

phosphatidylcholin). Auch der Vergleich der übrigen Meßwerte mit denen von **15** ($T_m = -7.9^\circ\text{C}$, $\Delta H = 53 \text{ kJ mol}^{-1}$) spricht dafür, daß man bei den Diacylphosphatidylcholinen mit verzweigten Acylgruppen anders als bei denen mit unverzweigten eine leicht gestörte Gelphase voraussetzen kann. Dies äußert sich in einer niedrigeren Hauptphasenumwandlungstemperatur T_m und einer geringeren Phasenübergangsenthalpie ΔH .

Das Verhalten der Diacylphosphatidylcholine **10–15** an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde mit einer Filmwaage (Lauda FW 2) untersucht. Die Form der erhaltenen Π - A -Isothermen ist bei 0 und 20°C nahezu identisch und charakteristisch für expandierte Filme (Abbildung 2). Es ergibt sich eine Zunahme der

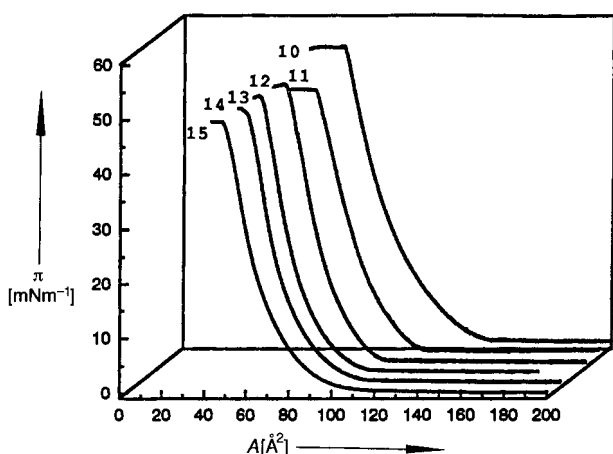


Abb. 2. Π - A -Isothermen von **10–15** auf Wasser bei 0°C , Kompressionszeit 30 min für 927 cm^2 . A = Fläche pro Molekül.

Fläche pro Molekül von 50 auf 76 \AA^2 mit zunehmender Anzahl der Methylverzweigungen der Acylketten, in Einklang mit den Ergebnissen für Dipalmitoylphosphatidylcholin und die entsprechenden Iso- und Anteiso-Verbindungen.^[14] Demgegenüber gibt es bei den maximalen Filmdrücken nur geringe Unterschiede, die bei **11–14** zwischen 48 und 51 mNm^{-1} liegen; bei **10** ist der Wert mit 54 mNm^{-1} etwas höher. Dies ist möglicherweise auf das Verhältnis des Flächenbedarfs der Kopfgruppe zu dem der Acylkette dieser Verbindung zurückzuführen: Während bei **15** die Kopfgruppe einen etwas größeren Flächenbedarf hat als die unverzweigten Acylketten und die Methylverzweigungen bei **11–14** eine optimale Anordnung eher stören, ist bei **10** der Flächenbedarf der Acylketten größer als der der Kopfgruppe. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der DSC-Messungen (bei **10**, nicht jedoch bei **11–13**, trat im untersuchten Temperaturbereich ein Phasenübergang auf) und mit dem Nichtauftreten einer kondensierten Phase, da überhaupt nur bei **10**, **14** und **15** Phasenübergänge festgestellt wurden, und diese auch nur deutlich unter 0°C . Eine pharmazeutisch interessante Anwendung auf der Grundlage unserer Ergebnisse könnte die Modifizierung der Permeabilität von Liposomen durch gezielte Beimischung von verzweigten Phospholipiden sein.

Eingegangen am 2. Juni 1997 [Z 10500]

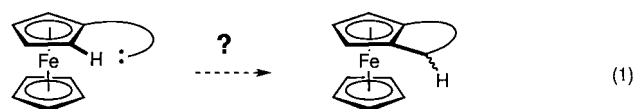
Stichwörter: Carbonsäuren · Kalorimetrie · Micellen · Phospholipide · Tenside

