

Schema 4. a) **11**, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN), THF, RT, dann PdCl₂(dppf)₂, (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen) CsCO₃, Ph₃As, H₂O, DMF, **19**, RT, 71 %; b) TsOH, Dioxan/H₂O, 50 °C; c) KHMDS, THF, -78 °C, 51 %; d) 1. HF·Py, Py, THF, RT, 97 %; 2. *t*BuMe₂SiOTf, 2,6-Lutidin, CH₂Cl₂, -25 °C, 93 %; 3. Dess-Martin-Periodinan, CH₂Cl₂, 87 %; 4. HF·Py, THF, RT, 99 %; e) Dimethyldioxiran, CH₂Cl₂, 0.5 h, -50 °C, 45 % (≥20:1).

Analoga eröffnet, welche nicht aus dem Naturstoff selbst erhältlich sind. Die biologischen Eigenschaften dieser Analogia sowie einige der Probleme auf chemischem Gebiet, die während der Synthese auftraten, werden uns weiter beschäftigen^[14].

Eingegangen am 17. Oktober 1996 [Z9663]

Stichworte: Cyclisierungen · Epothilone · C-C-Kupplungen · Naturstoffe · Synthesemethoden

Ein molekular definierter, oberflächengebundener Katalysator zur Olefin-Metathese aus Tris(neopentyl)nitridomolybdän(vi)**

Wolfgang A. Herrmann*, Andreas W. Stumpf, Thomas Priermeier, Sandra Bogdanovic, Véronique Dufaud und Jean-Marie Basset

Die Möglichkeiten zur Immobilisierung von Homogenkatalysatoren an reaktiven Oberflächen entsprechen noch längst nicht den wissenschaftlichen und industriellen Erfordernissen^[1]. Während der Mechanismus der Olefin-Metathese aufgeklärt wurde^[2], ist über immobilisierte Homogenkatalysatoren mit klar definierten Oberflächenstrukturen wenig bekannt^[3]. Wir berichten nun über Alkylmetallnitride als mögliche Vorstufen für oberflächengebundene Imidoalkylen-Verbindungen.

Tris(neopentyl)nitridomolybdän(vi) **1** ist im festen Zustand ein lineares Koordinationspolymer, reagiert aber in Lösung wie ein tetrakoordiniertes Monomer^[4]. Dieser Komplex zeigt in der Ringöffnungs-Metathesepolymerisation (ROMP) von cyclischen Olefinen wie Norbornen bei 60 °C katalytische Aktivität (M/[Mo] = 200, 5 h, 20 %). Die Instabilität des vermutlich gebildeten Nitrido(neopentyliden)-Komplexes [N≡Mo(CH₂*t*Bu)(CH₂*t*Bu)] wird deutlich durch den sofortigen Abbau, bei dem

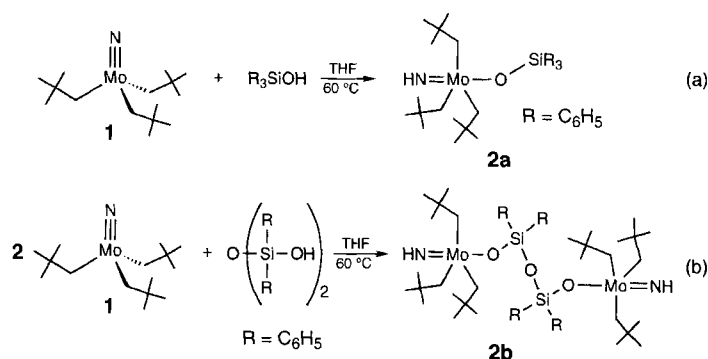
[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. A. W. Stumpf, T. Priermeier, Dr. S. Bogdanovic
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
 Telefax: Int. + 89/2891 3473

V. Dufaud, Prof. Dr. J.-M. Basset
 Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface
 École Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE)
 F-69626 Villeurbanne/Lyon (Frankreich)

[**] Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition Metals, 159. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst durch eine PROCOPE-Beihilfe für die Laboratorien in Garching und Lyon gefördert. – 158. Mitteilung dieser Reihe: W. A. Herrmann, H.-D. Brauer, M. R. Geisberger, I. Hatzopoulos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, im Druck

