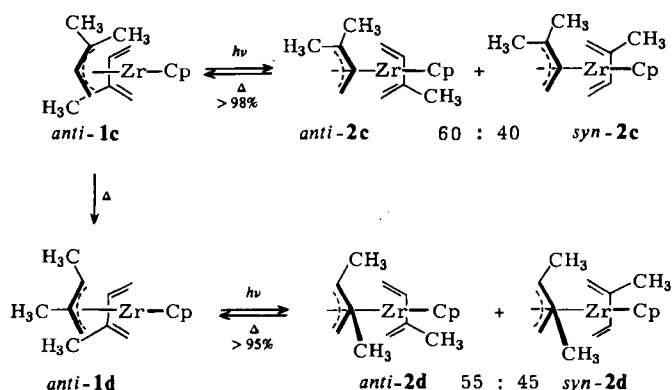


pentadienyl(Cp)-Liganden. Röntgen-Strukturanalyse und ^1H -NMR-Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Differenzspektroskopie ergaben, daß sich im Stammsystem^[3] (η^3 -Allyl)(η^4 -butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)zirkonium **1a** die Wasserstoffatome an C-2 des Dien- und in der *syn*-Position an C-5 des Allylliganden (siehe Schema 1) sehr nahekommen; bezüglich des Vektors C-2, C-5 sind sie nahezu ekliptisch angeordnet. Die Einführung von Substituenten an diesen Positionen führt zur Bildung von Diastereomeren. Eine stark abstoßende Wechselwirkung zwischen den Liganden sollte dazu führen, daß im Gleichgewicht mehr *anti*-1 als *syn*-1 vorliegt. Diesen Effekt konnten wir am System (η^4 -Isopren)(η^3 -1-methylallyl)ZrCp **1b/2b** nachweisen, das in den Positionen 2 und 5 je eine Methylgruppe enthält.



Schema 2.

1b/2b wurde auf dem von uns für **1a/2a** beschriebenen Weg synthetisiert^[3,4]: CpZrCl_2 **3**^[5] wird mit 2-Butenylmagnesiumchlorid **4** umgesetzt; anschließende Komproportionierung mit zwei Äquivalenten des Ausgangsmaterials und Reaktion mit „Isopren-Magnesium“ **7**^[6] ergibt in $\approx 10\%$ Gesamtausbeute **1b/2b** als roten, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. Das bei Raumtemperatur isolierte Material wird in Toluol ($\approx 5\text{proz.}$ Lösung) bei -50°C photolysiert (Philips HPK 125, Pyrex-Filter); dabei werden die Verbindungen *syn*-**2b** und *anti*-**2b** im Verhältnis 45:55 (^1H -NMR) erhalten^[7]. Beide Isomere lagern sich thermisch – im Rahmen der Meßgenauigkeit (^1H -NMR) mit gleicher Geschwindigkeit ($\Delta G_{10^\circ\text{C}}^\ddagger = 21.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$) – zu einem Hauptprodukt (Diastereoselektivität $>95\%$) um, bei dem es sich nach der NMR-Analyse wie erwartet um das Isomer *anti*-**1b** handelt^[7,8].

Dieser Effekt ist nicht auf das System **1b/2b** beschränkt. Auch (1,1-Dimethylallyl)(isopren)ZrCp **1c/2c** sowie das daraus durch thermisch induzierte Wasserstoff-Verschiebung leicht erhältliche (1,2-Dimethylallyl)(isopren)ZrCp **1d/2d** verhalten sich analog^[9]. Die Bildung der Photoisomere **2c** bzw. **2d**, bei denen sich Allyl- und Dieneinheit zur Basis des Gerüsts öffnen, ist nur wenig selektiv. Die thermische Rückisomerisierung ergibt nur die thermodynamisch stabileren Diastereoisomere *anti*-**1c** bzw. *anti*-**1d**^[10].

Damit erscheint uns der Versuch erfolgversprechend, mit den chiralen Bausteinen (η^3 -1-Methylallyl)ZrCp, (η^4 -Isopren)ZrCp^[3b] oder ähnlich aufgebauten Metallkomplex-Fragmenten^[11] Katalysatorsysteme für stereoselektive Synthesen zu entwickeln.

