Schema 2. L = $\text{P}i\text{Pr}_3$.

Bildung von **3a**, **c** (in situ) und **3b** reagiert **5** nicht mit CO. Bezüglich N-gebundener Liganden ist daher die Reaktivität der Rh-N₃-Gruppe in **2a–c** gegenüber Kohlenmonoxid bisher ohne Vorbild. Nach unseren Kenntnissen gibt es auch noch kein Beispiel für die Art der C-N-Verknüpfung, wie sie bei der Umwandlung von **2a** und **2c** zu **4a** bzw. **4c** erfolgt. Anders als die bei der Bildung von **4a** beobachtete Zwischenstufe ist der substituierte Alkynylkomplex **3b** völlig inert und reagiert weder thermisch noch photochemisch zu *trans*-[Rh{C(CN)=C(Ph)*i*Bu}(CO)(P*i*Pr₃)₂]. Bei der Umsetzung von **4a** und **4c** mit CF₃CO₂H wird die Rh-C-σ-Bindung gespalten, und es entstehen quantitativ die entsprechenden Acrylnitrile R₂C=CHCN (R = Ph, An).

Eingegangen am 29. Juli 1997 [Z10748]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Stichwörter: Allenylidenkomplexe • Azidokomplexe • C-N-Verknüpfungen • Insertionen • Rhodium

flexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0612$, $wR_2 = 0.1069$ (für alle 4105 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 10.98; Restelektronendichte $+0.753/-0.484 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – **4c**: Kristalle aus Diethylether (-20°C), C₃₆H₅₆NO₃P₂Rh (715.7); Kristallabmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.560(1)$, $b = 16.790(1)$, $c = 19.253(1) \text{ \AA}$, $\beta = 93.48(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3730.1(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.274 \text{ g cm}^{-3}$; $T = 293(2) \text{ K}$; $2\theta_{\text{max.}} = 46^\circ$; 4984 gemessene Reflexe; davon 4238 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0174$), 3431 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Zirkoniumfilter (Faktor 15.4); Lp- und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, min. Transmission 93.72 %); Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren; $R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0703$ (für 3431 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.0492$, $wR_2 = 0.0792$ (für alle 4238 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 10.53; Restelektronendichte $+0.343/-0.223 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100601“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, N. Mahr, *Organometallics* **1994**, 13, 2721–2727.
- [7] Z. G. Aliev, L. O. Atovmyan, O. V. Golubeva, V. V. Karpov, G. I. Kozub, *Zh. Strukt. Khim.* **1977**, 18, 336–340.
- [8] a) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 585–591; b) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, 1, 974–982.
- [9] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9864–9865.
- [10] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 143–160.

Drei-Komponenten-Kupplung von Alkylidioden, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen durch aufeinanderfolgende Bildung von radikalischen und anionischen Spezies mit CrCl₂**

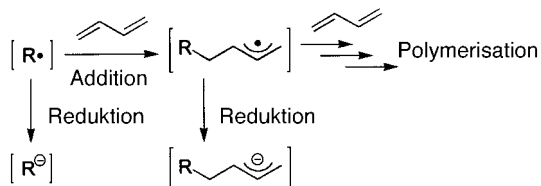
Kazuhiko Takai,* Naoto Matsukawa, Akira Takahashi und Takafumi Fujii

Obwohl konjugierte Diene gute Radikalfänger sind,^[1] wird diese Eigenschaft in der organischen Synthese nur begrenzt genutzt, da durch weitere Radikaladdition rasch Polymerisierung eintritt. Derartige Radikalkettenreaktionen haben ihre Ursache in der sehr ähnlichen Reaktivität der gebildeten Allylradikale und der Alkylradikale, von denen man ausging. Eine Methode, solche unerwünschten Nebenreaktionen zu unterdrücken, besteht in der Reduktion der entstandenen Allylradikale zu den entsprechenden Anionen (Schema 1). Allerdings beläßt es ein starkes Reduktionsmittel wie etwa Samarium(II) nicht bei der Bildung von Alkylradikalen aus

[*] Prof. Dr. K. Takai, N. Matsukawa, A. Takahashi, T. Fujii
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Okayama University
Tsushima, Okayama 700 (Japan)
Telefax: Int. + 86/251-8021
E-mail: ktakai@cc.okayama-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area Nr. 283) gefördert.

