

- [18] Struktur von (1,1'-Ferrocendyl)diphenylgerman und (1,1'-Ferrocendyl)-phenylphosphan siehe H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91. Struktur von (1,1'-Ferrocendyl)diphenylsilan siehe H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *7*, 2403.
- [19] P. Jutz, W. Letters, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1449.
- [20] R. Cox, H. Terry, *J. Magn. Reson.* **1974**, *14*, 317.
- [21] Detaillierte ^1H -, ^{13}C - und ^7Li -NMR-Daten sind bei den Autoren erhältlich.
- [22] Die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{EtCCet})_2]$ erfolgte in modifizierter Form nach A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 372.
- [23] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [24] P. Boudjouk in *Current Trends in Sonochemistry, Organometallic Processes Promoted by Ultrasound* (Hrsg.: G. J. Price), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**, S. 110–122.

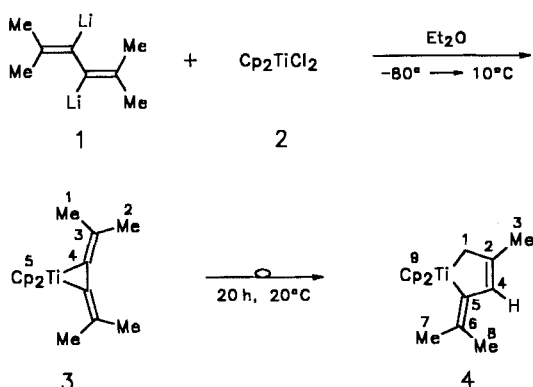
Synthese des ersten Titana[3]radialens und seine Ringerweiterung zu einem Titanacyclopenten**

Adalbert Maercker* und Andreas Groos

Professor Harald Günther zum 60. Geburtstag gewidmet

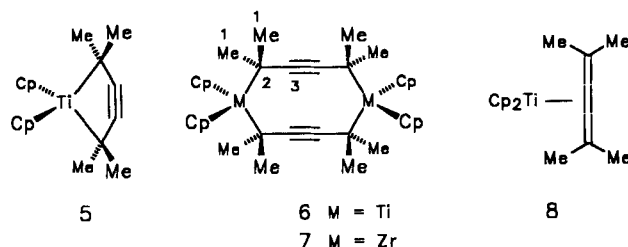
Die leichte Zugänglichkeit von 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien **1**^[1] und die damit erfolgreich durchgeführten Synthesen von Heteroradialen^[2] mit Bor^[3], Silicium^[4], Zinn^[5] und Phosphor^[6] als Heteroatomen forderte dazu heraus, auch die mögliche Existenz von Übergangsmetallderivaten zu untersuchen.

Bei der entsprechenden Umsetzung von **1** mit Titanocendichlorid **2** entstand das erwartete Titana[3]radial **3**; allerdings lagert **3** rasch unter Ringerweiterung zum Titanacyclopenten **4**



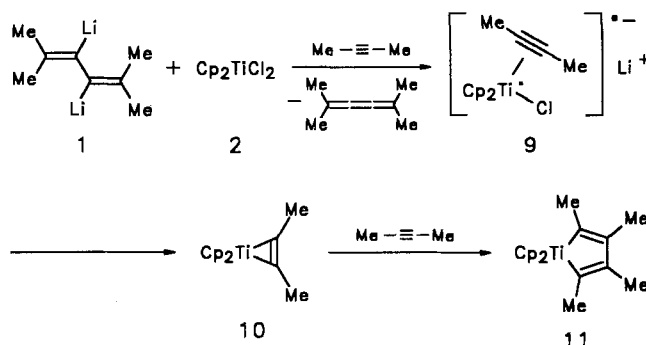
um. Diese Umlagerung führt dazu, daß **3** nicht isolierbar ist. Die Strukturen der beiden Titanocenverbindungen **3** und **4** ergeben sich eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten, die von **4** darüber hinaus auch aus den Daten der Folgeprodukte **12** und **13** (Tabelle 1). So läßt sich bereits mit Hilfe der ^{13}C -chemischen Verschiebungen ($[\text{D}_8]\text{THF}$) der Kohlenstoffatome C-3 ($\delta =$

