

- [1] K. Fujimori, H. Yoshimoto, S. Oae, Tetrahedron Lett. 1979, 4397.  
[2] K. Cann, T. Cole, W. Sledge, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 100, 3969 (1978); A. F. M. Iqbal, Tetrahedron Lett. 1971, 3385.  
[3] R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. 70, 3738 (1948); M. L. Burstell, M. S. Gibson, J. Chem. Soc. 1958, 3745; H. C. Brown, P. M. Weissman, J. Am. Chem. Soc. 87, 5614 (1965); H. C. Brown, P. M. Weissman, N. M. Yoon, ibid. 88, 1458 (1966); H. C. Brown, S. Krishnamurthy, Tetrahedron 35, 567 (1979).  
[4] R. O. Hutchins, D. W. Lamson, L. Rua, C. Milewski, B. Maryanoff, J. Org. Chem. 36, 803 (1971); J. O. Morley, Synthesis 1976, 528.  
[5] N. Kambe, K. Kondo, S. Morita, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 92, 1041 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).  
[6] Nitrosobenzol kondensiert mit Phenylhydroxylamin unter unseren Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von  $H_2Te$  quantitativ zu Azoxybenzol.

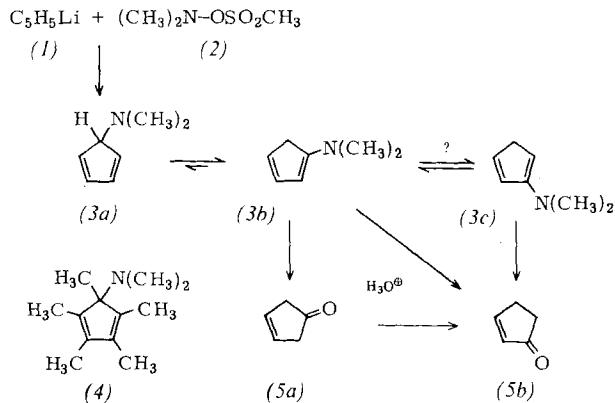
## Elektrophile Aminierung von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Michael Bernheim und Gernot Boche<sup>[\*]</sup>

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Obwohl Cyclopentadienyl-Verbindungen als Liganden von Organometallkomplexen und als Synthesebausteine für Naturstoffe, z. B. Prostaglandine, außerordentlich breit angewendet werden, ist über Cyclopentadienylamine nahezu nichts bekannt<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben hier den Zugang zu dieser Verbindungsklasse durch elektrophile Aminierung von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen.

Umsetzung von Cyclopentadienyllithium (1)<sup>[2]</sup> mit *N,N*-Dimethyl-*O*-(methylsulfonyl)hydroxylamin (2)<sup>[3]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-20^{\circ}\text{C}$  führte zu *N,N*-Dimethyl-1,3-cyclopentadienylamin (3b) in 47% Ausbeute (siehe Arbeitsvorschrift).



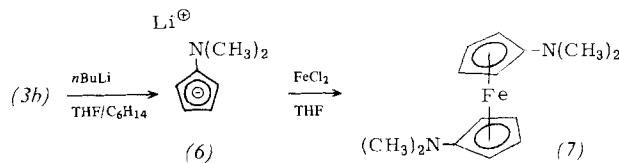
Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom ABCX<sub>2</sub>-Typ [( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 2.90$  (s; 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.15 (m; 2 H,  $\text{H}^5$ ); 5.12 (mc; 1 H,  $\text{H}^2$ ); 5.77 (mc; 1 H,  $\text{H}^4$ ); 6.57 (mc; 1 H,  $\text{H}^3$ )] ging hervor, daß nicht das Primärprodukt der Aminierung (3a) vorliegt. Eine Analyse der scheinbar einfachen Linienformen mit dem automatischen Programm DAVINS<sup>[4]</sup> ermöglichte die Zuordnung zugunsten des Isomers mit der Dienamin-Konstitution (3b)<sup>[5]</sup>. Die Hydrolyse mit einem Phosphatpuffer ( $\text{pH} = 2$ ) bestätigte den spektralen Befund: Während (3c) ausschließlich 2-Cyclopenten-1-on (5b) ergeben sollte, entstehen aus (3b) 3-Cyclopenten-1-on (5a) und (5b) im Verhältnis 94:6<sup>[6]</sup> (Ausbeute 65%)<sup>[7]</sup>. Ungeklärt bleibt, ob der (5b)-Anteil aus (3b), (3c) oder durch säurekatalysierte Isomerisierung von (5a)<sup>[8]</sup> gebildet wurde.