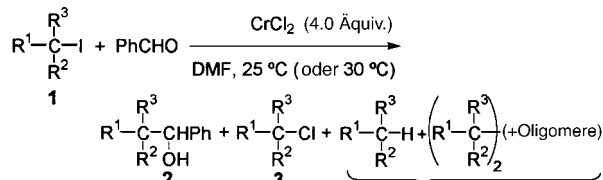
- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1992**, Kap. 17; J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 6; A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley, New York, **1986**, Kap. 6.3.
- [2] Übersichten: A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, 11, 87–145; F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 305–317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 299–311; T. C. Flood, *Top. Stereochem.* **1981**, 12, 37–117; J. J. Alexander in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 2 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, New York, **1985**, S. 339–400.
- [3] Übersichten: H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435–444; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45–55; *Chem. Commun.* **1997**, 903–910.
- [4] a) R. Wiedemann, P. Steinert, O. Gevert, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2495–2496; b) H. Werner, R. Wiedemann, M. Laubender, J. Wolf, B. Windmüller, *Chem. Commun.* **1996**, 1413–1414.
- [5] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **2b**: Kristalle aus Pentan (-20°C), C₃₁H₅₆N₃P₂Rh (635.7); Kristallabmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$; triklin, Raumgruppe $P-1$ (Nr. 2), $a = 9.0808(6)$, $b = 11.7579(6)$, $c = 16.886(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.035(8)$, $\beta = 90.944(8)$, $\gamma = 102.408(5)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1741.5(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.212 \text{ g cm}^{-3}$; $T = 293(2) \text{ K}$; $2\theta_{\text{max.}} = 46^\circ$; 4465 gemessene Reflexe; davon 4105 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0173$), 3247 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Zirkoniumfilter (Faktor 15.4); Lp- und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, min. Transmission 96.83 %); Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren; $R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0839$ (für 3247 Re-



Schema 1.

Alkylhalogeniden, sondern reduziert diese sofort zu den Alkylanionen weiter, so daß die Lebensdauer der Alkylradikale zu kurz für intermolekulare C-C-Bindungsknüpfungen ist.^[2, 3] Wir berichten hier, daß Chrom(II)-chlorid, ein mildes Reduktionsmittel, zwischen Alkyljodiden, Alkylradikalen und Allylradikalen diskriminieren kann, so daß 1) die Lebensdauer des Alkylradikals für eine Addition an ein 1,3-Dien hinreichend erhöht wird und 2) eine Radikalpolymerisation des 1,3-Diens durch eine rasche Einelektronenreduktion der Allylradikale unterdrückt werden kann. Die Aufeinanderfolge von Addition und Reduktion^[4, 5] führt zu einer Allylchromspezies,^[6, 7] die unter Bildung eines Drei-Komponenten-Kupplungsprodukts an einen Aldehyd addiert.

Chrom(II)-Salze sind milde Reduktionsmittel, mit denen reaktive Halogenide wie Allyl- und Benzylhalogenide zu den entsprechenden Organochromreagentien reduziert werden können.^[8–10] Schwieriger ist allerdings die Reduktion einfacher Alkylhalogenide in *aprotischen* Lösungsmitteln. So lieferte die Umsetzung einer Mischung aus 1-Ioddodecan (**1a**, $R^1 = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$) und Benzaldehyd mit CrCl_2 in

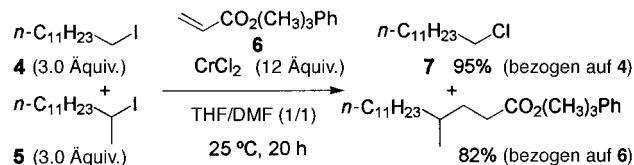


a, $R^1 = \text{Alkyl}$; $R^2, R^3 = \text{H}$, 16 h	7%	88%	<2%
b, $R^1, R^2 = \text{Alkyl}$; $R^3 = \text{H}$, 20 h	27%	29%	44%
c, $R^1, R^2, R^3 = \text{Alkyl}$, 5 h	9%	<1%	84%

DMF bei 30 °C in 16 h lediglich das Grignard-Addukt **2a** in lediglich 7% Ausbeute, während der größte Teil des Alkylhalogenids in Form von 1-Chlordodecan **3a** zurückerhalten wurde.^[4a] Dieser Befund legt nahe, daß im Falle der primären Alkyljodide die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution durch das Chloridion größer ist als die der Einelektronenreduktion durch das Chrom(II)-Ion. Sekundäre und tertiäre Alkyljodide können dagegen unter den gleichen Bedingungen glatt unter Bildung von Radikalen oder anionischen Spezies reduziert werden.