121.24) und C-4 ($\delta = 191.63$) feststellen, daß als Primärprodukt **3** entsteht und nicht zum Beispiel **5** oder **6**. Die zu **6** analoge Zirkoniumverbindung **7**, die bei der Umsetzung von **1** mit Zirkonocendichlorid gebildet wird^[7], zeigt völlig andere ^{13}C -chemische Verschiebungen ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$: $\delta = 60.57$ (C-2), 103.97 (C-3)). Daß **5** (vergleiche auch: Butadiin-Zirkonocene von Rosenthal et al.^[8] und Erker et al.^[9]), die jedoch zwei Elektronen mehr aufweisen und auch die Butadiin-Titanocene von Rosenthal et al.^[10]) und **6** als Primärprodukte entstehen, dagegen spricht auch die Anzahl der Methylsignale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (je zwei, es sollte jedoch bei **5** und **6** wie bei **7** nur ein Methylsignal auftreten).



Die Anzahl an NMR-Signalen schließt weiterhin eine unsymmetrische Struktur aus, und aufgrund der Integration der ^1H -NMR-Signale ist auch eine Butatrien-verbrückte dimere Struktur auszuschließen. Ob **3** als Titan(IV)- oder Titan(II)-Verbindung vorliegt, ist eine formale Frage. Die tatsächliche Struktur von **3** ist zwischen der von **3** und der von **8** anzusiedeln^[11]. Es wurde jedoch auch behauptet, daß aufgrund der ^1H -chemischen Verschiebung des Cyclopentadienylsignals – hier bei tiefem Feld ($[\text{D}_8]\text{THF}$: $\delta = 6.38$) – die mesomere Grenzstruktur **8** nur ein geringes Gewicht haben kann, da bei Titan(II)-Verbindungen die Cyclopentadienylsignale um bis zu 2 ppm zu höherem Feld verschoben sein sollten^[12].

Wird **1** mit **2** in Gegenwart von 2-Butin umgesetzt, so entsteht neben **3** und **4** – möglicherweise über **9** – das Titanacyclopentadien **11**^[13], wobei das Titanacyclopenten **10**^[14] als Intermediat gebildet wird. Eine Reaktion von Titana[3]radial **3** mit 2-Butin zu **11** findet nicht statt.



Das Titanacyclopenten **4** reagiert dagegen langsam mit 2-Butin, wobei unter Einschlebung des Titanacyclopenten **12** entsteht (Tabelle 1). Mit 1-Hexin erfolgt eine rasche und streng regioselektive Reaktion zu **13**, bei dem der Butylrest des Hexins in unmittelbarer Nachbarschaft zum Titanatom gebunden ist (Tabelle 1). Das spricht für die primäre Koordination des Alkins an **4**, wobei die sterisch anspruchsvolle Butylgruppe dem Trienliganden ausweicht. Eine direkte Einschlebung des Alkins in **4**

[*] Prof. Dr. A. Maercker, Dr. A. Groos
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-57068 Siegen
Telefax: Int. + 271/740-2330

[**] Polylithiumorganische Verbindungen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Kisch, Erlangen, und den Gutachtern für wertvolle Anregungen. – 21. Mitteilung: A. Maercker, J. Fischenich, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10 209–10 218.

Tabelle 1. Wichtige spektroskopische Daten der Verbindungen 3, 4, 12 und 13.