Eingegangen am 8. Mai 1984 [Z 823]

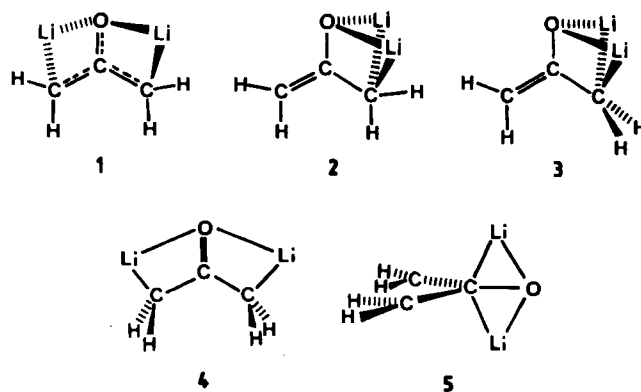
[1] G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 349; H. Brunner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 897, zit. Lit.

- [2] H. Brunner, R. Lukas, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2528; M. G. Reisner, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 55.
- [3] a) G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Bann, G. Schroth, *Angew. Chem.* 96 (1984) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 455; b) G. Erker, K. Berg, R. Bann, G. Schroth, *Chem. Ber.* (1984), im Druck.
- [4] K. Berg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 37.
- [5] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1277; L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* 3 (1984) 18.
- [6] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* 1 (1982) 388; siehe auch: K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201; U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* 2 (1983) 462.
- [7] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$, δ -Werte, rel. TMS): *anti*-**1b** (300 K): Cp: 6.12; Isopren: -0.83 (*anti*-1-H), 2.02 (*syn*-1-H), 1.87 (s, C-2-CH₃), 5.39 (3-H), -0.47 (*anti*-4-H), 1.58 (*syn*-4-H); Allyl: 2.16 (*anti*-5-H), 1.43 (d, 5.8 Hz, C-5-CH₃), 5.76 (6-H), 0.89 (*anti*-7-H), 1.01 (*syn*-7-H). Ausgewählte Kopplungskonstanten [Hz]: $J(\text{syn-1-H, anti-1-H}) \approx J(\text{syn-4-H, anti-4-H}) = 7.5$, $J(\text{anti-5-H, 6-H}) = 14.1$, $J(6\text{-H, anti-7-H}) = 13.2$, $J(6\text{-H, syn-7-H}) = 9.4$, $J(\text{syn-7-H, anti-7-H}) = 4.0$. – *anti*-**2b** (223 K, gleiche Reihenfolge): Cp: 4.76; Isopren: -1.84 , 3.60, 1.89 (CH₃), 4.96, -0.88 , 3.03; Allyl: 1.36, 1.94 (CH₃), 5.84, 1.21, 2.88. – *syn*-**2b** (223 K): Cp: 4.75; Isopren: -1.55 , 3.28, 1.96 (CH₃), 4.96, -1.29 , 3.46; Allyl: 1.89, 2.01 (CH₃), 5.80, 0.70, 2.90. – Die Positionsangaben *syn* und *anti* für die H-Atome in Stellung 1 und 4 bzw. 5 und 7 beziehen sich auf die H-Atome 2 und 3 bzw. 6.
- [8] Ca. 5% Nebenprodukte (^1H -NMR). Die Verbindung *syn*-**1b** konnte dabei bisher nicht mit Sicherheit identifiziert werden.
- [9] Synthese dieser Verbindungen: K. Berg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* (1984), im Druck.
- [10] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Toluol}$, δ -Werte, rel. TMS, Reihenfolge siehe [7]): *anti*-**1c** (300 K): Cp: 6.02; Isopren: -0.84 , 1.89, 1.86 (CH₃), 5.49, -0.15 , 1.85; Allyl: 1.02 (*anti*-C-5-CH₃), 1.67 (*syn*-C-5-CH₃), 5.56, 1.25, 1.00. – *anti*-**1d** (300 K): Cp: 6.00; Isopren: -0.87 , 2.14, 1.82 (CH₃), 5.06, 0.09, 1.79; Allyl: 2.05, 1.41 (d, 5.7 Hz, *syn*-C-5-CH₃), 1.96 (C-6-CH₃), 1.14, 1.18.
- [11] Eine entsprechende Steuerung der Diastereomerenbildung wurde für ein ähnlich gebautes Bis(η^4 -isopren)(phosphan)eisen(o)-System beschrieben: S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3874.