- [1] F. M. Menger, J. Ding, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2266–2268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2137–2139.
- [2] J. Fortkamp, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1994**.
- [3] M. Morr, V. Wray, J. Fortkamp, R. D. Schmid, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 433–439.
- [4] M. Morr, C. Proppe, V. Wray, *Liebigs Ann.* **1995**, 2001–2004.
- [5] Y. Kuwahara, N. Asami, M. Morr, S. Matsuyama, T. Suzuki, *Appl. Ent. Zool.* **1994**, *29*, 253–257.
- [6] G. Heppke, D. Löttsch, M. Morr, L. Ernst, *J. Mater. Chem.* **1997**, im Druck.
- [7] A. Hermetter, F. Paltauf, *Chem. Phys. Lipids* **1981**, *28*, 111–115.
- [8] Alle Phosphatidylcholine wurden durch präparative HPLC gereinigt, wobei folgende Ausbeuten erhalten wurden: **10**:66%, **11**:34%, **12**:35%, **13**:18%, **14**:40%, **15**:24%.
- [9] M. G. Wood, Dissertation, Emory University, Atlanta, **1988**.
- [10] Alle neuen Verbindungen wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und durch Hochauflösungs-FAB-Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert.
- [11] J. R. Silvius, R. N. McElhaney, *Chem. Phys. Lipids* **1980**, *26*, 67–77.
- [12] J. Fortkamp, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, **1989**.
- [13] R. N. A. H. Lewis, R. N. McElhaney, *Biochemistry* **1985**, *24*, 2431–2439.
- [14] E. Kannenberg, A. Blume, R. N. McElhaney, K. Poralla, *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *733*, 111–118.

Insertion von Carbenoiden in Cp-H-Bindungen von Ferrocenen: ein enantioselektiv-katalytischer Zugang zu planar-chiralen Ferrocenen**

Stephan Siegel und Hans-Günther Schmalz*

Seit der epochemachenden Entdeckung des Ferrocens im Jahre 1951^[1] wurde die Chemie dieser metallorganischen Verbindung intensiv untersucht. Auch in den letzten Jahren erfreut sich die Ferrocenstruktur noch eines regen wissenschaftlichen Interesses — besonders als bewährtes Konstruktionselement bei der Entwicklung neuer Katalysatoren und Materialien.^[2] Im Rahmen unserer Arbeiten zur Herstellung und präparativen Nutzung chiraler Übergangsmetall- π -Komplexe^[3] stellten wir uns die Frage, ob Cyclisierungen des in Gleichung (1) dargestell-

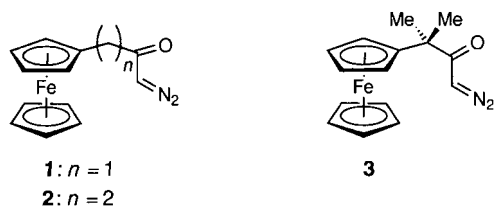


ten Typs möglich sind, d. h., ob Ferrocene durch Umsetzung mit Carbenen (via C-H-Insertion) funktionalisiert werden können. Wir gingen davon aus, daß die recht elektronenreichen Ferrocen-Cyclopentadienylringe mit elektronenarmen Carbenen (oder Carbenoiden) reagieren können. Hier berichten wir über die erfolgreiche Durchführung solcher Reaktionen und damit über die ersten Carbeninsertionen in Cp-H-Bindungen von Ferrocenen überhaupt^[4] sowie über die Anwendung der Reaktionen zur katalytisch-enantioselektiven Herstellung planar-chiraler Ferrocene.^[5]

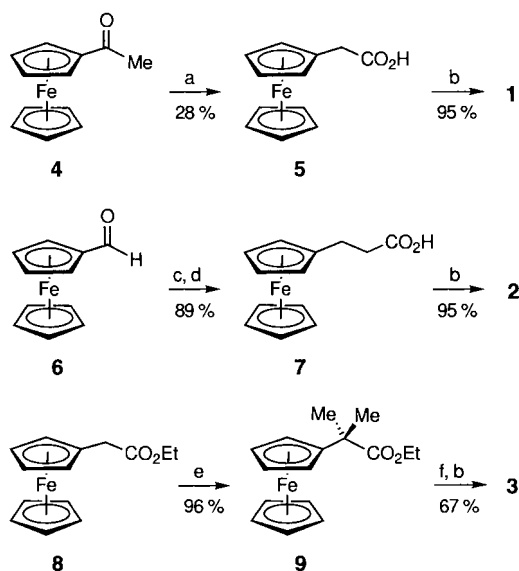
[*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. S. Siegel
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21105
E-mail: schmalz@wap0109.chem.tu-berlin.de

[**] Die Autoren danken der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF (Promotionsstipendium für S. Siegel) für finanzielle Förderung.