- [1] G. Höfle, N. Bedorf, H. Steinmetz, D. Schomberg, K. Gerth, H. Reichenbach, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1567.
- [2] G. I. Georg, T. T. Chen, I. Ojima, D. M. Vyas, *Taxane Anticancer Agents*, American Cancer Society, San Diego, **1995**.
- [3] P. B. Schiff, J. Fant, S. B. Horwitz, *Nature* **1979**, 277, 665.
- [4] D. M. Bollag, P. A. McQueney, J. Zhu, O. Hensens, L. Koupal, J. Liesch, M. Goetz, E. Lazarides, C. M. Woods, *Cancer Res.* **1995**, 55, 2325.
- [5] L. M. Landino, T. L. MacDonald in *The Chemistry and Pharmacology of Taxol and its Derivatives* (Hrsg.: V. Farin), Elsevier, New York, **1995**, S. 301.
- [6] P. Bertinato, E. J. Sorensen, D. Meng, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8000.
- [7] D. Meng, E. J. Sorensen, P. Bertinato, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7998.
- [8] Für ein früheres Beispiel der Makroaldolkondensation eines Ketoaldehyds siehe: C. M. Hayward, D. Yohannes, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9345.
- [9] G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 287.
- [10] Diese Emmons-Kupplung führte zu einem (ca.) 8:1-Gemisch der Alkenstereoisomere bezogen auf *trans*-**17**.
- [11] E. J. Corey, J. R. Cashman, T. M. Eckrich, D. R. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 713.
- [12] a) N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishi-Kawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 314; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [13] Neben Epothilon A **1** wurden geringe Mengen eines Diepoxidgemischs sowie Spuren des diastereomeren *cis*-C12-C13-Monoepoxids (≥20:1) nachgewiesen.
- [14] Für alternative Strategien zur Synthese der Epothilone siehe: a) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, Z. Yang, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2399; b) D. Schinzer, A. Limberg, O. M. Böhm, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 4007.

das Neopentyliden-Kupplungsprodukt 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen freigesetzt wird^[5]. Kreuzexperimente ergaben für diese Zersetzungsreaktion einen intermolekularen Mechanismus^[5]. Diese Tatsache und die Reaktion von **1** mit Organosilanolen, die Imidotris(neopentyl)-Komplexe^[6] vom Typ **2a** und **2b** ergab [Gl. (a) bzw. (b)], regten dazu an, die Fixierung von **1** auf anorganischen Oxiden zu versuchen.



Die Oxy-Funktionalisierung von **1** demonstriert, daß dieses Molekül sowohl hinsichtlich der strukturellen Voraussetzungen (niedrigkoordiniertes Molybdän) als auch der elektronischen Situation (Metallzentrum mit Elektronenmangel) ideal für eine Immobilisierung an Oberflächen geeignet sein sollte. Die Bildung des siloxyverbrückten, zweikernigen Imidomolybdän-Komplexes **2b** weist auf die Stabilität der Metall-Alkyl-Bindungen gegenüber einer möglichen protolytischen Spaltung hin. Dieser Komplex zeigt zwei nahezu lineare $\text{HN}=\text{Mo}-\text{O}$ -Anordnungen (mittlerer $\text{N}, \text{Mo}, \text{O}$ -Winkel $178.3(1)^\circ$) mit trigonal-bipyramidalen Koordination der beiden Metallzentren (Abb. 1)^[7].

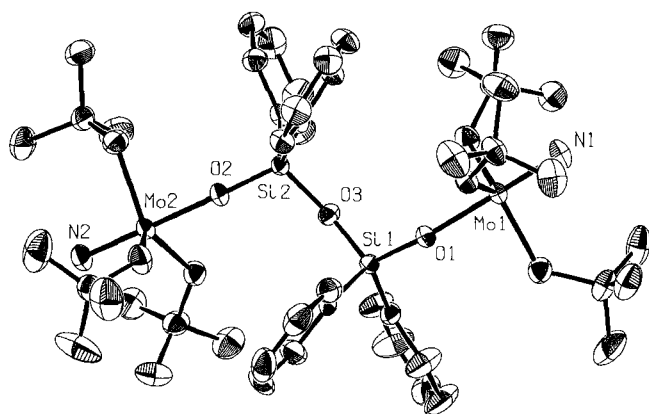
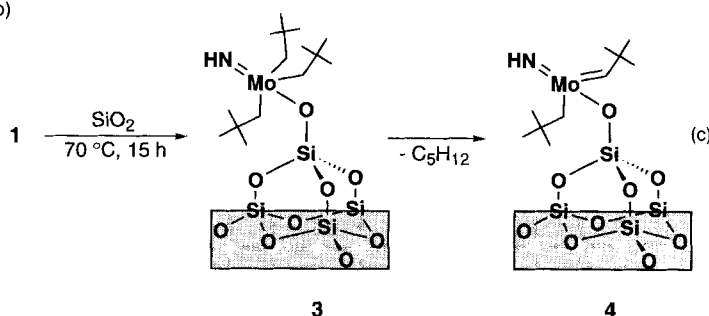


