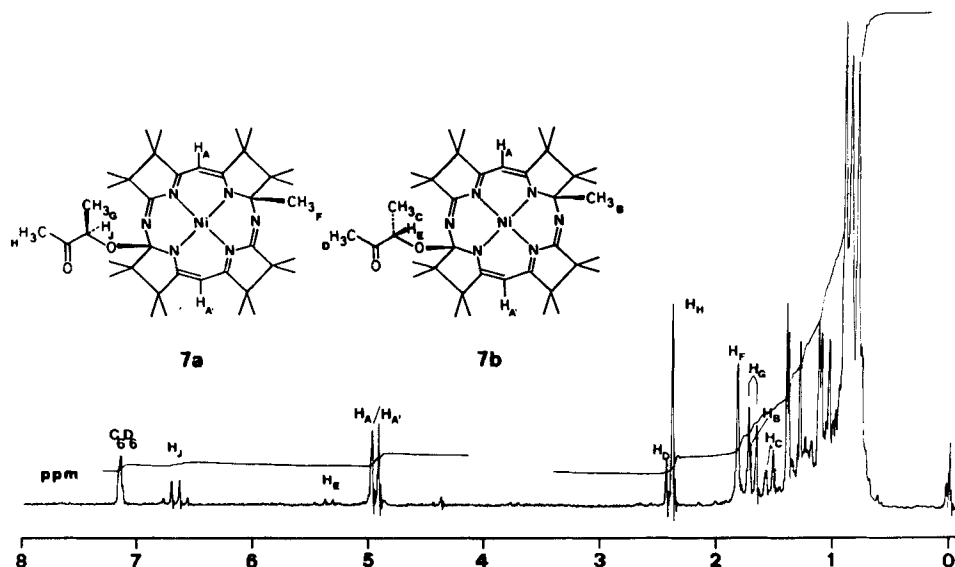

 Fig. 1. 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum (Benzol- $d_6$ ) der diastereomeren Addukte **7a/7b** (Verhältnis 4,2:1)

 Tabelle 1. Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten von **7a** und **7b**<sup>a)</sup>

	<b>7a</b>	<b>7b</b>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$	1,72 ( <i>d</i> , $J = 7$ Hz, 3 $\text{H}_\text{C}$ )	1,55 ( <i>d</i> , $J = 7$ Hz, 3 $\text{H}_\text{C}$ )
$\text{H}-\text{C}(1')$	6,70 ( <i>qa</i> , $J = 7$ Hz, 1 $\text{H}_\text{J}$ )	5,33 ( <i>qa</i> , $J = 7$ Hz, 1 $\text{H}_\text{E}$ )
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$	2,40 ( <i>s</i> , 3 $\text{H}_\text{H}$ )	2,46 ( <i>s</i> , 3 $\text{H}_\text{D}$ )
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(11)$	1,85 ( <i>s</i> , 3 $\text{H}_\text{E}$ )	1,72 ( <i>s</i> , 3 $\text{H}_\text{B}$ )

<sup>a)</sup> Lösungsmittel: Benzol- $d_6$ . Chemische Verschiebungen in ppm bzgl. Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internen Standard.

Um die Chiralität von  $\text{C}(1')$  der Seitenkette von **7a** festzulegen, musste diese vorerst so modifiziert werden, dass unter den Bedingungen der säureinduzierten Eliminierung keine Racemisierung eintrat. Dazu wurde die zum Chiralitätszentrum  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe mit Methylolithium reduziert, wobei sich der tertiäre Alkohol **8** bildete. Die durch verdünnte Perchlorsäure induzierte Abspaltung der so abgewandelten Seitenkette aus **8** lieferte neben 97% **4** ein Diol, welches nach gas-chromatographischer Reinigung in 45% Ausbeute isoliert und als praktisch optisch reines (–)-(*R*)-2-Methyl-2,3-butandiol (**9**) mit  $[\alpha]_{589}^{20} = -5,2^\circ$  ( $c = 2,5$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) [5] identifiziert wurde. Die Chiralitätszuordnung ergab sich durch Vergleich mit (+)-(*S*)-2-Methyl-2,3-butandiol, das aus dem optisch reinen (–)-(*S*)-Milchsäure-äthylester [11] durch *Grignard*-Reaktion erhalten wurde und ein  $[\alpha]_{589}^{20}$  von  $+5,3^\circ$  ( $c = 2,5$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) aufwies.

