

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 Ringgerüsts möglich sind. Beispielsweise bildet **8** mit Difluordimethylsilan *N*-mono- und *N,N'*-disubstituierte Produkte **10** bzw. **11** ( $K_p = 52^\circ C/0.01$  Torr bzw.  $F_p = 202^\circ C$ ). 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

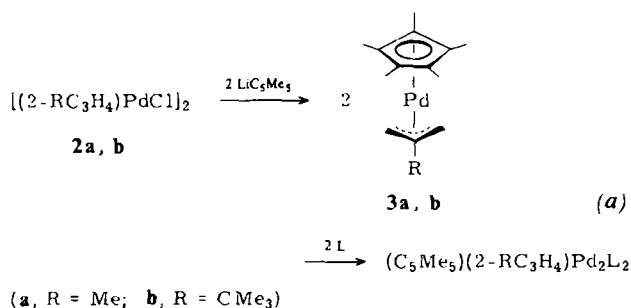
- [1] W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 760.  
[2] L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1030.  
[7] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 95.  
[9] U. Klingebiel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*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

Von Hans-Jürgen Kraus und Helmut Werner\*

Professor Rudolf Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

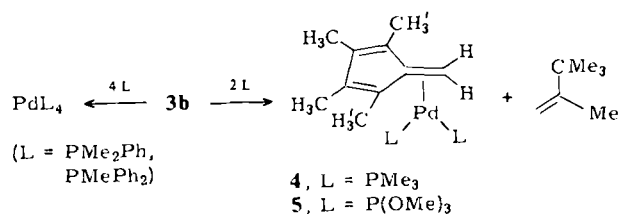
Ausgehend von unseren Arbeiten zur Chemie zweikerniger Palladiumkomplexe des Typs  $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$  (**1**)<sup>[10]</sup> versuchten wir, via Reaktionsfolge (a) die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen herzustellen. Wir erwarteten von diesen größere kinetische Stabilität 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 ( $25^\circ C$ , 2 h) führt zu **3a** bzw. **3b** (ca. 85% Ausbeute, rote Kristalle,  $F_p = 15-17^\circ C$  bzw.  $58^\circ C$ , korrekte Elementaranalysen, Massen- und  $^1H$ -NMR-Spektren).

Mit  $P(iPr)_3$  oder  $PPh_3$  reagiert **3b** selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf  $50-60^\circ C$  nicht. Mit  $PMe_2Ph$  und  $PMePh_2$  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  $PMe_3$  und  $P(OMe)_3$  in Toluol ( $50-60^\circ C$ , 5 h) ergeben im Gegensatz dazu in 80–90% Ausbeute die 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Komplexe **4** und **5**, hellgelbe, luftempfindliche Feststoffe, die in allen üblichen organischen Solventen gut löslich sind und bei  $-30^\circ C$  unter  $N_2$  längere Zeit unzerstört aufbewahrt werden können.

Die Raumtemperatur- $^1H$ -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  $-10^\circ C$  (**4**) bzw.  $-25^\circ C$  (**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>.



Schema 1

Mit dem Strukturvorschlag für **4** und **5** sind auch die  $^{13}C$ -NMR-Daten in Einklang. Die Signale der Kohlenstoffatome der  $C=CH_2$ -Bindung sind durch Kopplung mit zwei verschiedenen  $^{31}P$ -Kernen jeweils zu einem Dublett-von-Dublett aufgespalten, und das Signal von  $C^6$  zeigt im Off-Resonance-Spektrum noch eine zusätzliche Triplett-aufspaltung durch  $CH$ -Kopplung. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum gibt sich die Nichtäquivalenz der Phosphan- bzw. Phosphitliganden durch zwei Dubletts [**4**:  $\delta = -21.47, -23.79$ ;  $J(PP) = 28.3$  Hz; **5**:  $\delta = 155.0, 152.34$ ;  $J(PP) = 25.3$  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-buten ( $^1H$ -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

[\*] 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].

[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-Hydrazonen\*\*

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-Hydrzone<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 = 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.

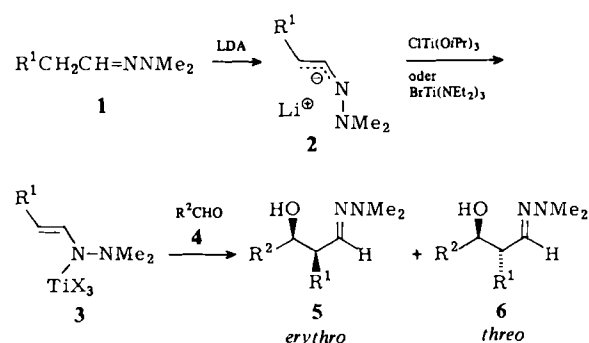
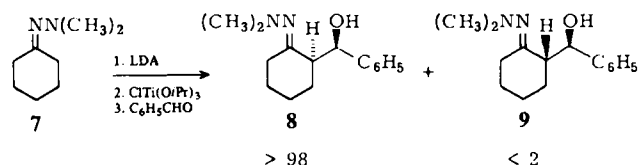


Tabelle 1. *Erythro*-selektive Addition der Titan-Reagentien 3 an Aldehyde 4.

R <sup>1</sup>	X	R <sup>2</sup>	Umsatz [%]	5 : 6
CH <sub>3</sub>	OiPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a (80)	91 : 9
CH <sub>3</sub>	NEt <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a (61)	85 : 15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OiPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b (95)	98 : 2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OiPr	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	c (40)	98 : 2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OiPr	CH <sub>3</sub>	d (95)	96 : 4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NEt <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	d (50)	≈ 90 : 10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OiPr	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	e (78)	98 : 2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	OiPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	f (78)	94 : 6
CH <sub>3</sub>	OiPr	CH <sub>3</sub>	g (61)	95 : 5
CH <sub>3</sub>	OiPr	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	h (70)	93 : 7

*Erythro*-Selektivität wird auch bei titanierten Keton-Hydrazonen 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, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 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-tetra-isopropoxid 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. Bunel: *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: Sulfoniertes *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 CO<sub>2</sub>-Entwicklung zur Aminosulfonsäure 2c zersetzt wird. Das IR-Spektrum von 2d weist eine scharf aufgelöste Bandengruppe im Bereich von 1200–1400 cm<sup>-1</sup> (Sulfonsäure-Derivat) und eine Carbonylbande bei 1780 cm<sup>-1</sup> auf. 2d verhält sich chemisch wie eine Isocyanatsulfonsäure, 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.

[\*] Dr. D. Dieterich, Dr. G. Ballé, Dr. M. Petinaux, Dr. H. Reiff  
 Sparte Polyurethane, Forschung I der Bayer AG  
 D-5090 Leverkusen  
 Dr. L. Born  
 Forschung und Entwicklung der Bayer AG  
 D-5090 Leverkusen