Abb. 1. Struktur des siloxyverbrückten Imidomolybdän(vi)-Komplexes **2b** im Kristall (PLATON-Darstellung). Wasserstoffatome sind der Einfachheit wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Mo}-\text{N}$ (Mittelwert) 1.727(3); $\text{Mo}-\text{O}$ (Mittelwert) 1.988(2); $\text{Mo}-\text{C}$ (Mittelwert) 2.124(5); $\text{Mo}-\text{N}-\text{H}$ (Mittelwert) $179.2(1)$; $\text{Si1}-\text{O1}-\text{Mo1}$ $161.9(1)$; $\text{Si2}-\text{O2}-\text{Mo2}$ $156.8(1)$; $\text{Si2}-\text{O3}-\text{Si1}$ $143.7(1)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405836, angefordert werden.

Wenn **1** bei 70°C im Vakuum auf einen Siliciumdioxid-Preßling sublimiert wird^[8], nehmen die $\nu(\text{SiOH})$ -Banden bei 3745 cm^{-1} stark ab, während zur gleichen Zeit Banden bei 3370 cm^{-1} für $\nu(\text{NH})$, bei $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ für $\nu(\text{CH})$ und bei $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ für $\delta(\text{CH})$ allmählich (innerhalb von ca. 15 h) zunehmen. Bei der Verwendung von deuteriertem Siliciumdioxid ($>90\%$ SiOD , IR) wurde während der Behandlung mit

1 statt der 3370 cm^{-1} -Absorption eine Bande bei 2465 cm^{-1} festgestellt, was die Zuordnung zu einer Imido-Gruppe ($=\text{ND}$ gegenüber $=\text{NH}$) beweist, die bei der 1,2-Addition von Oberflächen-Silanolen an das Nitridomolybdän-Fragment in **1** gebildet wurde.

Die Freisetzung von Neopentan während der Oberflächenreaktion zeigt einen weiteren Reaktionsschritt an. Markierungsexperimente mit $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{CD}_2t\text{Bu})_3$ ([D]-**1**) ergaben $[\text{D}_3]$ Neopentan, aber kein $[\text{D}_2]$ Neopentan (GC/MS). Dieses Ergebnis deutet stark darauf hin, daß das Ablösen eines Kohlenwasserstoff-Äquivalents vom Metall auf der Abstraktion eines Wasserstoffatoms in α -Stellung (**3** \rightarrow **4**) beruht, die auf den Oberflächenfixierungsschritt folgt [Gl. (c)]. Die vorgeschlagene Molekülstruktur des Komplexes **4** ist mit der Elementaranalyse ($\text{Mo}/\text{N}/\text{C}$ -Verhältnis 1/1/10) in Einklang.



Das ^2H -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein einziges Signal bei $\delta = 2.45$, das wir der CD_2 -Gruppe im verbleibenden Neopentyl-Liganden zuordnen. Ähnliche chemische Verschiebungen wurden in den strukturell verwandten Molybdänalkyliden-Komplexen $[\text{tBuNM}(\text{CH}t\text{Bu})(\text{CH}_2t\text{Bu})(\text{OSiPh}_3)]$ von Osborn et al.^[9] gefunden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Signal für $\delta = 32.9$, das sich problemlos den CH_3 -Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen zuordnen läßt. Das Signal des Alkyliden-Kohlenstoffatoms war nicht zu finden; über ähnliche Probleme war von Weiss et al. und Basset et al.^[3] berichtet worden. Die vorgeschlagene Neopentyliden-Struktur von **4** paßt jedoch voll zur beobachteten Reaktivität. Zum Beispiel ergab die 30minütige Behandlung mit wasserfreiem Aceton bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute 2,4,4-Trimethyl-2-penten, das Produkt einer Wittig-Kupplung.

Die katalytische Aktivität der fixierten Verbindung **4** bei der Olefin-Metathese und der ROMP wurde mit der Aktivität der Vorstufe **1** verglichen: Die Oberflächenanbindung von **1** auf der partiell dehydroxylierten Siliciumdioxid-Oberfläche verstärkt die katalytische Aktivität enorm, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1. Katalytische Aktivität von **1** und **4** bei der Olefin-Metathese ($[\text{M}]/[\text{Mo}] = 300$; $T = 25^\circ\text{C}$; CH_2Cl_2).