Durch diese Konfigurationsverknüpfung ist bewiesen, dass dem Chiralitätszentrum  $\text{C}(1')$  in (+)-**7a** der Deskriptor (*R*) zukommt.

**3. Röntgenstrukturanalytischer Teil der Konfigurationsaufklärung von 7a.** - a) *Kristalldaten und Strukturanalyse.* (+)-(1*S*, 11*R*, 1'*R*-[11-Methyl-1-(1'-methyl-2'-oxopropoxy)-10H-HDP(2-)]nickel (7a) kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Acetonitril 1:1 in sehr feinen, nadelförmigen hexagonal prismatischen Kristallen von roter Farbe. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein möglichst grosses Exemplar von 0,05 × 0,06 × 0,3 mm ausgewählt. Die Röntgenbeugungsdiagramme mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5405$ ,  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,5443$  Å) zeigen mit zunehmendem Beugungswinkel einen starken Intensitätsabfall. Die maximale Auflösung beträgt 1 Å ( $\lambda/2\sin\theta_{\max} = 1$  Å). Aus *Weissenberg*-Diagrammen ( $\varnothing = 57,3$  mm) um die *a*- und *c*-Achse, die mit einem Pulverdiagramm von hochreinem Silizium ( $a_0 = 5,43088$  Å) geeicht wurden, konnten die Gitterkonstanten der hexagonalen Zelle aus 5 Reflexen mit  $\theta > 44^\circ$  mittels der Ausgleichsrechnung bestimmt werden:  $a_0 = 23,41 \pm 0,02$ ,  $c_0 = 13,14 \pm 0,01$  Å. Aufgrund der systematischen Auslöschungen der Röntgenreflexe 00*l* mit  $l = 2n + 1$  sind die beiden enantiomorphen Raumgruppen *P*6<sub>1</sub> oder *P*6<sub>5</sub> möglich. Im Verlaufe der Strukturbestimmung konnte aufgrund der bekannten Chiralität der 1-Methyl-2'-oxopropoxy-Seitenkette die Raumgruppe *P*6<sub>1</sub> festgelegt werden. Mit dem *Supper*-Autodiffraktometer wurden mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung (Ni-Filter,  $\lambda_{K_{\alpha}} = 1,54178$  Å) parallel zur *c*-Achse in der 0.-11. Schichtlinie die Intensitäten von 7364 Reflexen mit  $\theta \leq 53^\circ$  gemessen. Die Intensitäten erhielten *Lorentz*-, *Polarisations*- und *Absorptionskorrektur* ( $\mu_{\text{CuK}_{\alpha}} = 9,34 \text{ cm}^{-1}$ ). Alle äquivalenten Reflexe wurden anschliessend gemittelt und es verblieben 2363 unabhängige Reflexe, von welchen 1416 mit  $I \leq 2,33 \sigma(I)$  als nicht beobachtet vermerkt wurden.