Setzte man ein Gemisch aus dem sekundären Alkyljodid **1b** ($R^1 = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$) und Benzaldehyd bei 25 °C in DMF 20 h mit CrCl_2 um, so erhielt man das Grignard-Addukt **2b** in 27 und das Alkylchlorids **3b** in 29% Ausbeute. Folgeprodukte des Alkylradikals – das Dimer und das entsprechende Alkan – wurden in zusammen 44% Ausbeute

erhalten. Mit dem tertiären Alkyljodid **1c** ($R^1 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$) entstand das Grignard-Addukt **2c** in 9% Ausbeute, während der größte Teil des Iodids zu den entsprechenden Alkylradikalderivaten umgesetzt wurde. Das Alkylchlorid **3c** wurde dagegen nicht gebildet. Die intermediären Alkylradikale, die aus dem sekundären Iodid **5**



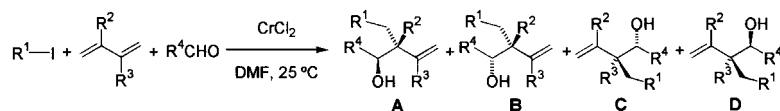
erhalten wurden, konnten intermolekular mit dem α,β -unge-sättigten Ester **6** abgefangen werden (82% Ausbeute);^[1, 5, 10b] das primäre Iodid **4** wurde zu 95% als Chlorid **7** zurück-erhalten.

Die sekundären und die tertiären Alkylradikale haben also eine für intermolekulare Additionen an 1,3-Diene ausreichende Lebensdauer. Außerdem trat keine Radikalpolyme-risation der 1,3-Diene ein, da die Allylradikale glatt und rasch genug durch Einelektronenreduktion zu reaktiven Allyl-chromspezies^[6, 7] umgesetzt wurden. So erhielt man aus Isopropyljodid, Isopren und Benzaldehyd mit CrCl_2 in DMF bei 25 °C in 8 h zwei regioisomere Homoallylalkohole in 53 bzw. 13% Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 5). Das Hauptregioisomer bestand nur aus dem Stereoisomer, in dem die Isobutyl- und die Hydroxygruppe *anti*-ständig zueinander sind. Die Kon-figuration wurde durch Vergleich mit einer über die Knochel-Methode^[7] erhaltenen Probe bestimmt. Mit *tert*-Butyljodid lief die Drei-Komponenten-Addition wegen der guten Redu-zierbarkeit des Iodids in nur 10 min ab (Nr. 1–4). Auch ein Katalysatorsystem mit Chrom(II), Mangan und Me_3SiCl konnte für die Drei-Komponenten-Reaktion verwendet werden, allerdings bei leicht verminderter Stereo- und Regio-selektivität (Nr. 7).^[11]

Ein möglicher Mechanismus, der die Regiochemie und die Konfiguration des Hauptisomers erklärt, ist in Schema 2 wiedergegeben. Hier addiert ein Isopropylradikal bevorzugt am methylständigen Olefinterminus, so daß das stabilste Allylradikal, **8**, gebildet wird. Dessen Reduktion liefert das sterisch günstigere erweiterte Allylchromreagens **9**. Es ist be-kannt, daß zwischen den drei Allylchromspezies **9**, **10** und **11** wegen der sterischen Auswirkungen der γ,γ -Disubstitution kei-ne rasche Gleichgewichtseinstellung erfolgt.^[7] Das Allylchrom-reagens **9** addiert an Benzaldehyd über den sterisch weniger anspruchsvollen sechsgliedrigen Übergangszustand **12** unter Bildung des Homoallylalkohols **13**.^[6, 7] Dieser Mechanismus erklärt auch zwanglos die geringeren Diastereoselektivitäten der Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Nr. 3, 4, 9–11) verglichen mit denen von Isopren. Vermindert man diesen sterischen Unterschied durch Austausch des Wasserstoff-atoms in β -Position gegen eine Methylgruppe, sinkt die Selektivität der Allylchromreagentien vom Typ **9**.