Wir entschieden uns für die metallkatalysierte Zersetzung von α -Diazocarbonylverbindungen als eine zuverlässige Methode zur Bildung carbenoider Spezies.^[6] Die dabei intermediär entstehenden (nicht stabilisierten) elektrophilen Carbenmetallkomplexe verhalten sich chemisch ähnlich wie Carbene und sind gut für Insertionen in Aren-C-H-Bindungen geeignet.^[6, 7] Als Substrate wählten wir die Diazoketone **1**–**3**. Zur Synthese von



1 (Schema 1) stellten wir zunächst aus Acetylferrocen **4** durch Willgerodt-Reaktion Ferrocenylessigsäure **5**^[8, 9] her, deren Umwandlung in das Diazoketon **1** in 95% Ausbeute gelang,

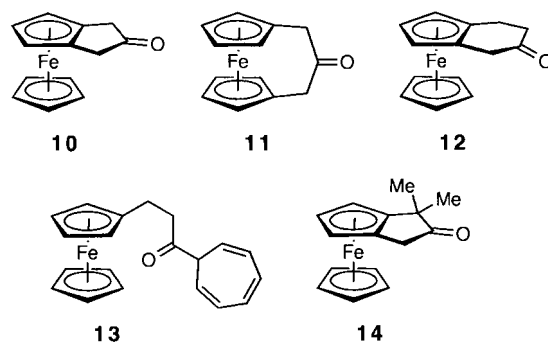


Schema 1. Herstellung der Cyclisierungsvorstufen **1**–**3**. a) S_8 , Morpholin, 130 °C, 17 h, dann 4N NaOH, Rückfluß, 4 h; b) NaH, C_6H_6 , Raumtemp., dann $(COCl)_2$, Pyridin, 0 °C \rightarrow 55 °C, 2 h, Lösungsmittel entfernen, dann CH_2N_2 , Et_2O , 0 °C, 30 min; c) $H_2C(CO_2H)_2$, kat. Piperidin, Pyridin, 100 °C, 2 h; d) H_2 , Pd/C, EtOH, Raumtemp., 48 h; e) LDA, THF, –60 °C \rightarrow Raumtemp., dann wäßrige Aufarbeitung; Wiederholung der Reaktionssequenz; f) 10proz. NaOH, MeOH, Rückfluß, 3 h.

allerdings nur bei Anwendung des unter *Experimentelles* beschriebenen Eintopfverfahrens.^[10] Bei der Herstellung des zu **1** homologen Substrates **2** gingen wir von Formylferrocen **6** aus,^[11] aus dem wir durch Knoevenagel-Kondensation mit anschließender Decarboxylierung und katalytische Hydrierung die Säure **7** erhielten.^[11, 12] Diese konnte dann wiederum in hoher Ausbeute in das Diazoketon **2** überführt werden. Zur Synthese des Substrates **3** wurde der aus **5** erhaltene Ester **8** (MeOH, $SOCl_2$, 83%) zunächst über zwei Deprotonierungs-/Methylierungs-Schritte in fast quantitativer Ausbeute in die dimethylierte Verbindung **9** umgewandelt, aus der dann nach Esterhydrolyse das Diazoketon **3** gewonnen wurde.^[9]

Die geplanten Cyclisierungen untersuchten wir zunächst mit den gängigen (achiralen) Katalysatoren $[Rh_2(OAc)_4]$ und $[Rh_2(OCOCF_3)_4]$ und fanden für alle drei Substrate Bedingun-

gen, unter denen die gewünschten Cyclisierungsprodukte (**10**, *rac*-**12** und *rac*-**14**) in signifikanten Ausbeuten entstanden. Die



wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, jedoch sei auf die folgenden Beobachtungen explizit hingewiesen: Nur bei der Umsetzung des Substrates **1** wurde auch ein überbrücktes Ferrocen **11** erhalten. Nach allen mit $[Rh_2(OAc)_4]$ in halogenierten Lösungsmitteln durchgeführten Reaktionen (Tabelle 1, Nr. 1, 3, 6 und 7) konnten erhebliche Mengen (10–20%)

Tabelle 1. Ergebnisse der mit **1**–**3** unter Verwendung achiraler Katalysatoren durchgeführten Cyclisierungsexperimente[a].