Die Strukturbestimmung erfolgte nach der *Patterson*-Methode. Die Lage des unabhängigen Ni-Atoms und die Orientierung des Ringsystems liess sich aus der *Patterson*-Synthese entnehmen. Mit weiteren *Fourier*- und *Differenzfourier*-Synthesen konnte schliesslich die vollständige Struktur ermittelt werden, die mit der Methode der kleinsten Quadrate nach dem blockdiagonalen Verfahren mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurde. Wegen der geringen Auflösung konnten die H-Atome nicht bestimmt werden. Der abschliessende Gütefaktor  $R = \frac{\sum_{hkl} |F_{\text{beob}} - F_{\text{ber}}|}{\sum_{hkl} F_{\text{beob}}}$  beträgt 12% für alle beobachteten Reflexe. Die Atomformfaktoren wurden aus den Internationalen Tabellen [12] übernommen. Alle Berechnungen erfolgten mit den kristallographischen Programmen KRIPROG [13].

b) *Diskussion der Struktur von 7a.* Die allgemeine Gestalt des porphinoiden Gerüsts von 7a ist bezüglich Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sehr ähnlich derjenigen von [1, 11-Dimethoxy-10H-HDP(2-)]nickel [7]. Die leicht tetraedrische Verzerrung des planoiden Gerüsts ergibt sich aus der Abweichung der Atom-Lage aus der durch die vier N-Atome und das Ni-Atom gegebenen Regressionsebene [14<sup>7)</sup>]. Diese Abweichungen betragen (in Å × 10<sup>2</sup>) für C(1) 70, N(21) 11, C(4) -30, C(5) -86, C(6) -61, N(22) -15, C(9) 9, N(10) 48, C(11) 80, N(23) 10, C(14) -30, C(15) -88, C(16) -62, N(24) -15, C(19) 11 und N(20) 55.

Die beiden Addenden an C(1) und C(11) stehen *cis* zueinander. Aufgrund der relativen Konfiguration von 7a und der durch chemische Konfigurationsverknüpfung ermittelten (*R*)-Chiralität des 1'-Methyl-2'-oxopropoxy-Rests (s. Kap. 2) ist der Chiralitätsdeskriptor für C(1) (*S*) und für C(11) (*R*).

Die Konformation der Partialstruktur [C(2)-C(1)-O(1')-C(1')<sup>7)</sup>] ist mit einem Torsionswinkel von 175° praktisch antiperiplanar, so dass die 1'-Methyl-2'-oxopropoxygruppe in den Raum oberhalb des Zentralatoms eingeschwenkt ist. Aus der *Newman*-Projektion in *Figur 3* geht hervor, dass die Substituenten am Carbonyl-C-Atom annähernd in einer Ebene liegen; die Bindungswinkel sind<sup>7)</sup>: C(1')-C(2')-C(3') = 129°, O(2')-C(2')-C(3') = 104° und O(2')-C(2')-C(1') = 123°. Die Bindungslänge C(2')-O(2') beträgt 1,30 Å und ist nicht wesentlich grösser als der für Ketone normale Mittelwert von 1,23 Å [15]. Somit scheint die

<sup>7)</sup> Numerierung der Atome gemäss *Figur 2*.

Carbonylgruppe wenig gestört. Der Abstand C(2')-Ni<sup>7</sup>) von 4,53 Å und die relative Lage der Carbonylgruppe bezüglich des Zentralatoms schliessen eine wesentliche

Tabelle 2. Koordinaten mit Standardabweichungen und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in 7a<sup>7</sup>)