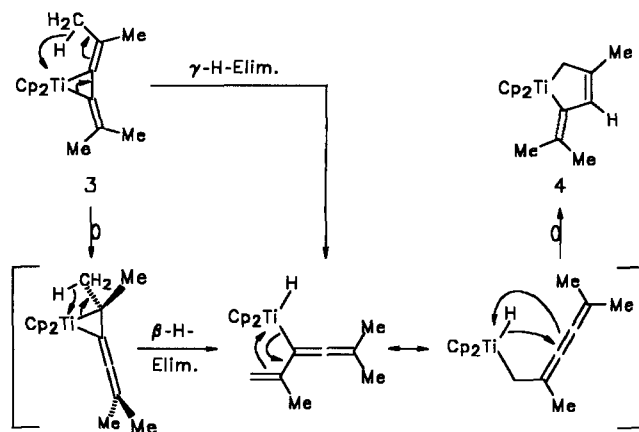
3: $^1\text{H-NMR}$ [a] (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 0.46 (6H-1), 1.52 (6H-2), 6.38 (10H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 25.51 (C-1), 26.63 (C-2), 115.08 (C-5), 121.24 (C-3), 191.63 (C-4)

4: $^1\text{H-NMR}$ [a, b] (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 0.96 (3H-7), 1.44 (3H-3), 1.48 (3H-8), 1.65 (2H-1), 5.48 (1H-4), 6.12 (10H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 20.78 (C-3), 25.57 (C-7), 28.99 (C-8), 56.86 (t, 1J = 128.7 Hz, C-1), 113.56 (C-9), 124.37 (C-4), 127.40 (C-2), 137.34 (C-6), 182.58 (C-5); MS: M^+ -Peak nicht detektierbar

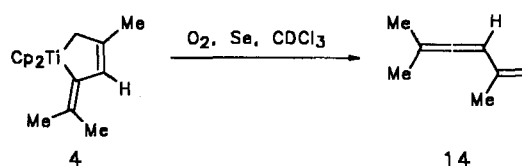
12: $^1\text{H-NMR}$ [c] (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 0.62 (d, 3J = 1.6 Hz, 3H-6), 1.03 (dq, 4J = 1.8, 5J = 0.8 Hz, 3H-12), 1.09 (dq, 5J = 0.9, 0.8 Hz, 3H-11), 1.32 (d, 5J = 1.1 Hz, 3H-7), 1.71 (dd, 4J = 1.4, 0.7 Hz, 3H-10), 3.34 (br.s, 1H-3), 4.56 (dm, 2J = 2.9, 4J = 0.7 Hz, 1H-9), 4.66 (dq, 2J = 2.9, 4J = 1.4 Hz, 1H-9), 6.23 (s, 5H-13), 6.32 (s, 5H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 15.77 (C-11), 19.89 (C-10), 20.46 (C-12), 23.13 (C-7), 24.87 (C-6), 65.32 (C-3), 112.82 (C-9), 115.07 (C-13), 115.44 (C-13), 125.55 (C-2), 128.94 (C-5), 149.44 (C-8), 188.57 (C-4), 190.29 (C-1); HR-MS: m/z (ber.) 340.16705, m/z (gef.) 340.16735

13: $^1\text{H-NMR}$ [a, c] (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 0.75 (3H-6), 0.87 (3H-14), 0.8–1.5 (6H-11–H-13), 1.26 (3H-7), 1.70 (3H-10), 3.23 (1H-3), 4.58 (1H-9), 4.67 (1H-9), 4.84 (1H-2), 6.22 (5H-15), 6.28 (5H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 14.55 (C-14), 20.86 (C-10), 22.60 (C-7), 23.82 (C-13), 24.69 (C-6), 32.18 (C-12), 38.90 (C-11), 55.51 (C-3), 109.29 (C-9), 114.79 (C-15), 115.07 (C-15), 118.69 (C-2), 129.27 (C-5), 151.31 (C-8), 186.53 (C-4), 201.05 (C-1)

[a] Aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen erhielt man nur breite Singulets, so daß Kopplungskonstanten nicht ermittelt werden konnten. [b] Die Zuordnung erfolgte durch inverse C,H-Shift-Korrelation. [c] Die Zuordnung erfolgte durch C,H-Shift-Korrelation.



Schema 1.



Die Reaktion von 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien 1 mit Zirconocendichlorid anstelle von Titanocendichlorid 2 verlief nicht entsprechend. Weder das erhoffte Zircona[3]radialen noch das 4 entsprechende Folgeprodukt konnten im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Statt dessen entstand, neben anderen Verbindungen, der Zehnring 7^[1].