Nr.	Substrat	Katalysator	Menge [Mol.-%]	Lösungsmittel	Produkte (Ausbeute [%][b])
1	1	$[Rh_2(OAc)_4]$	13	CH_2Cl_2	10 (4), 11 (2)
2	1	$[Rh_2(CF_3CO_2)_4]$	8	CH_2Cl_2	10 (35), 11 (4)
3	2	$[Rh_2(OAc)_4]$	5	CH_2Cl_2	<i>rac</i> - 12 (36)
4	2	$[Rh_2(CF_3CO_2)_4]$	1	CH_2Cl_2	<i>rac</i> - 12 (35)[c]
5	2	$[Rh_2(OAc)_4]$	5	Benzol	<i>rac</i> - 12 (50), 13 (9)
6	3	$[Rh_2(OAc)_4]$	5	C_6H_5F	<i>rac</i> - 14 (28)
7	3	$[Rh_2(OAc)_4]$	5	$C_6H_5CF_3$	<i>rac</i> - 14 (35)
8	2	$Cu(hfacac)_2$	5	CH_2Cl_2	<i>rac</i> - 12 (38)
9	3	$Cu(hfacac)_2$	5	CH_2Cl_2	<i>rac</i> - 14 (66)

[a] Siehe *Experimentelles*. [b] Ausbeuten an isoliertem Produkt nach chromatographischer Trennung. [c] 24% des Eduktes **2** konnten zurückgewonnen werden.

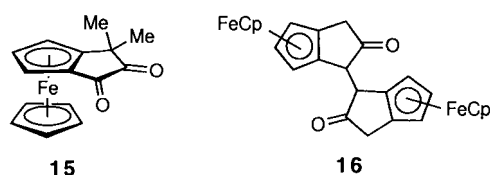
Ferrocen als Nebenprodukt aus der Reaktionsmischung isoliert werden.^[13] Demgegenüber verliefen die mit $[Rh_2(OCOCF_3)_4]$ durchgeführten Umsetzungen von **1** und **2** wesentlich sauberer (Nr. 2 und 4), und selbst in Gegenwart von nur 1 Mol.-% des Katalysators erhielt man *rac*-**12** noch in akzeptabler Ausbeute (47% bezogen auf umgesetztes Edukt). Bei dem Versuch, die $[Rh_2(OAc)_4]$ -katalysierte Reaktion von **2** in Benzol durchzuführen, entstanden signifikante Mengen des (intermolekularen) Buchner-Produktes **13**.^[14] Vorversuche zur Cyclisierung von **3** in einem NMR-Röhrchen ergaben, daß sowohl mit $[Rh_2(OAc)_4]$ in C_6D_6 als auch mit $[Rh_2(CF_3CO_2)_4]$ in $CDCl_3$ das Cyclisierungsprodukt *rac*-**14** nur in Spuren gebildet wird. Hingegen erwies sich Dichlormethan als das beste Lösungsmittel, auch im Vergleich zu Fluorbenzol und Trifluormethylbenzol.^[15] Da neben Rhodiumsalzen vor allem auch Kupferverbindungen als Katalysatoren für die Bildung von Carbenoiden aus Diazoverbindungen geeignet sind,^[6b] testeten wir die Cyclisierung der Substrate **2** und **3** ebenfalls unter Verwendung von $Cu(hfacac)_2$ ($hfacac$ = Hexafluoracetylacetonat), das sich bei C-H-Insertionen an elektronenreichen Aromaten (z. B. *N*-Methylpyrrol) bewährt hat.^[16] Tatsächlich erhielten wir gute Ergebnisse, insbesondere im Falle von **3**, das mit diesem Katalysator (5 Mol.-%) *rac*-**14** in einer Ausbeute von 66% lieferte.

Die Cyclisierungsprodukte **10**, *rac*-**12** und *rac*-**14** (spektroskopische Daten in Tabelle 2) erwiesen sich als überraschend oxidationsempfindlich, d. h., sie zersetzten sich bereits an der

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1–3**, **10**, **11**, *rac*-**12** und *rac*-**14**. IR (CCl₄); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); ¹³C-NMR (67.7 oder 100.64 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT).