Atome	x	y	z	B <sub>isotr.</sub>
Ni	0,2466 (6)	0,3957 (6)	0,4670 (0)	3,2 Å <sup>2</sup>
O(1')	0,322 (2)	0,477 (2)	0,229 (4)	3,1
O(2')	0,461 (3)	0,462 (3)	0,272 (5)	6,6
N(10)	0,279 (3)	0,461 (3)	0,700 (5)	3,2
N(20)	0,262 (3)	0,362 (3)	0,225 (5)	2,7
N(21)	0,234 (3)	0,429 (3)	0,345 (5)	3,1
N(22)	0,231 (3)	0,456 (3)	0,539 (5)	3,3
N(23)	0,268 (3)	0,368 (3)	0,589 (5)	3,8
N(24)	0,246 (3)	0,325 (3)	0,395 (5)	3,9
C(1)	0,259 (3)	0,424 (3)	0,243 (6)	2,2
C(2)	0,208 (4)	0,426 (3)	0,170 (6)	3,3
C(3)	0,197 (4)	0,475 (4)	0,212 (6)	3,4
C(4)	0,203 (3)	0,460 (3)	0,323 (6)	1,7
C(5)	0,175 (4)	0,480 (4)	0,412 (7)	4,8
C(6)	0,196 (4)	0,485 (4)	0,505 (7)	3,7
C(7)	0,182 (4)	0,519 (4)	0,589 (7)	3,8
C(8)	0,225 (3)	0,523 (3)	0,675 (6)	3,0
C(9)	0,249 (3)	0,475 (3)	0,639 (6)	2,4
C(11)	0,304 (3)	0,415 (3)	0,673 (6)	2,6
C(12)	0,303 (4)	0,376 (4)	0,768 (7)	4,8
C(13)	0,281 (4)	0,308 (4)	0,724 (6)	4,0
C(14)	0,259 (3)	0,313 (3)	0,613 (7)	3,5
C(15)	0,234 (3)	0,253 (3)	0,544 (6)	2,5
C(16)	0,236 (4)	0,269 (4)	0,444 (7)	3,0
C(17)	0,223 (4)	0,221 (4)	0,357 (6)	2,7
C(18)	0,263 (4)	0,265 (4)	0,270 (7)	3,9
C(19)	0,252 (3)	0,320 (3)	0,291 (6)	2,2
C(25)	0,151 (3)	0,355 (3)	0,148 (6)	2,5
C(26)	0,242 (4)	0,445 (4)	0,065 (6)	3,0
C(27)	0,249 (4)	0,548 (4)	0,193 (7)	3,9
C(28)	0,127 (4)	0,463 (4)	0,194 (7)	3,5
C(29)	0,163 (4)	0,568 (4)	0,558 (6)	3,5
C(30)	0,116 (3)	0,465 (3)	0,632 (7)	3,6
C(31)	0,220 (4)	0,533 (4)	0,785 (7)	4,6
C(32)	0,288 (3)	0,589 (4)	0,648 (7)	3,3
C(33)	0,232 (3)	0,350 (3)	0,805 (7)	3,8
C(34)	0,353 (4)	0,409 (4)	0,854 (7)	4,7
C(35)	0,234 (4)	0,241 (4)	0,772 (7)	4,9
C(36)	0,343 (4)	0,300 (4)	0,706 (8)	6,7
C(37)	0,242 (4)	0,169 (4)	0,389 (7)	4,7
C(38)	0,146 (4)	0,174 (4)	0,345 (7)	4,5
C(39)	0,229 (4)	0,234 (4)	0,169 (6)	3,9
C(40)	0,334 (4)	0,279 (4)	0,266 (7)	4,1
C(41)	0,376 (3)	0,458 (3)	0,638 (7)	3,8
C(1'')	0,417 (4)	0,552 (4)	0,340 (8)	5,8
C(1')	0,373 (4)	0,487 (4)	0,292 (7)	4,5
C(2')	0,411 (4)	0,465 (4)	0,234 (7)	5,0
C(3')	0,419 (4)	0,464 (4)	0,129 (7)	4,4

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) in 7a (Standardabweichung  $\pm 0.06$  Å)<sup>7</sup>