Komplex	Monomer	Ausb. [%]	TOF [a]
$\text{NM}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3/\text{SiO}_2$ 4	Norbornen	85 [b]	3060
$\text{NM}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3/\text{SiO}_2$ 4	<i>cis</i> -Cycloocten	74 [c]	1200
$\text{NM}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3/\text{SiO}_2$ 4	<i>trans</i> -2-Penten	45	50
		88	2800 [d]
$\text{NM}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3$ 1	Norbornen	0	–
$\text{NM}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3$ 1	<i>cis</i> -Cycloocten	0	–
$\text{NM}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3$ 1	<i>trans</i> -2-Penten	5	>10

[a] TOF = Wechselfrequenz: $\text{mol}(\text{Produkt})/[\text{mol}(\text{Katalysator}) \times \text{h}]$. [b] $M_n = 317\,000$, PDI = 1.8. [c] $M_n = 307\,000$, PDI = 1.9. [d] $T = 60^\circ\text{C}$.

Zum Beispiel ergibt Norbornen mit **4** bei Raumtemperatur das Polymer bei einem Olefin/Molybdän-Verhältnis von 300 mit Wechselfrequenzen von über 3000 h^{-1} . Dagegen ist der Molekülkomplex **1** unter diesen und ähnlichen Reaktionsbedingungen *völlig inaktiv*. Dem Konzept, immobilisierte metallorganische Verbindungen als Katalysatoren zu verwenden, gelang der Durchbruch, als Alkylmetallverbindungen von Tantal und Zirkonium als Vorstufen verwendet wurden. In diesen Fällen werden aber Alkylgruppen während der Immobilisierung durch Protolyse abgespalten^[9]. In unserem Fall bleiben zuerst alle Alkylgruppen am Metallzentrum gebunden, da die sauren Oberflächensilanol-Gruppen die Nitridomolybdän-Einheit angreifen; erst im zweiten Schritt erfolgt eine α -Eliminierung unter Bildung der entsprechenden Alkyden-Verbindung.

Eingegangen am 27. März 1996 [Z8978]

Stichworte: Katalyse · Komplexe mit Stickstoffliganden · Molybdänverbindungen · Polymerisation · ROMP

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [2] a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983; b) Neuer Übersichtsartikel: J. Mol in [1], S. 318.
- [3] a) K. Weiss, G. Lössel, *Angew. Chem.* 1989, 101, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 62; b) V. Dufaud, G. P. Niccolai, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4289.
- [4] W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, R. Poli, T. Priermeier, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4989.
- [5] S. Bogdanovic, Dissertation, Technische Universität München, 1994.
- [6] a) **2a**: 1.0 mmol **1** und 1.0 mmol Triphenylsilanol wurden unter Argon in ein Schlenk-Rohr gegeben und in 30 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit 5 mL *n*-Hexan erhielten wir **2a** als weißes Pulver. Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei 0 °C ergab 240 mg **2a** als farblose Kristalle (40% Ausbeute); korrekte C, H, N-Analyse. Spektroskopische Daten: FT-IR (Nujol) $\nu(\text{N-H}) = 3371\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 7.93$ (m, 6H), 7.22 (m, 9H), 2.24 ($\text{Mo-CH}_2\text{tBu}$, s, 6H), 0.99 ($\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, s, 27H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 138.81$, 135.95, 129.50, 128.98, 84.94 (MoCH_2tBu), 34.84 ($\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.59 ($\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -19.5$. b) **2b**: 1.0 mmol **1** und 0.5 mmol 1,1,3,3-Tetraphenylsiloxan-1,3-diol wurden unter Argon in ein Schlenk-Rohr gegeben und in 30 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit 10 mL *n*-Hexan erhielten wir **2b** als fast farblose Kristalle. Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei 0 °C ergab 409 mg **2b** als blaßgelbe Kristalle (77% Ausbeute); korrekte C, H, N-Analyse. Spektroskopische Daten: FT-IR (Nujol): $\nu(\text{N-H}) = 3371\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 8.11$ (m, 8H), 7.27 (m, 12H), 2.16 (MoCH_2tBu , s, 12H), 0.97 ($\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, s, 54H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 139.44$, 135.40, 129.37, 128.99, 128.01, 85.56 (MoCH_2tBu), 34.95 ($\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.58 ($\text{MoCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -45.8$.
- [7] Einkristalle aus *n*-Hexan bei 0 °C. Kristalldaten: $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$, $M_r = 1061.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.653(1)$, $b = 20.305(2)$, $c = 24.496(3)\text{ Å}$, $\beta = 97.15(1)^\circ$, $V = 5751(1)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.226\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.2\text{ cm}^{-1}$, $T = -80^\circ\text{C}$, MoK_α -Strahlung, Enraf-Nonius CAD4, ω -Scan-Modus, 10681 gemessene Reflexe, Verfeinerung von 8929 Reflexen mit $I > 0$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, $R = 0.041$, $R_w = 0.032$, Restelektronendichte $+0.44/-0.36\text{ e Å}^{-3}$.
- [8] Für die Immobilisierungsstudien wurde partiell dehydroxyliertes Siliciumdioxid verwendet (Degussa, $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; Vorbehandlung 15 h bei 500 °C im Vakuum).
- [9] J. Kress, J. A. Osborn, G. Schoettel in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, 1989.
- [10] J.-M. Basset in [1], S. 624.