Die ab-initio-Berechnung der Struktur von 1,3-Dilithioacetone**

Von Alexander J. Kos, Timothy Clark und Paul von Ragué Schleyer*

Sind Enolat-Ionen zu reaktionsträge, werden in der Synthese häufig α, α' -Ketodianionen verwendet^[1]; im Dianion ist die Nucleophilie des α -Kohlenstoffatoms erheblich höher. Nach NMR-Untersuchungen^[2] haben die beiden benzyllischen C-Atome im Dilithium-Salz des Dibenzylketon-Dianions eine hohe negative Ladung, was auf eine starke



* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. J. Kos, Dr. T. Clark
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H. Dietrich für sein Interesse.

„Y-Konjugation“ zurückzuführen ist. Wir berichten hier über ab-initio-Rechnungen mit dem 3-21G-Basisatz^[3] am Prototyp der α,α' -Ketodianion-Salze, dem 1,3-Dilithioacetone.

Überbrücken die Li-Atome O- und α -C-Atome, dann gibt es für die Struktur der Monomere zwei Möglichkeiten: 1 ist chiral (C_2 -Symmetrie), weist zweimal die überbrückte Enolatstruktur^[4] auf und hat zwei gleichwertige C-Atome. Jeweils ein Li-Atom bildet oberhalb und unterhalb der Dianion-Molekülebene eine Brücke, was mit einer leichten Verdrehung der CH_2 -Gruppen einhergeht (Abb. 1). Diese Anordnung der beiden Li-Atome, die auch in mehreren dilithiierten konjugierten Kohlenwasserstoffen beobachtet wird^[5,6], ist elektrostatisch günstiger (niedriges Dipolmoment) als die Alternative mit den beiden Li-Atomen auf derselben Seite des Dianion-Gerüsts. Isomer 2 hat ein olefinisches und ein stark carbanionisches C-Atom; die Li-Atome bilden zwei Brücken zwischen einem α -C- und dem O-Atom. Nach ab-initio-Rechnungen (Tabelle 1) ist 1 um 13.9 kcal/mol stabiler als 2. Das C-H-Gerüst von 2 ist planar, so daß Delokalisierung der überschüssigen negativen Ladung gewährleistet ist. Rotation einer CH_2 -Gruppe um 90° führt zum Isomer 3; die geringere Stabilisierung durch Konjugation wird teilweise durch die elektrostatisch günstigere Orbital-Orientierung an C_α , das „anionische“ Orbital weist in Richtung der Lithiumatome, ausgeglichen, so daß 3 um nur 4.2 kcal/mol instabiler ist als 2. Dies ist für 1,3-dilithium-überbrückte Strukturen charakteristisch und wurde im Detail schon beschrieben^[7]. Rotation beider CH_2 -Gruppen in 1 ergibt das Isomer 4, in dem die Y-Konjugation vollständig aufgehoben ist (Stabilitätsunterschied zwischen 4 und 1: 33.1 kcal/mol). Eine gleichzeitige Drehung beider CH_2 -Gruppen kann deshalb als Ursache der Racemisierung chiraler α,α' -Dilithioketone ausgeschlossen werden. Die Racemisierung könnte über Struktur 5 verlaufen, in der Y-Konjugation beibehalten wird. Der Energieunterschied zwischen 1 und 5 beträgt nur 16.3 kcal/mol.

Die rechnerisch ermittelte Struktur von 1 (Abb. 1), dem stabilsten Isomer des Dilithioacetons, ähnelt sehr der ex-

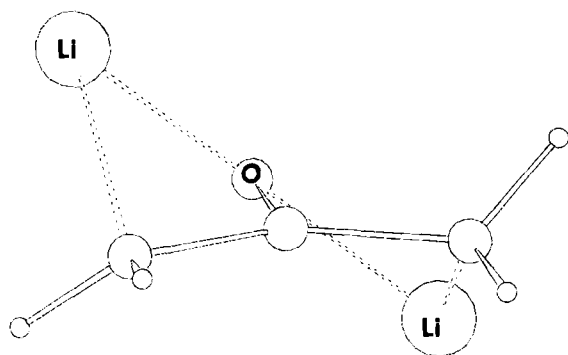


Abb. 1. 3-21G-optimierte Struktur für das 1,3-Dilithioacetone 1. Bindungslängen (Å): C-C 1.400, C-O 1.407, C-H_{exo} 1.073, C-H_{endo} 1.083; Bindungswinkel [°]: C-C-O 114.6, C-C-C 130.7, C-C-H_{exo} 119.3, C-C-H_{endo} 116.8; Diederwinkel [°]: C-C-O-Li 38.4, H_{exo}-C-C-O 186.9, H_{endo}-C-C-O 40.3. H_{exo} ist das H-Atom, das vom O-Atom abgewandt ist.