Ni–N(21)	1,87	C(7)–C(29)	1,49	C(15)–C(16)	1,35
Ni–N(22)	1,89	C(7)–C(30)	1,54	C(16)–C(17)	1,53
Ni–N(23)	1,89	C(8)–C(9)	1,56	C(16)–N(24)	1,38
Ni–N(24)	1,89	C(8)–C(31)	1,48	C(17)–C(18)	1,51
C(1)–C(2)	1,56	C(8)–C(32)	1,54	C(17)–C(37)	1,55
C(1)–N(20)	1,50	C(9)–N(10)	1,22	C(17)–C(38)	1,57
C(1)–N(21)	1,49	C(9)–N(22)	1,38	C(18)–C(19)	1,45
C(2)–C(3)	1,39	C(11)–C(12)	1,54	C(18)–C(39)	1,54
C(2)–C(25)	1,55	C(11)–N(10)	1,51	C(18)–C(40)	1,52
C(2)–C(26)	1,54	C(11)–N(23)	1,50	C(19)–N(20)	1,25
C(3)–C(4)	1,51	C(11)–C(41)	1,54	C(19)–N(24)	1,39
C(3)–C(27)	1,54	C(12)–C(13)	1,52		
C(3)–C(28)	1,53	C(12)–C(33)	1,54	Seitenkette an C(1)	
C(4)–C(5)	1,52	C(12)–C(34)	1,54	C(1)–O(1')	1,38
C(4)–N(21)	1,30	C(13)–C(14)	1,57	C(1')–O(1')	1,39
C(5)–C(6)	1,30	C(13)–C(35)	1,52	C(1')–C(1'')	1,48
C(6)–C(7)	1,50	C(13)–C(36)	1,58	C(1')–C(2')	1,44
C(6)–N(22)	1,36	C(14)–C(15)	1,54	C(2')–O(2')	1,30
C(7)–C(8)	1,48	C(14)–N(23)	1,22	C(2')–C(3')	1,40

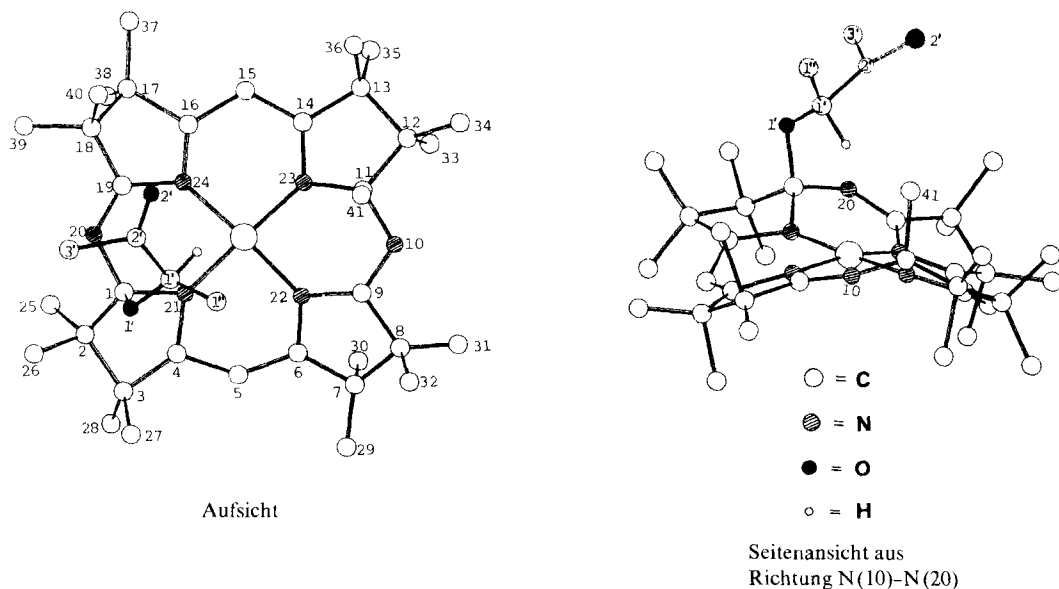
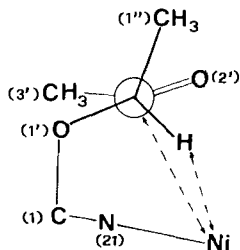