[\*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. M. Bernheim  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Mit Pentamethylcyclopentadienyl-lithium<sup>[9,2]</sup> anstelle von (1) entsteht *N,N*-1,2,3,4,5-Heptamethyl-2,4-cyclopentadienylamin (4) in 40% Ausbeute. Im Gegensatz zu (3a) kann (4) nicht leicht isomerisieren.



Läßt man (3b) in THF mit *n*-Butyllithium in Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  reagieren, fällt das farblose *N,N*-Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (6) in praktisch quantitativer Ausbeute aus [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.90$  (mc; AA'BB'-Typ; 4 H,  $\text{H}^2-\text{H}^5$ ); 2.40 (s; 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )]. (6) ist die erste aminosubstituierte Cyclopentadienid-Verbindung; sie kann z. B. zur Herstellung von Metallocenen verwendet werden. So entsteht mit  $\text{FeCl}_2$  in THF das dunkel-orange Bis(dimethylamino)ferrocen (7),  $F_p = 63-65^{\circ}\text{C}$ , in 55% Ausbeute [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.55$  (s; 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.95 (mc; AA'BB'-Typ; 8 H,  $\text{H}^2-\text{H}^5$  und  $\text{H}^{2'}-\text{H}^{5'}$ )]. Bis(dimethylamino)-Verbindungen vom Typ (7) waren unseres Wissens bisher unbekannt.

### Arbeitsvorschrift

(3b): Zu einer Lösung von (1) [aus 2.52 ml (30.0 mmol) Cyclopentadien und 20.1 ml (30.0 mmol)  $n\text{BuLi}$ ] in 30 ml THF wurde bei  $-20^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 4.17 g (30.0 mmol) (2) in 15 ml THF gegeben. Nach ca. 10 min trat eine Trübung auf. Nach 30 min Rühren bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde das Lösungsmittel bei  $-20^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit kaltem Pentan digeriert. Die bei  $-35^{\circ}\text{C}$  filtrierte Pentanlösung von (3b) wurde bei  $-20^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum eingeengt. Es blieben 1.53 g (47%) eines schwach gelben Öls zurück. (3b) ist äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser und zersetzt sich selbst bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß oberhalb  $-30^{\circ}\text{C}$  in wenigen Tagen. MS (70 eV, direkter Einlaß):  $m/e = 109$  (100%,  $M^+$ ), 108 (43), 94 (39,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 58 (57,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2$ ), 44 (74,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

(6): 1.35 g (12.4 mmol) (3b) in 10 ml THF wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 10.0 ml (15.0 mmol)  $n\text{BuLi}$  in Hexan versetzt, wobei (6) innerhalb von 2 min als farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h Rühren bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurde (6) bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$  abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, wobei sich das Produkt hellbraun verfärbte. Es entstanden 1.32 g (93%) (6) (Zers.-P.  $> 160^{\circ}\text{C}$ ), das sich an der Luft unter Rauchen sofort zerstellt, unter Luftausschluß im Kühlschrank aber wochenlang haltbar ist.

Eingegangen am 1. August 1980 [Z 626]

[1] Unseres Wissens gab es bisher nur zwei Beispiele: *N*-(3,4-Diphenyl-1,3-cyclopentadienyl)pyrrolidin (H. W. Thompson, B. S. Huegi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 1603) und ein *N,N*-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylamin (H. Bayer, Dissertation, Universität München 1979).

[2] A. Davison, P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

[3] Statt (2),  $F_p = 33-35^{\circ}\text{C}$ , lassen sich prinzipiell auch *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenylphosphoryl)hydroxylamin,  $F_p = 128-130^{\circ}\text{C}$ , und *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenoxypyrophoryl)hydroxylamin,  $F_p = 45-47^{\circ}\text{C}$ , anwenden. Die drei Reagentien werden analysenrein in Analogie zur Vorschrift in G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim, K. Wagner, Angew. Chem. 90, 733 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 687 (1978) erhalten.

[4] D. S. Stephenson, G. Binsch, Quantum Chem. Prog. Exch. 11, 378 (1979); J. Magn. Reson. 37, 395 (1980).