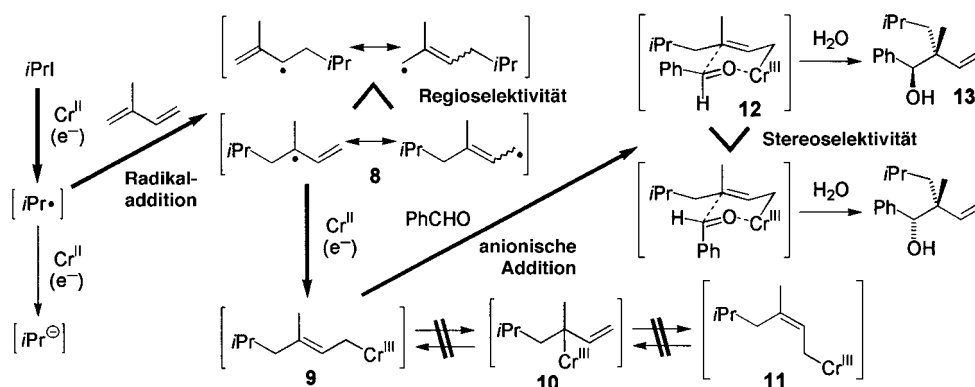
Ein Beispiel für diese Drei-Komponenten-Addition an eine cyclische Verbindung ist in Schema 3 gezeigt. Weil die Konfiguration eines Allylchromreagens die Konfiguration

Tabelle 1. Drei-Komponenten-Kupplung von Alkyljodiden, 1,3-Dienen und Aldehyden.^[a]

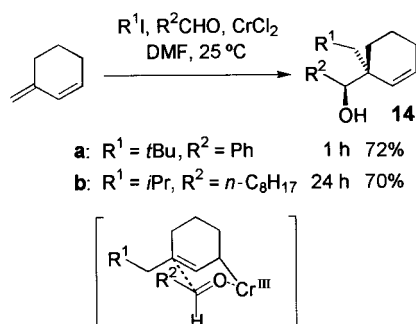


Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] A + B + C + D	Regioselektivität (A + B):(C + D)	d.r. A:B	d.r. C:D
1	<i>t</i> Bu	Me	H	Ph	0.1	71	78:22	> 98:2	> 98:2
2	<i>t</i> Bu	Me	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	0.1	96	78:22	> 98:2	96:4
3	<i>t</i> Bu	Me	Me	Ph	0.1	93	–	90:10	–
4	<i>t</i> Bu	Me	Me	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	0.1	98	–	90:10	–
5	<i>i</i> Pr	Me	H	Ph	8	66	80:20	> 98:2	69:31
6	<i>i</i> Pr	Me	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	8	91	77:23	> 98:2	67:33
7	<i>i</i> Pr	Me	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	20	92 [b]	68:32	79:21	68:32
8	<i>i</i> Pr	Me	H	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	8	98	78:22	> 98:2	62:38
9	<i>i</i> Pr	Me	Me	Ph	8	71	–	81:19	–
10	<i>i</i> Pr	Me	Me	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	8	88	–	80:20	–
11	<i>i</i> Pr	Me	Me	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	8	91	–	82:18	–

[a] Die Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab durchgeführt. Die Isomenenverhältnisse wurden nach Isolierung, gaschromatographisch und/oder NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] 0.2 mol Chrom(II)-chlorid, 2.6 mol Mangan und 3.7 mol Me₃SiCl wurden pro mol Nonanal eingesetzt. Die Reaktion wurde in THF/DMF (1/1) durchgeführt.



Schema 2. Mechanismus der Drei-Komponenten-Kupplung von Alkyljodiden, 1,3-Dienen und Aldehyden.



Schema 3.

eines Addukts mit einem Aldehyd festlegt, wird durch die Fixierung der Doppelbindung im cyclischen System selektiv nur eines der Stereoisomere, **14**, gebildet.