Fig. 2. Struktur von 7a und Numerierung der Atome

Wechselwirkung dieser beiden Strukturelemente aus. Der Abstand des postulierten H-Atoms am C(1')<sup>7</sup> zum Ni-Atom beträgt 2,59 Å. Aus der Packung der Molekeln in der Einheitszelle geht hervor, dass der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen Nicht-Wasserstoffatomen 3,17 Å beträgt und dass zwischen den Molekeln nur *Van der Waalssche* Kräfte wirksam sind.



$$\text{Ni}-\text{C}(2') = 4,53 \text{ \AA}$$

$$\text{Ni}-\text{H} = 2,59 \text{ \AA}$$

Fig. 3. Newman-Projektion der 1'-Methyl-2'-oxopropoxy-Seitenkette von **7a** entlang der Bindungsachse C(1')-C(2')

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

#### Chemischer Teil der Konfigurationsaufklärung. - Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [1].

**Herstellung von (+)-(1S,11R)-[1-Methoxy-11-methyl-10H-HDP(2-)]nickel (6).** In einem Rundkolben wurden unter N<sub>2</sub> 2,80 g (3,91 mmol) (+)-(1R)-[1-Methyl-8H-HDP]nickelperchlorat (**4**) [1] mit  $[\alpha]_{589}^{20} = 193^\circ$  ( $c = 1,44$ , CH<sub>2</sub>Cl) in 20 ml abs. Methanol gelöst und unter Rühren bei 0° mit 4,5 ml (4,5 mmol) 1N Natriummethanolat in Methanol versetzt. Beim Zugiessen der Base schlug die Farbe von orange in tief-rot um, nach ca. 2 Min. begannen rote Kristalle auszufallen. Nach 10 Min. wurde das Kristallisat durch Zugabe von 80 ml Hexan in Lösung gebracht, mit 5 ml Eiswasser versetzt und die rote Hexanlösung im Scheidetrichter vom hellorangenen Methanol/Wasser getrennt. Nach Waschen mit 10 ml Methanol/Eiswasser 1:1 und 3mal je 10 ml Eiswasser wurde die Hexanlösung über Watte filtriert, i.RV. eingedampft und der Rückstand 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet; 2,51 g (99,2%) **6** als rotes Pulver,  $[\alpha]_{589}^{20} = 1340^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = 1280^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = -30^\circ$  ( $c = 0,149$ , Hexan). - UV./VIS. (Hexan): 394 (3,96), 321 (4,07), 268 (4,08) S. - IR. (KBr): u.a. 2965s, 1680s, 1578s, 1515s, 1293s, 1150s, 1133s, 1037s. - <sup>1</sup>H-NMR. (Benzol-*d*<sub>6</sub>, 60 MHz): 0,7-1,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,75, 0,84, 0,91, 1,00, 1,05, 1,22, 1,35, 1,45, total 48 H); 1,77 (s, 3 H); 4,44 (s, 3 H); 4,92 (s, 1 H); 5,00 (s, 1 H). - MS. (110°): 646 (12, M<sup>+</sup>), 631 (10), 615 (100), 601 (6), 599 (5), 585 (6), 570 (6), 555 (3), 540 (5).

**Herstellung von (+)-(1S,11R,1'R)-[11-Methyl-1-(1'-methyl-2'-oxopropoxy)-10H-HDP(2-)]nickel (7a).** Eine Lösung von 3,59 g (5,55 mmol) **6**, 0,20 g **4** und 2,0 ml (23,8 mmol) (±)-3-Hydroxy-2-butanon (= Acetoin; **5**; Fluka, purum, dimer, Smp. 107-110°; frisch durch Destillation monomerisiert) in 30 ml abs. Tetrahydrofuran wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei das entstehende Methanol durch 4 g Molekularsieb 4 Å in einem Soxhlet-Aufsatz entfernt wurde. Die erkaltete Lösung wurde i.RV. eingedampft, der Rückstand in 90 ml Hexan/Acetonitril 1:1 aufgenommen und 3mal mit Eiswasser gewaschen. Nach Filtration durch Watte wurde die organische Phase i.RV. eingedampft und 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet; 2,62 g (67% bzgl. **6**) **7a/7b** als rotes Pulver mit  $[\alpha]_{578}^{20} = 1250^\circ$  ( $c = 0,138$ , Hexan). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. *Figur 1*; das Integrationsverhältnis der Signale bei 2,40 und 2,46 ppm betrug 4,2:1.