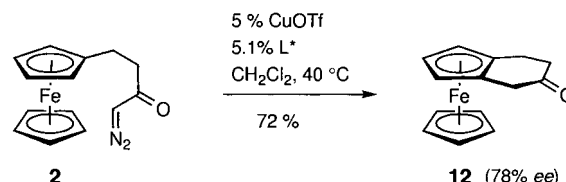
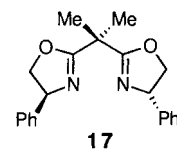
1 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3057, 3047, 2099, 1645, 1631, 1362, 1297, 1105, 1077, 822 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 3.34 (s, 2H), 4.12 (s, 5H), 4.14 (s, 4H), 5.14 (s, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 42.3 (CH ₂), 64.0 (CH), 68.3 (CH), 68.7 (CH), 69.1 (CH), 80.8, 193.1; HR-MS: ber. für C ₁₃ H ₁₂ FeN ₂ O: 268.0299, gef.: 268.0297
2 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3093, 2958, 2102, 1639, 1371, 1317, 1362 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 2.46–2.58 (m, 2H), 2.64–2.72 (pseudo-t, 2H), 4.06 (s, 4H), 4.12 (s, 5H), 5.22 (s, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 24.9 (CH ₂), 42.4 (CH ₂), 54.5 (CH), 67.3 (CH), 68.0 (CH), 68.5 (CH), 87.4, 194.2; HR-MS: ber. für C ₁₄ H ₁₄ FeN ₂ O: 282.0455, gef.: 282.0463
3 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3096, 2975, 1626, 1333, 819 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.56 (s, 6H), 4.15 (pseudo-t, 2H), 4.2 (s, 5H), 4.22 (m, 2H), 5.02 (s, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 25.6 (CH ₃), 45.5, 52.3 (CH), 66.6 (CH), 68.0 (CH), 68.6 (CH), 95.2, 199.2; HR-MS: ber. für C ₁₅ H ₁₆ FeN ₂ O: 296.0612, gef.: 296.0617
10 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3095, 2887, 1858, 1760, 1408, 1401, 1241, 1169, 1154, 1104, 832, 805 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 3.14 (dd, J = 21 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 3.32 (dd, J = 21 Hz, J = 1.5 Hz, 2H), 4.03 (s, 5H), 4.13 (t, J = 2 Hz, 1H), 4.27 (d, J = 2 Hz, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 41.0 (CH ₂), 62.7 (CH), 67.5 (CH), 69.8 (CH), 87.2, 215.3; HR-MS: ber. für C ₁₃ H ₁₂ FeO: 240.0238, gef.: 240.0249
11 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3089, 2920, 1746, 1695, 1666, 1194, 809 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 3.04 (s, 4H), 4.04 (s, 4H), 4.17 (s, 4H); ¹³ C-NMR: δ = 38.6 (CH ₂), 70.0 (CH), 70.4 (CH), 76.4, 216.7; HR-MS: ber. für C ₁₃ H ₁₂ FeO: 240.0238, gef.: 240.0248
<i>rac</i> - 12 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3090, 2931, 2851, 1709, 1410, 1338, 1296, 1105, 1000, 822 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 2.6–2.84 (m, 3H), 2.88–3.0 (m, 1H), 3.18 (d, J = 20 Hz, 1H), 3.38 (d, J = 20 Hz, 1H), 4.07 (m, 1H), 4.08 (s, 5H), 4.11 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 4.18 (m, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 22.5 (CH ₂), 39.5 (CH ₂), 40.1 (CH ₂), 65.3 (CH), 65.7 (CH), 66.6 (CH), 69.2 (CH), 81.1, 84.1, 209.8; HR-MS: ber. für C ₁₄ H ₁₄ FeO: 254.0394, gef.: 254.0397
<i>rac</i> - 14 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3094, 2965, 2928, 1745, 1106, 820 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.12 (s, 3H), 1.56 (s, 3H), 3.18 (d, J = 20 Hz, 1H), 3.26 (d, J = 20 Hz, 1H), 4.04 (s, 5H), 4.16 (t, J = 2 Hz, 1H), 4.22 (d, J = 2 Hz, 1H), 4.3 (d, J = 2 Hz, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 23.0 (CH ₃), 27.9 (CH ₃), 38.5 (CH ₂), 46.9, 59.9 (CH), 62.2 (CH), 67.0 (CH), 83.0, 100.3, 218.6; HR-MS: ber. für C ₁₅ H ₁₆ FeO: 268.0551, gef.: 268.0553
<i>rac</i> - 15 : IR: $\tilde{\nu}$ = 3102, 2966, 2931, 2863, 1751, 1699, 1480, 1455 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.23 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 4.27 (s, 5H), 4.70 (pseudo-d, J = 2.5 Hz, 1H), 5.03 (pseudo-t, 1H, J = 2.5 Hz), 5.15 (d, J = 2.5 Hz, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 23.1 (CH ₃), 30.1 (CH ₃), 42.7, 65.0 (CH), 67.8 (CH), 76.0 (CH), 76.1 (CH), 77.2, 79.8, 175.9, 204.8; HR-MS: ber. für C ₁₅ H ₁₄ FeO ₂ : 282.0343, gef.: 282.0347

Luft unter Entstehung polarer, intensiv gefärbter Nebenprodukte. So bildete sich beim Aufbewahren einer Lösung von *rac*-**14** und einer katalytischen Menge Cu(hfacac)₂ in Dichlormethan an der Luft das violette 1,2-Diketon *rac*-**15**. Ferner erhielt man nach aerober Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus der Umsetzung von **1** mit Cu(hfacac)₂ in Dichlormethan in 19% Ausbeute ein Produkt der Konstitution **16**^[17] als 1:1-Dia-