Tabelle 1. Berechnete Energien (3-21G) der 1,3-Dilithioacetone-Isomere 1-5.

Isomer	E_{tot} [a. u.]	$E_{rel.}$ [kcal/mol]
1	-204.57903	0.0
2	-204.55693	13.9
3	-204.55019	18.1
4	-204.52317	33.1
5	-204.55306	16.3

perimentell bestimmten (Röntgenbeugung) des 1,3-Dilithiodibenzylketons^[8]. Die Lage der Li-Atome wird von der Rechnung sehr gut reproduziert. Die wesentlichen Unterschiede sind auf die koordinative Sättigung der Li-Atome in der experimentell untersuchten Spezies durch Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zurückzuführen^[6]. Die niedrigere Koordination am Li-Atom in 1 führt zu einer Verkürzung der Li-O- und Li- α -C-Bindungen um 0.1 bzw. 0.4 Å. Dementsprechend ist die O-C-Bindung in 1 0.07 Å länger als im 1,3-Dilithiodibenzylketone.

Für Monoenolat-Ionen werden nur Dimere und Tetramere ohne Li-C-Wechselwirkungen beobachtet^[4b,9]. Bei α,α' -Ketodianionen sind jedoch, wie wir nun fanden, 1,3-Lithiumbrücken zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatom struktur- und reaktivitätsbestimmend^[8].

Eingegangen am 21. März,
in veränderter Fassung am 24. Mai 1984 [Z 768]

CAS-Registry-Nummern:

1,3-Dilithioacetone: 86011-57-6.

- [1] C. R. Hauser, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 6342; 81 (1959) 1154; J. S. Hubbard, T. M. Harris, *ibid.* 102 (1980) 2110; J. P. Bays, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 38.
- [2] D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 915.
- [3] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.
Das Programm Gaussian 82, Release A (J. S. Binkley, M. J. Frisch, K. Raghavachari, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, R. A. Whiteside, E. Fluder, R. Seeger, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh 1983), umgeschrieben von Dr. A. Sawaryn für einen CDC-Computer, wurde benutzt.
- [4] a) T. J. Lynch, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, M. B. Hall, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5005; b) A. J. Kos, T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, Vortrag auf der Arbeitstagung für Theoretische Chemie, Mariapfarr, Österreich 1984.
- [5] Siehe z. B.: J. J. Brooks, W. E. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7346; W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *ibid.* 97 (1975) 2079; H. Walczak, G. Stucky, *ibid.* 98 (1976) 5531; S. K. Arora, R. B. Bates, W. A. Beavers, R. S. Cutler, *ibid.* 97 (1975) 6271. Übersicht über Röntgen-Strukturanalysen von Lithium-Verbindungen: [6].
- [6] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 448; P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7617.
- [8] H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 8.
- [9] L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* 33 (1977) 2737; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.

Struktur eines „Y-konjugierten“ Dilithium-Salzes eines α,α' -Ketodianions: 1,3-Dilithiodibenzylketone-(Me₂NCH₂CH₂NMe₂)₂**

Von Hans Dietrich*, Waruno Mahdi, Dieter Wilhelm,
Timothy Clark und Paul von Ragué Schleyer

Die in Synthesen häufig als Zwischenstufen auftretenden Enolate werden gewöhnlich als einfache Anionen betrachtet, obwohl sie wegen der Koordination mit Gegenionen und Oligomerenbildung komplexe Strukturen haben^[1]. Um ihre Reaktivität sowie Stereo- und Regioselektivität^[2] zu verstehen, ist es notwendig, ihre wirklichen Strukturen und nicht vereinfachte Modelle zu betrachten. Wir berich-

[*] Prof. Dr. H. Dietrich, Dr. W. Mahdi
Fritz-Haber-Institut
Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. T. Clark, Dipl.-Chem. D. Wilhelm
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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