Aus der bei der Aufarbeitung erhaltenen polaren Phase wurden nach Extraktion mit Methylencchlorid, Kristallisation aus 10 ml Tetrahydrofuran/Hexan 1:1 und 48 Std. Trocknen bei 60°/0,01 Torr 1,22 g (29,2% bzgl. **6** und **4**) **4**,  $[\alpha]_{589}^{20} = 194^\circ$  ( $c = 1,146$ , CHCl<sub>3</sub>), zurückgewonnen.

Zweimalige Kristallisation von **7a/7b** aus 15 ml Tetrahydrofuran/Acetonitril 1:1 gab nach 24 Std. Trocknen bei RT./0,01 Torr 1,112 g (28,5%) **7a** als dunkelrote Nadeln,  $[\alpha]_{578}^{20} = 1690^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = 710^\circ$  ( $c = 0,134$ , Hexan). - UV./VIS. (CHCl<sub>3</sub>): 385 (4,00), 317 (4,10), 264 (4,15) S. - IR. (KBr): u.a. 2970s,



1712m, 1675m, 1577s, 1518s, 1374s, 1294s, 1150s, 1025s. -  $^1\text{H-NMR}$ . (Benzol- $d_6$ , 100 MHz): 0,72-1,43 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,77, 0,80, 0,81, 0,86, 0,91, 1,05, 1,12, 1,14, 1,20, 1,30, 1,40, total 48 H); 1,72 (*d*,  $J=7$ , 3 H); 1,85 (*s*, 3 H); 2,40 (*s*, 3 H); 4,93 (*s*, 1 H); 4,99 (*s*, 1 H); 6,70 (*qa*,  $J=7$ , 1H). - MS. (125°): 702 (8,  $M^+$ ), 687 (2), 631 (1), 615 (100), 601 (4), 599 (4), 585 (5), 570 (3), 555 (3), 540 (4).

In einem Parallelansatz wurden 195 mg (0,30 mmol) **6**, 3 mg (0,004 mmol) **4** und 22 mg (0,25 mmol; 0,83 Mol-Äquiv. bzgl. **6**) **5** in 8 ml Toluol gelöst und wie oben 2 Std. erhitzt und aufgearbeitet: 168 mg (90% bzgl. **5**) **7a/7b** als rotes Pulver mit  $[\alpha]_{D}^{20} = 1190$  ( $c=0,176$ , Hexan). -  $^1\text{H-NMR}$ .: praktisch deckungsgleich mit  $^1\text{H-NMR}$ . in *Figur 1*. Integration der Signale bei 2,40 und 2,46 in Verhältnis 4,2:1.