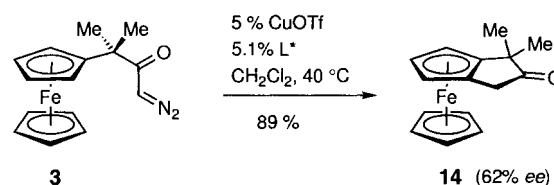
stereomerengemisch, das offensichtlich durch oxidative Dimerisierung von **10** entstanden war. Da die Cyclisierungen **2** → *rac*-**12** und **3** → *rac*-**14** prinzipiell auch enantioselektiv durchführbar sein sollten,^[18] lag es nahe, die Reaktionen unter Verwendung chiraler Katalysatoren^[19] zu untersuchen. Erste, unter Verwendung des bekannten mepy-Rhodium(II)-Komplexes^[20] durchgeführte Experimente verliefen enttäuschend.^[21] Hingegen

führten Cyclisierungsexperimente unter Verwendung des in situ aus Kupfer(I)-triflat und **17**^[22] gebildeten Katalysators (5 Mol-%) in siedendem Dichlormethan zum Erfolg: Im Falle des Substrates **2** erhielten wir das Cyclisierungsprodukt **12**^[23] in 72% Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuß von 78% ee (Schema 2). Auch die Cyclisierung von **3** lieferte unter diesen



Schema 2. Enantioselektive Cyclisierung von **2**. Tf = Trifluormethansulfonyl, L* = chiraler Ligand.

Bedingungen in guter Ausbeute (89%) das optisch aktive **14**^[24] mit einer Enantiomerenreinheit von 62% ee (Schema 3). Bemerkenswerterweise verliefen diese Reaktionen nicht nur mit signifikanten Enantioselektivitäten, sondern erbrachten auch deutlich höhere chemische Ausbeuten als die mit achiralen Katalysatoren durchgeführten Experimente. Weitere Untersuchungen müssen nun zeigen, ob sich durch Variation der Katalysatoren eine Steigerung der Enantioselektivität erreichen läßt.



Schema 3. Enantioselektive Cyclisierung von **3**.

Mit den hier beschriebenen Experimenten konnte erstmals gezeigt werden, daß sich Carbeninsertionen in Cp-H-Bindungen von Ferrocenen in präparativ nutzbarer Weise zur Herstellung interessanter neuer Verbindungen verwenden lassen. Damit wurde die Chemie des Ferrocens um eine grundlegende neue Variante bereichert und zudem eine einzigartige Möglichkeit zur katalytisch-enantioselektiven Synthese planar-chiraler Ferrocene erschlossen.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Cyclisierungsvorstufen **1–3** aus den entsprechenden Ferrocenylalkansäuren: Unter Argon wird zu einer Suspension der Ferrocenylalkansäure (4.1 mmol) in wasserfreiem Benzol (60 mL) unter Rühren zunächst Natriumhydrid (4.18 mmol) und nach 10 min Pyridin (2.61 mmol) zugegeben. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und frisch destilliertes Oxalylchlorid (26.5 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei 0 °C, 30 min bei Raumtemperatur und schließlich noch 1 h bei 55 °C gerührt. Nach Filtration der Reaktionsmischung über wenig Kieselgel werden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid vollständig im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird in 15 mL Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 35 mL einer ca. 0.6 M Lösung von Diazomethan in Diethylether versetzt. Nach 20 min Rühren bei 0 °C wird nicht umgesetztes Diazomethan entfernt und das Lösungsmittel vollständig im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie (Hexan/EtOAc) gereinigt.

Allgemeine Vorschrift für die in Tabelle 1 zusammengefaßten Cyclisierungsexperimente: Zu einer Lösung des jeweiligen Katalysators (i. a. 34 µmol \pm 5 Mol-%) in 10 mL wasserfreiem Lösungsmittel wird bei Raumtemp. unter Argon eine Lösung des Diazoketons (0.68 mmol) in 5 mL Lösungsmittel langsam in 30 min tropfenwei-