Experimentelles

Drei-Komponenten-Kupplung von Isopropyljodid, Isopren und Nonanal (Tabelle 1, Nr. 6): Zu einer Suspension von CrCl₂ (0.74 g, 6.0 mmol)^[12] in wasserfreiem, entgastem DMF (12 mL) wurde bei 25 °C eine Lösung von Nonanal (0.14 g, 1.0 mmol), Isopren (0.2 g, 3.0 mmol) und Isopropyljodid (0.51 g, 3.0 mmol) in DMF (3 mL) gegeben. Nach 8 h Rühren bei 25 °C

wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und die Mischung mit Diethylether extrahiert (3 × 10 mL). Die organischen Extrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die chromatographische Reinigung an Kieselgel (Hexan/Diethylether, 400/1) lieferte (3*R**,4*R**)-3-Isobutyl-3-methyl-1-dodecen-4-ol in 70 % Ausbeute (0.18 g) sowie 3-Isobutyl-2-methyl-1-dodecen-4-ol in 21 % Ausbeute (53 mg, *anti:syn* = 67:33).

14a: Zu einer Suspension von CrCl₂ (0.49 g, 4.0 mmol) in wasserfreiem, entgastem DMF (7 mL) wurde bei 25 °C eine Lösung von Benzaldehyd (0.11 g, 1.0 mmol), 3-Methylencyclohexen (0.19 g, 2.0 mmol) und *tert*-Butyljodid (0.37 g, 2.0 mmol) in DMF (3 mL) gegeben. Nach 1 h Rühren bei 25 °C wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert (3 × 10 mL). Die organischen Phasen wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Die chromatographische Reinigung an Kieselgel (Hexan/Diethylether, 50/1) lieferte (1*R**,1'*R**)-(1-Neopentyl-2-cyclohexenyl)(phenyl)methanol in 72 % Ausbeute (0.19 g).

Eingegangen am 7. Juli 1997 [Z10646]

Stichwörter: Chrom • Radikalreaktionen • Synthesemethoden

- [1] a) A. L. J. Beckwith, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3073–3100; b) G. Stork in *Current Trends in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Nozaki), Pergamon, Oxford, **1983**, S. 359–370; c) Y. Ueno, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1984**, 42, 1121–1131; d) B. Giese, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 555–567; *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 553–565; B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; e) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, 489–513; in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–777; f) J. M. Tedder, J. C. Walton, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 701–707.
- [2] G. A. Molander, C. Kenny, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1439–1445; G. A. Molander, J. A. McKie, *ibid.* **1995**, *60*, 872–882; D. P. Curran, M. J. Tottleben, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6050–6058; D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Tottleben, *Synlett* **1992**, 943–961; G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307–338; T. Skrydstrup, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 355–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 345–347.
- [3] Kupplung von Ketonen mit einem 1,3-Dien in Gegenwart von SmI_2 unter protischen Bedingungen: O. Ujikawa, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2837–2840.
- [4] Intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung von Radikalen mit anschließender Einelektronenreduktion und anionischer Addition: a) Cr^{III} /Vitamin B_{12} oder Cr^{III} : K. Takai, K. Nitta, O. Fujimura, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4732–4734; T. Lübbers, H. J. Schäfer, *Synlett* **1992**, 743–744; b) $\text{Et}_2\text{Zn}/[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ oder $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ($\text{dppf} = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen; $\text{Hacac} = \text{Acetylaceton}$): H. Stadtmüller, R. Lentz, C. E. Tucker, T. Stüdemann, W. Dörner, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7027–7028; H. Stadtmüller, C. E. Tucker, A. Vaupel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7911–7914; A. Vaupel, P. Knochel, *ibid.* **1994**, *35*, 8349–8352; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5743–5753; c) Zn : B. S. Bronk, S. J. Lippard, R. L. Danheiser, *Organometallics* **1993**, *12*, 3340–3349.
- [5] K. Takai, T. Ueda, N. Ikeda, T. Moriwake, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7990–7991.
- [6] a) Y. Okude, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3829–3830; b) C. T. Buse, C. H. Heathcock, *ibid.* **1978**, 1685–1688; c) T. Hiyama, K. Kimura, H. Nozaki, *ibid.* **1981**, *22*, 1037–1040.
- [7] C. Jubert, S. Nowotny, D. Kornemann, I. Antes, C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6384–6386; S. Nowotny, C. E. Tucker, C. Jubert, P. Knochel, *ibid.* **1995**, *60*, 2762–2772.
- [8] Übersichten über Organochromreagentien: a) K. Takai, K. Utimoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1988**, *46*, 66–77; b) N. A. Saccomano in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 173–209; c) P. Cintas, *Synthesis* **1992**, 248–257.
- [9] Zur Reduktion von Alkylhalogeniden mit Chrom(II) in protischen Lösungsmitteln siehe: a) F. A. L. Anet, E. Isabelle, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 589–590; b) J. K. Kochi, D. D. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5264–5271; c) J. K. Kochi, J. W. Powers, *ibid.* **1970**, *92*, 137–146; d) J. K. Crandall, W. J. Michaely, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4244–4248.
- [10] Die Reduktionkraft von Chrom(II) wird durch Ethylenediamine verstärkt: a) J. K. Kochi, P. E. Mocadlo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4094–4096; b) H. I. Tashtoush, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 287–289.
- [11] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2533–2534, 12349–12357.
- [12] Chrom(II)-chlorid (>95 % Reinheit) wurde bei Aldrich Chemical Co. erworben.