*Herstellung von (+)-(1S,11R,1'R)-[1-(2'-Hydroxy-1',2'-dimethylpropoxy)-11-methyl-10H-HDP-(2-)]nickel (8)*. In eine auf 0° abgekühlte rote Lösung von 1,088 g (1,55 mmol) **7a** in 8 ml Diäthyläther wurde innert 2 Min. unter Rühren 1 ml (1,88 mmol) 1,88M Methylithium in Diäthyläther getropft. Zugabe von 5 ml Wasser löste den bei der Reaktion gebildeten Niederschlag wieder auf. Nach Extraktion mit 20 ml Hexan, 3mal Waschen mit Eiswasser und Filtrieren durch Watte wurde i.RV. eingedampft und der Rückstand 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 1,104 g Rohprodukt, das nochmals der genau gleichen Reaktionssequenz unterworfen wurde: 1,113 g (100%) **8** als rotes Pulver,  $[\alpha]_{D}^{20} = 1610^\circ$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = 650^\circ$  ( $c=0,171$ , Hexan). - UV./VIS. (Hexan): 385 (4,02), 320 (4,05), 263 (4,09) S. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): u.a. 3500-3150w, 2970s, 1665m, 1588s, 1573s, 1390s, 1375s, 1293s, 1148s, 1133s, 1024s. -  $^1\text{H-NMR}$ . (Benzol- $d_6$ , 100 MHz): 0,74-1,45 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,77, 0,80, 0,83, 0,85, 0,91, 0,94, 0,97, 1,02, 1,12, 1,28, 1,38, 1,41, total 54 H); 1,67 (*d*,  $J=7$ , 3 H); 1,84 (*s*, 3 H); 4,33 (*s*, 1H); 4,97 (*s*, 1H); 5,03 (*s*, 1H); 5,48 (*qa*,  $J=7$ , 1H). - MS. (145°): 718 (4,  $M^+$ ), 703 (2), 631 (1), 615 (100), 601 (6), 599 (4), 585 (6), 570 (4), 555 (3), 540 (4).

*Abspaltung von (-)-(R)-2-Methyl-2,3-buandiol (9) aus 8*. Eine Lösung von 1,08 g (1,5 mmol) **8** in 5 ml Methylenchlorid wurde mit 6 ml (1,83 mmol) 0,305N Perchlorsäure 1 Min. geschüttelt. Die Methylenchlorid-Phase wurde darauf mit 1 ml 1N NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, durch Watte filtriert und i.RV. bei 0° eingedampft. Der Rückstand wurde in 1 ml Triäthylglykol-dimethyläther gelöst und in einer Kugelrohrdestillation (bis 150°/ca. 0,01 Torr) wieder abgetrennt. Das in der auf -70° abgekühlten Vorlage erhaltene Destillat (1,2 g) wurde im präp. GC. (140°, 10% Carbowax 1500) aufgetrennt: 70,2 mg (44,9%) **9**,  $[\alpha]_{D}^{20} = -5,2^\circ$  ( $c=2,5$ , CDCl<sub>3</sub>).

Der bei der Destillation verbliebene orange Rückstand wurde nach Kristallisation aus 10 ml Tetrahydrofuran/Hexan 1:1 als Nickelkomplex **4** identifiziert: 1,04 g (96,9%),  $[\alpha]_{D}^{20} = 194^\circ$  ( $c=1,142$ , CHCl<sub>3</sub>).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Vogel, K. Meier, J. Löliger & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **64**, (1981).
- [2] K. Meier, Dissertation, Universität Bern 1978.
- [3] R. Scheffold, J. Löliger, H.-U. Blaser & P. Geisser, *Helv. Chim. Acta* **58**, 49 (1975).
- [4] H.-C. Mez, persönliche Mitteilung.
- [5] J. S. Brooks & G. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1359.
- [6] K. Meier & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1505 (1981).
- [7] H.-C. Mez, J. Löliger, U. Vogel, K. Meier & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1098 (1981).
- [8] J. Löliger & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2644 (1977).
- [9] L. Walder, Dissertation, Universität Bern 1979.
- [10] M. B. Taylor & E. Juni, *Nature* **1981**, 1389 (1958).
- [11] W. Klyne & J. Buckingham, 'Atlas of Stereochemistry', Chapman and Hall, London 1974.
- [12] K. Lonsdale, 'International Tables for X-Ray-Crystallography', Vol. III. Kynoch Press, Birmingham, GB, 1962.
- [13] P. Engel, *Acta Crystallogr. A* **34s**, 348 (1978).
- [14] J. S. Rollett, 'Computing Methods in Crystallography', Pergamon Press, Oxford 1965.
- [15] Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed. (1974/5).