Experimentelles

3 und 4: Zu 30 mL (30 mmol) einer 1 M Lösung von 1 in Diethylether, verdünnt mit 280 mL Diethylether, wurden bei -80°C unter kräftigem Rühren 7.47 g (30 mmol) 2 (Merck) in einer Portion gegeben. Man ließ im Verlaufe einer Stunde auf 10°C erwärmen, filtrierte über eine G3-Schutzgasfritte und zog das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in 100 mL Pentan aufgenommen und nach halbstündigem Rühren mit einer G3-Schutzgasfritte von in Pentan unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Unmittelbar nach Abziehen des Pentans ließ sich im Rohprodukt (6.7 g) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch noch 50% 3 neben 4 nachweisen. Das Rohprodukt wurde in 100 mL Pentan aufgenommen und die Lösung nach Absetzen der erneut entstandenen, in Pentan unlöslichen Bestandteile in einen anderen Schutzgaskolben überführt. Dann wurde auf ca. 20 mL eingengt. Nach 1 Woche bei -25°C hatten sich 2.5 g (29%) 4 abgeschieden, das, nachdem die überstehende Lösung abpipettiert war, im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

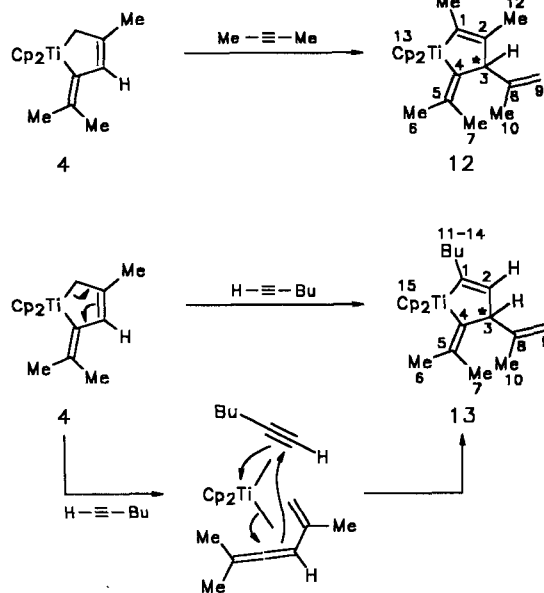
14: Zu einer Lösung von 1.4 g (5 mmol) 4 in 30 mL Pentan gab man bei Raumtemperatur 0.8 g (10 mmol) schwarzes Selen (Merck). Nach 48 h Rühren wurde über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand enthielt nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Verbindungen 4 und 14 im Molverhältnis 2/1. Durchleiten von Luft durch eine Lösung von 4 in Benzol oder einfaches Stehenlassen in CDCl_3 lieferten ebenfalls 14 als Hauptprodukt.

12: Zu einer Lösung von 7.3 g (25.5 mmol) 4 in 150 mL Pentan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.6 g (30 mmol) 2-Butin in zwei Portionen im Abstand von einer Stunde gegeben. Nach 5 h Rühren wurde über eine G3-Schutzgasfritte abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand (7.8 g; 12 und 4 ca. 1/1.3) in 40 mL Pentan gelöst. Nach 1 Woche bei -25°C hatten sich 1.92 g (22%) reines 12 abgeschieden, das, nachdem die überstehende Lösung abpipettiert war, im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. 13 wurde analog hergestellt.

Eingegangen am 14. Juni,
veränderte Fassung am 30. Oktober 1995 [Z 8097]

Stichworte: Heteroradialene · Lithiumverbindungen · Titanverbindungen · Umlagerungen · Zirkoniumverbindungen

- [1] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 612–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 571–572; A. Maercker, R. Dujardin, F. Brauers, *Organomet. Synth.* **1988**, 4, 362–365.
- [2] Übersicht: A. Maercker, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Bd. E19d, **1993**, S. 448–556.
- [3] A. Maercker, W. Brieden, T. Schmidt, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 477–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 477–479.



unter Bildung eines Titanacycloheptadiens konnte nicht beobachtet werden. Die Verbindungen 4, 12 und 13 zeigen einige gemeinsame Strukturelemente zu den von Doxsee et al.^[15] beschriebenen Verbindungen.

