

Die H-Atome der difunktionellen Vierringe **7** und **8** können mit  $C_4H_9Li$  mono- oder dilithiiert werden, so daß Substitutionen mit Elementhalogeniden unter Erhaltung des Ringgerüstes möglich sind. Beispielsweise bildet **8** mit Difluordimethylsilan *N*-mono- und *N,N'*-disubstituierte Produkte **10** bzw. **11** ( $K_p = 52\text{ }^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$  bzw.  $F_p = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Alle neuen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

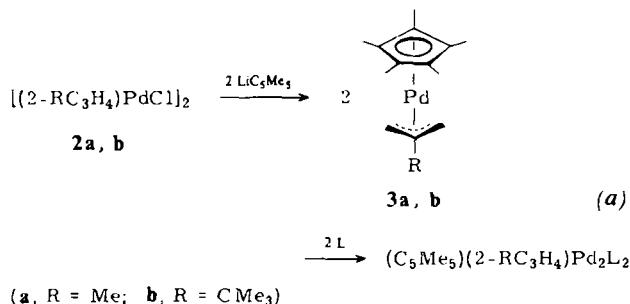
Eingegangen am 12. Juli,  
in veränderter Fassung am 24. August 1982 [Z 87/88]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1865–1874

- [1] W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 760.
- [2] L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1030.
- [7] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 95.
- [9] U. Klingebiel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 678.

### Synthese von $Pd(\eta^2-CH_2=C_5Me_4)L_2$ : Bildung eines Fulvenliganden durch Metall-assistierte H-Verschiebung aus Pentamethylcyclopentadienyl<sup>\*\*</sup>

Von Hans-Jürgen Kraus und Helmut Werner\*  
Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von unseren Arbeiten zur Chemie zweikerniger Palladiumkomplexe des Typs  $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$  (**1**)<sup>[10]</sup> versuchten wir, via Reaktionsfolge (*a*) die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen herzustellen. Wir erwarteten von diesen größere kinetische Stabilität hinsichtlich einer Spaltung der  $C_5Me_5-Pd_2$ -Bindung als bei den  $C_5H_5$ -Komplexen **1**<sup>[12]</sup>.



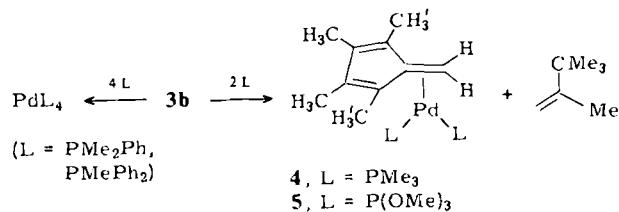
Die Reaktion von **2a** oder **2b** mit  $LiC_5Me_5$  in Pentan ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 h) führt zu **3a** bzw. **3b** (ca. 85% Ausbeute, rote Kristalle,  $F_p = 15-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ , korrekte Elementaranalysen, Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

Mit  $P(iPr)_3$  oder  $PPh_3$  reagiert **3b** selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf  $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht. Mit  $PM_2Ph$  und  $PM_2Ph_2$  entstehen unter Spaltung sowohl der  $C_5Me_5-Pd$ -als auch der Allyl-Pd-Bindung die bekannten Palladium(0)-Verbindungen  $Pd(PR_3)_4$ . Die Umsetzungen mit  $PM_3$  und  $P(OMe)_3$  in Toluol ( $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 h) ergeben im Gegensatz dazu in 80–90% Ausbeute die 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Liganden **4** und **5**, hellgelbe, lufotempfindliche Feststoffe, die in allen üblichen organischen Solventien gut löslich sind und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter  $N_2$  längere Zeit unzerstört aufbewahrt werden können.

\* Prof. Dr. H. Werner, Dr. H.-J. Kraus  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\* Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- $\pi$ -Komplexen, 38. Mitteilung. Diese Arbeit ist Teil der Dissertation von H.-J. Kraus, Universität Würzburg 1981. – 37. Mitteilung: [12].