Isolierung und Charakterisierung der Bis(anthracen)metallkomplexe $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-dmpe})]$ und $[\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^{-*}$

John K. Seaburg, Paul J. Fischer, Victor G. Young, Jr. und John E. Ellis*

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Reagentien, die als lagerfähige Quellen für „nackte“ Metallatome oder hochungesättigte metallorganische Gruppen dienen, bieten wegen ihrer leichten Umsetzbarkeit mit vielen kleinen Molekülen und ihrer stark reduzierenden Eigenschaften reizvolle Synthesemöglichkeiten.^[1] Besondere Bedeutung haben dabei die Metall(0)-Komplexe von kondensierten Arenen, die angesichts der bemerkenswerten Labilität der Arenliganden als potentielle Vorstufen für die Untersuchung von Übergangsmetallen in der Oxidationsstufe Null interessant sind.^[2] Unter diesen Komplexen sind die Bis(naphthalin)metall(0)-Verbindungen hervorzuheben,^[3] für die kürzlich erstmals konventionelle Synthesen beschrieben wurden.^[4] Basolo wies darauf hin, daß Bis(anthracen)metall(0)-Komplexe sogar noch labiler sein könnten als die entsprechenden Naphthalinverbindungen.^[5] Der einzige bisher bekannte Komplex dieses Typs, Bis(anthracen)chrom(0), wurde durch Cokondensation von Chromatomen und Anthracendampf in einem Metallatomreaktor zusammen mit nicht abtrennbarem Anthracen erhalten.^[6] Ligandenaustauschreaktionen dieser Verbindung wurden unseres Wissens noch nicht beschrieben.

Da über die potentiell interessanten Bis(anthracen)metallkomplexe nur wenig bekannt war, wurde versucht, sie durch konventionelle Umsetzung von Hauptgruppenmetallanthracenen mit Übergangsmetallhalogeniden zu erhalten, doch lieferte diese Methode bisher nur Mono(anthracen)metallkomplexe.^[7] Wir beschreiben nun die Synthesen und die Molekülstrukturen der ersten gut untersuchten Metallkomplexe, die zwei Anthracenliganden enthalten: $[\text{Ti}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2(\text{dmpe})]$ **1** ($\text{dmpe} = 1,2$ -Bis(dimethylphosphino)ethan) und $[\text{Ti}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]^{-}$ **2** (Gegenion $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$). Diese Verbindungen sind außerdem die ersten strukturell charakterisierten Anthracenkomplexe eines Metalls der 4. Nebengruppe.^[8]

Die Reduktion von $[\text{TiCl}_4(\text{dmpe})]$ und $[\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ mit vier Äquivalenten Na- oder K-Anthracen in THF bei –55 bis –65 °C lieferte eine tief rotbraune bzw. grünschwärze Lösung, aus der **1** (54 %) bzw. $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]\text{-2}$ (28 %) als diamagnetische, dunkelvioletten bzw. schwarze Mikrokristalle

[*] Prof. J. E. Ellis, J. K. Seaburg, P. J. Fischer, Dr. V. G. Young, Jr. Department of Chemistry, University of Minnesota Minneapolis, MN 55455 (USA) Telefax: Int. + 612/626-7541 E-mail: ellis@chem.umn.edu

[**] Highly Reduced Organometallics, 44. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. Wir danken Mikhail V. Barybin für Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten, einem Gutachter für hilfreiche Anmerkungen zu den NMR-Spektren und Christine Lundby für sachkundige Unterstützung bei der Anfertigung des Manuskripts. – 43. Mitteilung: Lit.^[4]