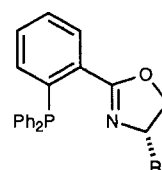
Über den Mechanismus der Umlagerung 3 → 4 läßt sich nur spekulieren, da *keinerlei* Zwischenstufen nachgewiesen werden konnten. Möglicherweise erfolgt diese Reaktion wie in Schema 1 dargestellt. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung schließt das Entstehen weiterer Verbindungen, zum Beispiel von Kohlenwasserstoffen oder anderen Titanverbindungen, aus.

Der Fünfring 4 reagiert mit Luftsauerstoff oder auch Selen und CDCl_3 unter Bildung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-hexatrien 14, das durch Vergleich der NMR- und MS-Daten mit den Literaturdaten^[16] identifiziert wurde. In CDCl_3 wird kein Deuterium in 14 eingebaut. In $[\text{D}_8]\text{THF}$ kann 4 einige Tage bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne daß es sich merklich zersetzt.

- [4] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, B. Engelen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, C45–C51; A. Maercker, W. Brieden, F. Kastner, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2033–2036.
- [5] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, M. Jung, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 413–414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 404–405.
- [6] A. Maercker, W. Brieden, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 933–938; W. Brieden, T. Kellersohn, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 845–847.
- [7] A. Groos, Neue Darstellungsmethoden von Chalkogen- und Metallocen-Verbindungen mit 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien unter besonderer Berücksichtigung heterocyclischer Verbindungen, Shaker, Aachen, **1995**, S. 82.
- [8] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1678–1680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1605–1607.
- [9] B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1570–1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1480–1482.
- [10] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, C4–C8.
- [11] Vergleiche: P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York, **1974**; G. Erker, F. Rosenfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 29–42; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3311–3323; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1984**, 3, 128–133; M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441–448; C. McDade, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 281–315; S. A. Cohen, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, 4, 1006–1014; S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2544–2546; S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058.
- [12] G. Avar, W. Rüssler, H. Kisch, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1441–1446.
- [13] CAS-Nr. 96363-96-1; vergleiche: H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch, L. B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3717–3718; *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 61–67.
- [14] CAS-Nr. 130320-35-3; vergleiche: H. G. Alt, G. S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 159–169.
- [15] K. M. Doxsee, J. J. Juliette, K. Zientara, G. Nieckarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2147–2148.
- [16] CAS-Nr. 10412-57-4; vergleiche: A. C. Day, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 991–1003; L. Skattebøl, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1107–1117.

ser Probleme drängt es sich auf, nach anderen Liganden und Katalysatoren zu suchen, die den Anwendungsbereich enantioselektiver Heck-Reaktionen erweitern.

Im Laufe unserer Arbeiten über Phosphanyldihydrooxazole **1**^[4–6], die sich als leistungsfähige Liganden für enantioselektive



- 1a** R = CH₃
1b R = CH(CH₃)₂
1c R = C(CH₃)₃
1d R = C₆H₅
1e R = CH₂(C₆H₅)
1f R = CH₂CH(CH₃)₂
1g R = CH₂C(CH₃)₃

Pd-^[4a, 5] und W-katalysierte^[6] allylische Substitutionen erwiesen haben, prüften wir diese Verbindungen auch als Steuerliganden für intermolekulare Heck-Reaktionen mit cyclischen Olefinen. Um verschiedene Liganden und Katalysatorvorläufer miteinander zu vergleichen und die Reaktionsbedingungen zu optimieren, wurde die Umsetzung von 2,3-Dihydrofuran mit 1-Cyclohexenyltriflat, die bereits von Ozawa, Hayashi et al. untersucht worden war^[2b], als Testreaktion gewählt (Tabelle 1). Sowohl die beste Enantioselektivität als auch die höchste Katalysatoraktivität wurden mit dem *tert*-Butyldihydrooxazol-Derivat **1c** erhalten. Bei Verwendung von 3 Mol-% Katalysator, der in situ aus [Pd(dba)₂]^[7] und 1.5–2 Äquiv. **1c** hergestellt wurde, bildete sich das 2,5-Dihydrofuran-Derivat **2** in hoher Ausbeute und mit ausgezeichneter Enantioselektivität [Gl. (a), Tabelle 1].