[5] D. S. Stephenson, M. Bernheim, G. Boche, Org. Magn. Reson., im Druck.

[6] Das Verhältnis (5a):(5b) wurde IR-spektroskopisch ermittelt (Fehler  $\pm 5\%$ ). (5a):  $\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) [8]; (5b):  $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) [10].

[7] Bei der Herstellung von (5a) nach H. M. Hess, H. C. Brown, J. Org. Chem. 32, 4138 (1968), entstehen (5a) und (5b) im Verhältnis 3:1. Pd-katalysierte

- Synthese von (5a): M. Suzuki, Y. Oda, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 101, 1623 (1979).

[8] D. L. Whalen, J. F. Weimaster, A. M. Ross, R. Radhe, J. Am. Chem. Soc. 98, 7319 (1976).

[9] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, J. Organomet. Chem. 136, 1 (1977).

[10] C. J. Pouchert: The Aldrich Library of Infrared Spectra. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 1970, S. 203.

(6b) und 2-Heptanon beobachtet: Es entsteht jeweils *nur* das Aldehyd-Addukt (7b) mit einem Umsatz von  $\approx 95\%$ . Ähnlich reagiert (5) mit einer 1:1-Mischung aus Acetaldehyd (8) und Aceton (9) ausschließlich zum Produkt (10) der Aldehyd-Addition ( $> 90\%$ ). Phenylmagnesiumbromid führt bekanntlich zu einem 1.5:1-Gemisch aus (10)<sup>[5]</sup> und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ .

## **Chemo- und diastereoselektive Addition von Alkyl- und Aryltitan(IV)-Verbindungen an Aldehyde und Ketone<sup>[\*\*]</sup>**

Von *Manfred T. Reetz, Rainer Steinbach,  
Jürgen Westermann und Roland Peter<sup>[\*]</sup>*

Die Addition von Grignard- und Alkyllithium-Agentien an Carbonylverbindungen gehört zu den wichtigen C—C-Verknüpfungsmethoden. Nachteilig ist jedoch, daß Aldehyde und Ketone häufig ähnlich rasch reagieren und somit eine Chemoselektivität verhindern<sup>[1]</sup>, und daß das Ausmaß der Diastereoselektivität begrenzt ist<sup>[2]</sup>. Bei unseren Studien über Alkyl- und Aryltitan(IV)-Verbindungen in der organischen Synthese<sup>[3]</sup> fanden wir 1) glatte Additionen an Aldehyde und Ketone, 2) wesentlich raschere Reaktion mit Aldehyden als mit Ketonen und 3) hohe Diastereoselektivität.

Setzt man Methyltitantrichlorid (1), Dimethyltitantichlorid (2), Methyltitantriisopropylalkoholat (3), Diphenyltitan-dichlorid (4) oder Phenyltitantriisopropylalkoholat (5) mit den Carbonylverbindungen (6) um, so entstehen die Alkohole (7) (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>.

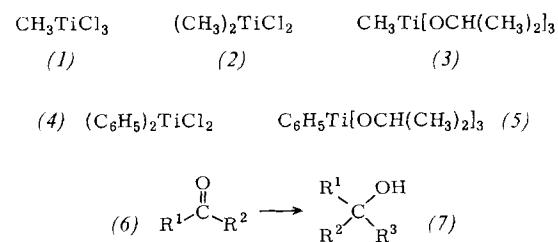


Tabelle 1. Alkohole (7) durch Addition der Titan-Agentien (1)-(5) [4] an Aldehyde und Ketone (6) in Dichlormethan.

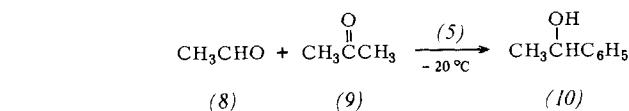
Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Titan-Agens [a]	T [°C]	t [h]	R <sup>3</sup>	Produkt	Ausb. [%] [b]
(6a)	nPr	H	(2)	-40	1	Me	(7a)	>90
(6b)	iBu	H	(1)	-30	0.5	Me	(7b)	>90
(6b)	iBu	H	(3)	0	0.5	Me	(7b)	>90
(6c)	cHex	H	(1)	-40	0.5	Me	(7c)	>90
(6c)	cHex	H	(2)	-40	1	Me	(7c)	≈ 95 (78)
(6c)	cHex	H	(3)	22	0.5	Me	(7c)	≈ 95
(6c)	cHex	H	(4)	-78	0.5	Ph	(7d)	>90
(6c)	cHex	H	(5)	-10	1	Ph	(7d)	≈ 95 (84)
(6d)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		(2)	-30	0.3	Me	(7e)	≈ 95 (82)
(6e)	Me	nPent	(3)	22	48	Me	(7f)	0