Die Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** und **5** (in  $C_6D_6$ ) deuten an, daß die Verbindungen in Lösung eine fluktuierende Struktur haben. Man beobachtet sowohl für die Protonen der exocyclischen  $CH_2$ -Gruppe als auch für die Methylprotonen des Rings stark verbreiterte Singulets. Bei Abkühlung (in  $(CD_3)_2CO$ ) tritt eine Signalverschärfung ein, und bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**4**) bzw.  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**5**) erkennt man die für die in Schema 1 angegebene Konstitution zu erwartenden Aufspaltungsmuster. Die starke Hochfeldverschiebung des Signals der  $C=CH_2$ -Protonen von  $\delta = 5.47$  im freien Tetramethylfulven nach  $\delta = 2.54$  bzw.  $3.04$  in **4** bzw. **5**, die große PH-Kopplungskonstante und die Beobachtung von zwei (und nicht von vier) Signalen für die  $C-CH_3$ -Gruppen lassen darauf schließen, daß die  $PdL_2$ -Einheit an die exocyclische  $C=C$ -Doppelbindung koordiniert ist. Das Palladiumatom sollte mit den beiden Phosphoratomen und den Kohlenstoffatomen der  $C=CH_2$ -Bindung in einer Ebene liegen. Eine analoge Struktur haben die in jüngster Zeit von Stone et al. beschriebenen Platinverbindungen  $Pt(\eta^2-CH_2=C_5Ph_4)L_2$  ( $L = PPh_3, PMePh_2, PMe_2Ph, AsPh_3, CNrBu$ ), die aus  $Pt(\eta^2-CH_2=C_5Ph_4)C_8H_{12}$  und  $L$  entstehen<sup>[14]</sup>.



Mit dem Strukturvorschlag für **4** und **5** sind auch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten in Einklang. Die Signale der Kohlenstoffatome der  $C=CH_2$ -Bindung sind durch Kopplung mit zwei verschiedenen  $^{31}\text{P}$ -Kernen jeweils zu einem Dublett-von-Dublett aufgespalten, und das Signal von  $C^6$  zeigt im Off-Resonance-Spektrum noch eine zusätzliche Triplettaufspaltung durch CH-Kopplung. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum gibt sich die Nichtäquivalenz der Phosphan- bzw. Phosphitliganden durch zwei Doublets [**4**:  $\delta = -21.47, -23.79$ ;  $J(PP) = 28.3\text{ Hz}$ . **5**:  $\delta = 155.0, 152.34$ ;  $J(PP) = 25.3\text{ Hz}$ ; in  $(CD_3)_2CO$ ] zu erkennen.

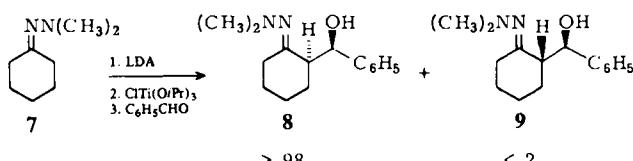
Für die Bildung von **4** und **5** nehmen wir an, daß zunächst unter Addition eines Phosphan- bzw. Phosphit-Moleküls an das Metall eine  $\pi/\sigma$ -Umlagerung der Allylgruppe in **3b** stattfindet, wie sie für die Reaktionen von  $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$  mit  $PR_3$  bzw.  $P(OR)_3$  nachgewiesen ist<sup>[15]</sup>. Durch H-Verschiebung entsteht eine Fulven(hydrido)palladium(II)-Zwischenstufe, aus der sich durch Eliminierung von 2,3,3-Trimethyl-1-butene ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen) und Addition eines zweiten Moleküls  $L$  die Fulven-Komplexe bilden.

Daß die Bildung eines 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Liganden durch Metall-assistierte Hydridverschiebung aus einem  $C_5Me_5$ -Liganden nicht auf Palladium beschränkt ist, zeigen neuere Arbeiten zur Synthese zweikerniger ( $\mu-C_5Me_4-CH_2-$ )-Titankomplexe<sup>[16]</sup> und deuten auch NMR-Untersuchungen zur Dynamik von  $Ti(C_5Me_5)_2$  an<sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 16. Juli 1982 [Z 93]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1793–1800

- [10] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155.
- [12] H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914.
- [14] A. Christofides, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 279.

- [15] D. J. Tune, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2240; H. Werner, A. Kühn, C. Burschka, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2291.  
[16] F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 703.  
[17] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.



## Erythro-selektive aldolartige Addition von titanierten Aldehyd-Hydrazenen\*\*

Von Manfred T. Reetz\*, Rainer Steinbach und Kurt Keßeler

Anders als Metall-Enolate aus Ketonen und Carbonsäureestern sind die analogen Reagentien aus Aldehyden nicht zur diastereoselektiven Aldol-Addition geeignet<sup>[1,2]</sup>. So zeigen z. B. Lithium- und Titan-Aldehyd-Enolate praktisch keine Diastereoselektivität<sup>[3]</sup>. Während lithiierte Aldehyd-Hydrazone<sup>[4]</sup> 2 keine Verbesserung bewirken (LDA = Lithiumdiisopropylamid), führt deren Titanierung mit Chlorotitantriisopropoxid oder Bromotitantris(diethylamid) zu den neuen Reagentien 3, die mit Aldehyden 4 unter Bildung der Addukte 5 und 6 erythro-selektiv reagieren (Tabelle 1). Ferner ist der chemische Umsatz von 3 ( $X = \text{Isopropoxid}$ ) höher als der von 2. In der Titan-Serie sind die Alkoxide im allgemeinen deutlich effizienter als die Amide. Die Diastereomere 5 und 6 wurden durch Niederdruck-Flüssigkeitschromatographie isoliert und getrennt. Die Produkt-Verhältnisse wurden durch Analyse der 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelt.