se zugegeben. Die Zersetzung der Diazoverbindung läßt sich an der Stickstoffentwicklung erkennen. Nach beendeter Zugabe wird bis zum vollständigen Umsatz gerührt (meist ca. 1 h). Die unter Argon rasch über Kieselgel filtrierte, dunkelbraune Reaktionslösung wird im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Die Produkte werden dann unter Argon flash- oder radialchromatographisch gereinigt. Enantioselektive Cyclisierungen: In einem Handschuhkasten wird $\text{Cu}^{\text{I}}\text{OTf}$ (17 μmol) eingewogen und in 3 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wird unter Argon der Ligand **17** (17.3 μmol) zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird die grüne Katalysatorlösung unter Argon zum Sieden erhitzt und eine Lösung des Substrates (**2** oder **3**; 0.34 mmol) in 10 mL Dichlormethan in 2 h zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 min unter Rückfluß erhitzt. Schließlich wird wie oben beschrieben aufgearbeitet und gereinigt. Die ee-Bestimmung erfolgt durch HPLC (Daicel, Chiralcel OJ).

Eingegangen am 28. Mai 1997 [Z 10490]

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Carbenkomplexe · C-H-Aktivierung · Chiralität · Sandwichkomplexe

- [1] T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [2] *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis – Organic Synthesis – Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] Siehe z. B.: a) H.-G. Schmalz, A. Schwarz, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6861; b) H.-G. Schmalz, E. Heßler, J. W. Bats, G. Dürner, *ibid.* **1994**, 35, 4543; c) H.-G. Schmalz, S. Siegel, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2383; d) H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *ibid.* **1996**, 108, 2277 bzw. **1996**, 35, 2146.
- [4] Eine Literaturrecherche bei Chemical Abstracts zu den Stichwörtern [Ferrocen # and (Carben # or Diazo #)] ergab, daß die bei der Funktionalisierung von Benzolderivaten sehr bewährte Carbenchemie[6] noch nicht auf Ferrocene übertragen worden ist. Für intramolekulare C-H-Insertionen in Allyl-C-H-Bindungen von Butadien-Fe(CO)₃-Komplexen siehe: T. A. Petrel, J. M. Stephan, K. F. McDaniel, M. C. McMills, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4188.
- [5] Die Bedeutung planar-chiraler Ferrocene liegt vor allem im Bereich der enantioselektiven Katalyse; siehe z. B.: a) T. Hayashi in Lit.[2], S. 105–142; b) Y. Butsugan, S. Araki, M. Watanabe in Lit.[2], S. 143–169; c) A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1475, zit. Lit.
- [6] Übersichten: a) T. Ye, M. A. McKevey, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1091; b) A. Padwa, D. J. Austin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1797; c) A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5385; d) J. Adams, D. M. Spero, *ibid.* **1991**, 47, 1765; e) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1183.
- [7] a) M. Hrytsak, N. Etkin, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5679; b) M. Hrytsak, T. Durst, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1150; c) S. D. Babu, M. Hrytsak, T. Durst, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1071; d) N. Etkin, S. D. Babu, J. C. Fooks, T. Durst, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1093.
- [8] a) K. L. Rinehart, Jr., R. J. Curby, Jr., P. E. Sokol, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3420; b) M. Carmack, M. A. Spielman in *Organic Reactions*, Vol. III (Hrsg.: R. Adams), Wiley, New York, **1946**, S. 83.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert (siehe Tabelle 2) und ergaben korrekte Elementaranalysen und/oder hochaufgelöste Massenspektren.
- [10] Diese Vorschrift basiert auf der Vorschrift von: C. Ray, B. Saha, U. R. Ghatak, *Synth. Commun.* **1991**, 21, 1223.
- [11] Verbindung **6** wurde durch Formylierung von Ferrocen mit *N*-Methylformanilid/POCl₃ hergestellt (74 %) gemäß: M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Daniele, R. W. Fish, V. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 316.
- [12] K. Schlögel, *Monatsh. Chem.* **1957**, 88, 601.
- [13] Für die Bildung von Ferrocen aus **1**, **2** oder **3** unter diesen Reaktionsbedingungen haben wir momentan keine Erklärung.
- [14] Für die Reaktion von Diazoverbindungen mit Benzolderivaten unter Bildung von Cycloheptatrienen (Buchner-Reaktion) siehe: Lit.[6a], S. 1120, zit. Lit.
- [15] Fluorierte Lösungsmittel wurden gelegentlich mit Erfolg für katalytische Metall-Carben-Transformationen eingesetzt: M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919.
- [16] B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3000.
- [17] Die Bildung dimerer Produkte der Konstitution **16** ging klar aus den MS- und NMR-Daten hervor: HR-MS: ber. für C₂₆H₂₂Fe₂O₂: 478.0319, gef.: 478.0315; MS (EI, 130 °C): 239 (100 %; stark stabilisiertes Radikalkation von **10**); ¹H-NMR: neben den Cp-H-Signalen bei $\delta = 3.9$ –4.25 waren zwei Paare gekoppelter Dubletts bei $\delta = 2.75/3.16$ und 3.05/3.28 ($J_{\text{gem}} = 21$ Hz) zu erkennen, die die Bildung von nur zwei Diastereomeren belegen. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum war ein doppelter Signalsatz erkennbar.
- [18] S. Drenkard, J. Ferris, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 1373.
- [19] a) M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. E. Raab, G. H. P. Roos, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4745; b) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, C. D. Poulter, D. H. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7281; c) H. Lim, G. A. Sulikowski, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2326; d) K. Burgess, H. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski,