[a] Bei der Reaktion von (2) oder (4) mit Aldehyden können 1:1- oder 0.5:1-Mischungen angewendet werden, da beide Methyl- bzw. Phenylgruppen übertragen werden. Ketone müssen im Verhältnis 1:1 umgesetzt werden. [b] Nicht optimiert; angegeben ist der NMR-spektroskopisch oder gaschromatographisch bestimmte Umsatz. Die Werte in Klammern beziehen sich auf isolierte Produkte.

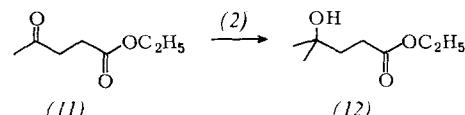
Strenge Chemoselektivität wird bei der Reaktion von (1) oder (3) mit einem 1:1-Gemisch aus 3-Methylbutyraldehyd

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. R. Steinbach,  
Dipl.-Chem. J. Westermann, cand. chem. R. Peter  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Maurquin-Straße D-2550 Magdeburg

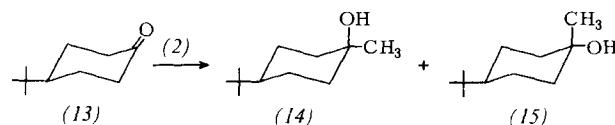
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



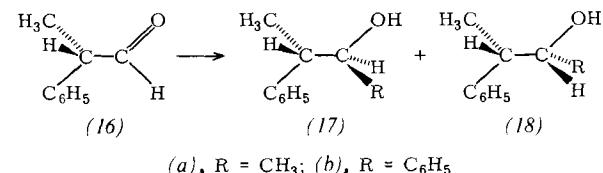
Die Reaktion von Lävulinsäure-ethylester (11) mit (2) unter Bildung von (12) (Umsatz >90%<sup>[6]</sup>) dokumentiert, daß in solchen Fällen die C—C-Verknüpfung bevorzugt an der Ketofunktion stattfindet.



Erste Untersuchungen zur Diastereoselektivität bei der Addition von (2) an cyclische Ketone wurden an 4-*tert*-Butylcyclohexanon (13) unternommen. Bei -78°C entsteht ein Gemisch aus axialem und äquatorialem Alkohol (14) bzw. (15) im Verhältnis 82:18 bei einer Ausbeute von 92%. Dies ist mit Abstand die bisher beste Methode zur Synthese von (14), denn mit Methylmagnesiumbromid<sup>[7]</sup>, Dimethylmagnesium<sup>[7]</sup> und Methylolithium<sup>[8]</sup> beträgt das Verhältnis nur 60:40, 65:35 bzw. 65:35.



Die Möglichkeit der asymmetrischen Induktion bei der Addition von (1)-(4) an 2-Phenylpropionaldehyd (16) wurde ebenfalls untersucht (Tabelle 2). Nach Cram et al. reagieren Methyl- und Phenylmagnesiumhalogenid<sup>[9]</sup> zu den Alkoholen (17a) und (18a) bzw. (17b) und (18b) im Verhältnis 66:34 bzw.  $\approx$  4:1. Während (4) keine Verbesserung herbeiführt [(17b):(18b) wie 80:20], wird die Diastereoselektivität durch



**Tabelle 2.** Diastereoselektivität bei der Addition der Titan-Agentien (1)-(4) an 2-Phenylpropionaldehyd (16) zu den Alkoholen (17) und (18).

Titan-Agens	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Solvens	(17):(18) [a]	R
(1)	-78	2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	81:19	Me
(2)	-78	1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80:20	Me
(2)	-96	2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	82:18	Me
(3)	[b]	4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	88:12	Me
(3)	-10	2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85:15	Me
(3)	0	2	THF	88:12	Me
(4)	-78	0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80:20	Ph

[a] Alle Reaktionen hatten einen Umsatz von >90%. [b] Man ließ das auf -40°C gekühlte Gemisch langsam auf 0°C kommen.