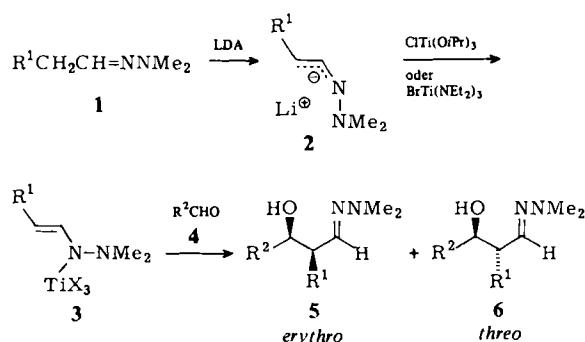


Tabelle 1. Erythro-selektive Addition der Titan-Reagenzien 3 an Aldehyde 4.

$\text{R}^1$	$\text{X}$	$\text{R}^2$	Umsatz [%]	$5:6$
$\text{CH}_3$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	a (80)	91 : 9
$\text{CH}_3$	$\text{NEt}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	a (61)	85 : 15
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	b (95)	98 : 2
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{O}i\text{Pr}$	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	c (40)	98 : 2
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{CH}_3$	d (95)	96 : 4
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{NEt}_2$	$\text{CH}_3$	d (50)	$\approx 90:10$
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	e (78)	98 : 2
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	f (78)	94 : 6
$\text{CH}_3$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{CH}_3$	g (61)	95 : 5
$\text{CH}_3$	$\text{O}i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	h (70)	93 : 7

Erythro-Selektivität wird auch bei titanierten Keton-Hydrazenen beobachtet (z. B. 7 → 8), ein Befund, der mit dem erythro-selektiven Verhalten von Titan-Enolaten aus Ketonen zu vergleichen ist<sup>[5]</sup>.

Im Falle von 3,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , gelang es, ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufzunehmen, welches die E-Konfiguration nahelegt. Die beobachtete Stereoselektivität ist daher überraschend, denn E-konfigurierte Keton-Enolate reagieren in der Regel threo-selektiv<sup>[1,2]</sup>. Für einen cyclischen Übergangszustand kommt sowohl eine Sessel- als auch eine Boot-Form in Frage.

Neben Chlorotitantriisopropoxid kann auch Titan-tetraisopropoxid zur Titanierung verwendet werden. Es entstehen At-Komplexe, die jedoch eine etwas weniger ausgeprägte erythro-Selektivität zeigen. Schließlich reagieren titanierte Schiff-Basen ebenfalls erythro-selektiv.

Eingegangen am 13. Juli,  
in veränderter Fassung am 19. August 1982 [Z 90]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1899–1905

- [1] C. H. Heathcock in T. Durst, E. Bunzel: *Comprehensive Carbanion Chemistry*. Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1981.  
[2] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1.  
[3] M. T. Reetz, R. Peter, unveröffentlicht.  
[4] K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5654.  
[5] M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4691.

## Die Sulfonierung aromatischer Isocyanate: Sulfonierte p-Tolylisocyanat – eine Röntgen-Strukturanalyse

Von Gerhard Ballé, Liborius Born, Dieter Dieterich\*,  
Marcel Petinaux und Helmut Reiff

In memoriam Otto Bayer

Bei der Sulfonierung von aromatischen Mono- und Polyisocyanaten fanden wir, daß Verbindungen mit Isocyanat- und Sulfonsäure-Funktion in einem Molekül nur in den Fällen entstehen, in denen die Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Isocyanatgruppe in den aromatischen Ring eintritt. Wir berichten über die Struktur des von p-Tolylisocyanat 2 abgeleiteten Sulfonierungsprodukts 2d, das durch Umsetzung von 2 mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder mit Chloroschwefelsäure in Dichlorethan entsteht. 2d ist ein gelbliches, in üblichen inerten organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliches Pulver, das mit Wasser im Überschuß unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zur Aminosulfinsäure 2c zersetzt wird. Das IR-Spektrum von 2d weist eine scharf aufgelöste Bandengruppe im Bereich von 1200–1400  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfinsäure-Derivat) und eine Carbonylbande bei 1780  $\text{cm}^{-1}$  auf. 2d verhält sich chemisch wie eine Isocyanatsulfinsäure, d. h. es gibt die üblichen Reaktionen von Isocyanat- und Sulfogruppe (Urethan- und Harnstoffbildung, Umwandlung in das Isocyanatsulfonylchlorid

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, R. Steinbach, K. Keßeler  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.