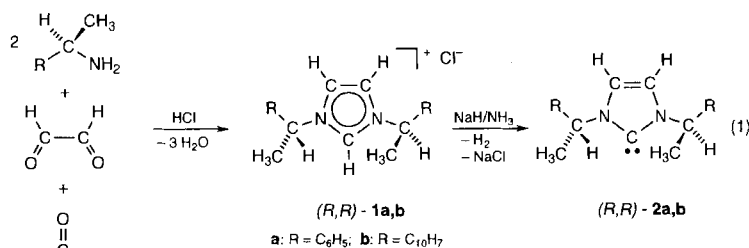
Chirale Heterocyclencarbene in der asymmetrischen Homogenkatalyse**

Wolfgang A. Herrmann*, Lukas J. Gooßen, Christian Köcher und Georg R. J. Artus

Nach ersten Erkenntnissen eignen sich N-Heterocyclencarbene vom Imidazol-, Pyrazol- und Triazol-Typ als Steuerliganden in der metallorganischen Homogenkatalyse^[1, 2]. Im Falle elektronenreicher Katalysmetalle wie Rhodium und Palladium scheint der besondere Vorteil dieser Liganden darin zu liegen, daß sie nicht von den Metallzentren abdissoziieren^[1]. Anders als bei den etablierten Phosphanen kann deshalb auf hohe Ligandenüberschüsse verzichtet werden – ein wesentlicher Gesichtspunkt für künftige industrielle Anwendungen. Nachfolgend zeigen wir, daß *chirale* N-Heterocyclencarbene nicht nur auf einfache Weise herstellbar sind, sondern auch metallorganische Komplexkatalysatoren für die asymmetrische Homogenkatalyse bilden.

Für die chiralen Imidazoliumsalze **1a, b** war eine Ringschlußsynthese zu wählen^[3], die racemisierungsfrei verläuft, universell anwendbar ist und auf wohlfeile Einsatzstoffe zurückgreift. Nach Gleichung (1) gelingt aus chiralen Aminen, Glyoxal und Formaldehyd *einstufig* der Aufbau der C_2 -symmetrischen Derivate **1a, b**, deren Chiralitätszentren unmittelbar an den Heterocyclen-Liganden gebunden sind. Die Identität von **1a** ist durch eine Kristallstrukturanalyse belegt^[4]. Nach einer neuen Methode^[5] gelingt auch die Deprotonierung der chiralen Imidazoliumsalze in flüssigem Ammoniak mit Natriumhydrid bei -33°C quantitativ^[6].

Werden die Ringschlußsynthesen mit racemischen Aminen durchgeführt, so entstehen erwartungsgemäß die *meso*-Formen (NMR) von **1a, b** und **2a, b**. Damit ist sichergestellt, daß bis zur Stufe der freien Carbene **2a, b** der Reaktionsverlauf *racemisierungsfrei* ist. Wegen der hohen Acidität der α -ständigen Protonen war eine Konfigurationslabilität von **2a, b** nicht auszuschließen gewesen.



Die große Komplexbildungstendenz der N-Heterocyclencarbene^[7] bestätigte sich auch bei den neuen chiralen Derivaten. So ergibt Hexacarbonylwolfram mit den *in situ* generierten (R,R)-konfigurierten Carbenen **2a, b** bei 25 °C gemäß Gleichung (2) die chiralen Carbenkomplexe (R,R)-**4a, b**. Nach einer Röntgenstrukturanalyse enthält das Naphthyl-Derivat (Abb. 1) zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Ele-

* Prof. Dr. W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, Dr. G. R. J. Artus
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-13473
E-mail: herrmann@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

** Heterocyclische Carbene, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium L. J. G.), der Bayerischen Forschungsförderung (Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT) und der Volkswagenstiftung gefördert. – 8. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Elison, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.* 1995, 501, C1–C4.