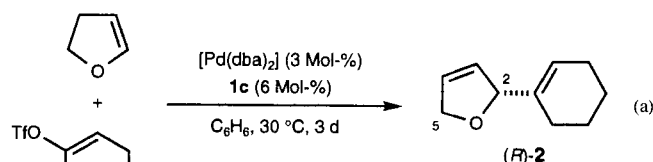


Tabelle 1. Enantioselektive Heck-Reaktion mit 2,3-Dihydrofuran zu (*R*)-**2** gemäß Gleichung (a).

| Base | ee [%] | Ausb. [%] [a] |
|----------------------------------|--------|---------------|
| 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin | 98 | 95 |
| 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin | 99 | 95 |
| Triethylamin | > 99 | 78 |
| <i>N,N</i> -Diisopropylamin | > 99 | 92 |
| <i>N,N</i> -Diisopropylethylamin | 99 | 98 [b] |
| Natriumcarbonat | 98 | 34 |
| Natriumacetat | 98 | 50 |

[a] Bestimmt durch Gaschromatographie mit *n*-Tridecan als internem Standard.
 [b] Ausbeute an gereinigtem Produkt: 92%.

Chirale Phosphanyldihydrooxazole in der asymmetrischen Katalyse: enantioselektive Heck-Reaktionen**

Olivier Loiseleur, Peter Meier und Andreas Pfaltz*

Die Entwicklung enantioselektiver Varianten der Heck-Reaktion hat dieser wichtigen C-C-Verknüpfungsmethode eine neue Dimension verliehen^[1, 2]. Ausgezeichnete Enantioselektivitäten sind bereits erreicht worden, und eine Reihe von eindrucksvollen Anwendungen in der Synthese komplexer Naturstoffe belegen das Potential dieser Methode. Als leistungsfähigster Ligand hat sich bisher BINAP erwiesen^[1–3]. Der Anwendungsbereich von Pd(BINAP)-Katalysatoren scheint jedoch auf bestimmte Substratklassen beschränkt zu sein. Auch die geringe Katalysatoraktivität führt oft zu Problemen. Außerdem bewirken diese Katalysatoren häufig eine C-C-Doppelbindungswanderung, die zwar zu nützlichen Produkten führen kann, in vielen Fällen jedoch unerwünschte Isomergemische liefert. Angesichts die-

[*] Prof. Dr. A. Pfaltz^[1+], Dipl.-Chem. O. Loiseleur, P. Meier
 Institut für Organische Chemie der Universität
 St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[+] Neue Adresse:
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
 Telefax: Int. + 208/306-2992

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Hoffmann-La Roche AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Das entsprechende 2,3-Dihydrofuran wurde nicht beobachtet, im Unterschied zur Pd(BINAP)-katalysierten Reaktion^[2b], die zum thermodynamisch stabileren 2,3-Dihydro-Isomer als Hauptprodukt in 58% Ausbeute mit 87% ee führt. Mit Pd(BINAP)-Katalysatoren werden die besten Ergebnisse bei Verwendung von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (Protonenschwamm) als Base erhalten, während in unserem Fall auch einfachere Basen wie Triethylamin oder *N,N*-Diisopropylethylamin genügen. Katalysatoren, die sich von analogen Liganden mit weniger sperrigen Substituenten am Chiralitätszentrum ableiten, sind deutlich weniger reaktiv und ergeben etwas niedrigere Enantioerenüberschüsse [Umsatz/ee: 97/98 mit **1c**, 24/90 mit **1e**, 18/