- Angew. Chem.* **1996**, 108, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 220; e) N. Watanabe, T. Ogawa, Y. Ohtake, S. Ikegami, S. Hashimoto, *Synlett* **1996**, 85.
- [20] M. P. Doyle, W. R. Winchester, M. N. Protopopova, A. P. Kazala, L. J. Westrum, *Org. Synth.* **1995**, 73, 13, zit. Lit.
 - [21] Dieser Katalysator führte bei extrem langsamem Umsatz zu einer komplexen Mischung, in der das gewünschte Cyclisierungsprodukt bestenfalls in Spuren enthalten war.
 - [22] a) E. J. Corey, N. Imai, H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 728; zur Verwendung chiraler Bisoxazolin- und Semicorrin-Liganden: b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339; c) A. Pfaltz in *Advances in Catalytic Processes*, Vol. 1, (Hrsg.: M. P. Doyle), JAI, Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 61.
 - [23] $[\alpha]_D^{20} = -107.7$, $c = 0.115$ in CHCl₃. Die absolute Konfiguration des Cyclisierungsproduktes **12** oder *ent*-**12** wurde nicht bestimmt; der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC an einer Daicel-Chiralcel-OJ-Säule bestimmt.
 - [24] $[\alpha]_D^{20} = -68.8$, $c = 0.08$ in CHCl₃. Die absolute Konfiguration des Cyclisierungsproduktes **14** oder *ent*-**14** wurde nicht bestimmt; der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC an einer Daicel-Chiralcel-OJ-Säule bestimmt.

Ein mehrfach geladenes Anion mit einem Silyl-substituierten Acht-Zentren-zwölf-Elektronen- π -System: Synthese und Charakterisierung des Tetralithiumsalzes eines Octasilyl-substituierten Trimethylencyclopenten-Tetraanions**

Akira Sekiguchi,* Tsukasa Matsuo und Chizuko Kabuto

Mehrfach geladene Anionen mit ausgedehnten π -Elektronensystemen stoßen wegen ihrer einzigartigen Strukturen und elektronischen Eigenschaften zunehmend auf Interesse.^[1] Die Existenzfähigkeit eines Hexaanions im Festkörper wird aus der Bildung von K₆C₆₀ gefolgert, das mit Röntgenpulverdiffraktometrie^[2] und ¹³C-NMR-Spektroskopie^[3] charakterisiert wurde. Scott et al. stellten das Tetralithiumsalz des Corannulen-Tetraanions (C₂₀H₁₀) und dessen Derivate vor.^[4] Unlängst berichteten Bock et al.^[5] über die unseres Wissens einzige röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur eines Rubren-Tetraanions (Rubren = 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen, C₄₂H₂₈), das als Tetranatriumsalz kristallisiert wurde. Wir stellten nun ein Tetraanion mit einem neuartigen Silyl-substituierten Acht-Zentren-zwölf-Elektronen- π -System her, das als Tetralithiumsalz **2** isoliert wurde.

Als geeignete Vorstufe des Tetraanions wurde das Octasilyl-substituierte Trimethylencyclopenten **1** mit einem Acht-Elektronen- π -System in Form schwach gelber Kristalle durch Reaktion von Hexadecamethyl-3,5,8,10,13,15,18,20-octasilacycloicosa-1,6,11,16-tetrain mit [(Me-Cp)Mn(CO)₃] (Me-Cp = C₅H₄Me) photochemisch hergestellt. Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt.^[6]

Reduzierte man **1** mit Lithium in wasser- und sauerstoffreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, so erhielt man eine

[*] Prof. Dr. A. Sekiguchi, Dipl.-Chem. T. Matsuo
Department of Chemistry, University of Tsukuba
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/53-4314
E-mail: sekiguch@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Dr. C. Kabuto
Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo Foundation (960548), von der Tokuyama Science Foundation und vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 09239101) unterstützt.