

für 2 h führt zu einer blaugrünen Lösung. Diese wurde eingegangen und durch eine Sephadex-LH-20 Säule filtriert. Nach langsamer Diffusion von Et₂O-Dampf in die resultierende Lösung entstanden grüne Kristalle der Verbindung [Ni(L)(MeOH)₂]·2MeOH. Die Molekülstruktur dieses Komplexes wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesichert.^[11b] b) Die Synthese von [Mn(L)] erfolgte analog.

- [11] a) Für **1–3** wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Alle vollbesetzten Nichtwasserstoffatome wurden unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter, fehlgeordnete Atome wurden auf partiell besetzten Positionen isotrop verfeinert. Wasserstoffpositionen nach Reitermodell. **1**: C₅₄H₇₂N₁₂O₃₆Cl₃Ni₆La, $M_r = 2062.76$, trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}$, $a = 12.4549(11)$, $c = 12.736(2)$ Å, $V = 1711$ Å³, $T = 150(2)$ K, $\rho_{ber.} = 2.002$ g cm⁻³, $Z = 1$. Die Datensammlung erfolgte bei 200(2) K auf einem Stoe-Imaging-Plate-Diffraktometer. 2031 Reflexe ($2\theta_{max} = 50^\circ$, $-14 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 15$), davon 1988 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.140$), 1670 mit $F \geq 4\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten und Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert.^[13] $R_1 = 0.0748$ ($F \geq 4\sigma(F)$), $wR_2 = 0.226$ (alle Reflexe), 179 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.02$. Max./min. Restelektronendichte: 3.04/−1.53 e Å⁻³ (beide in der Nähe des La-Atoms). **2**: C_{92.5}H_{150.3}N₁₈O_{61.65}Cl₄Na₄Ni₉, $M_r = 3663.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.735(4)$, $b = 27.149(5)$, $c = 28.938(6)$ Å, $\beta = 100.22(3)^\circ$, $V = 13711(5)$ Å³, $T = 200(2)$ K, $\rho_{ber.} = 1.581$ g cm⁻³, $Z = 4$. Die Datensammlung erfolgte wie bei **1**. 78620 Reflexe ($2\theta_{max} = 52.26^\circ$, $-21 \leq h \leq 21$, $-33 \leq k \leq 31$, $-35 \leq l \leq 35$), davon 25.638 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.109$), 20268 mit $F \geq 4\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Schwermetall- und Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert.^[13] $R_1 = 0.0549$ ($F \geq 4\sigma(F)$), $wR_2 = 0.1634$ (alle Reflexe), 1752 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.08$. Max./min. Restelektronendichte: 0.84/−0.95 e Å⁻³. **3**: C₅₈H₉₃N₁₂O_{38.5}Cl₂Mn₆, $M_r = 2029.92$, kubisch, Raumgruppe $Pa\bar{3}$, $a = 25.523(3)$ Å, $V = 16625.9$ Å³, $T = 150(2)$ K, $\rho_{ber.} = 1.622$ g cm⁻³, $Z = 8$. Die Datensammlung erfolgte wie bei **1**. 8599 Reflexe ($2\theta_{max} = 50^\circ$, $0 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 30$), davon 4467 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.138$), 2195 mit $F \geq 4\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten und Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert.^[13] $R_1 = 0.1053$ ($F \geq 4\sigma(F)$), $wR_2 = 0.249$ (alle Reflexe), 358 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.02$. Max./min. Restelektronendichte: 0.87/−0.88 e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-104534 (**1**), -104535 (**2**) und -104536 (**3**) 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] Y. Yukawa, S. Igarashi, A. Yamano, S. Sato, *Chem. Commun.* **1997**, 711.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

Chelatbisphosphite mit Calix[4]arenrückgrat: neue Liganden für die rhodiumkatalysierte Niederdruckhydroformylierung mit steuerbarer Regioselektivität

Rocco Paciello,* Lorenz Siggel und Michael Röper*

Professor Dr. Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die rhodiumkatalysierte Niederdruckhydroformylierung von Olefinen ist aus Sicht des Produktionsvolumens eine der bedeutendsten technischen Anwendungen der homogenen Katalyse.^[1] Rhodiumkomplexe mit Liganden wie Triphenylphosphan führen zu Aldehyden in sehr hohen Ausbeuten und speziell zu linearen Isomeren. Darüber hinaus ermöglichen sie auch die Durchführung der Synthese unter Niederdruckbedingungen, was verfahrenstechnisch besonders vorteilhaft ist.^[2] Insbesondere in Industrielaboratorien wird nach Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften gesucht. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei Chelatliganden wie Bisphosphane^[3] und sterisch gehinderte Bisphosphite,^[4] die in vorhersagbarer und kontrollierbarer Weise aktive Rhodiumkomplexe mit definierten Strukturen geben.

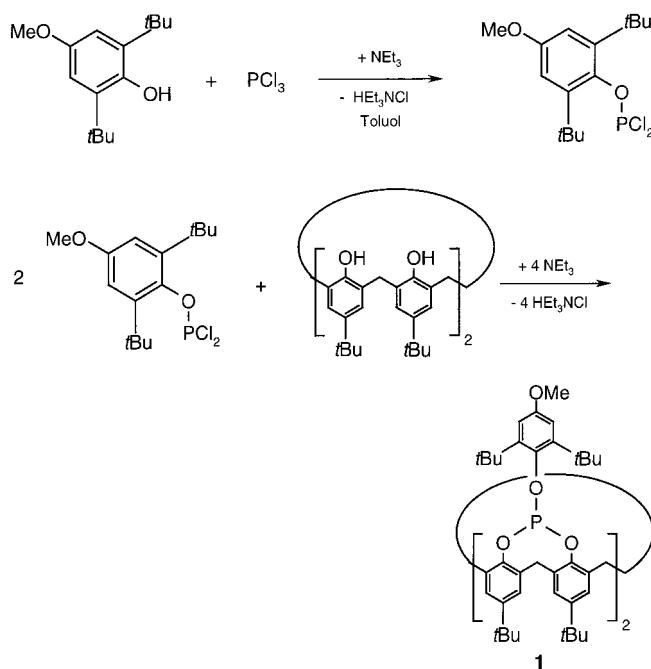
Für die Synthese neuer Chelatbisphosphite suchten wir nach präparativ leicht zugänglichen Polyolen mit konformativ definierten Rückgraten. Dabei stießen wir auf Calix[4]arene, die in einer Eintopfreaktion und in akzeptablen Ausbeuten aus industriell gut verfügbaren Vorstufen wie *p*-*tert*-Butylphenol und Formaldehyd zugänglich sind.^[5] Calix[4]arene sind Macrocycle und weisen eine konische Molekülform mit vier, symmetrisch angeordneten OH-Funktionen am engeren Rand des Konus auf.^[6] Phosphorhaltige Liganden auf der Basis von Calix[4]arenen, vor allem solche mit Phosphangruppen, wurden bereits beschrieben.^[7] Kürzlich wurde über Chelatphosphane berichtet, bei denen die Phosphoratome am weiteren Rand des Konus angeordnet sind. Diese Liganden erzwingen eine *trans*-Konfiguration in quadratisch planaren und oktaedrischen Komplexen von Pd²⁺, Pt²⁺ und Ru²⁺.^[8]

Durch Umsetzung von *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren mit zwei Äquivalenten P(OAr)Cl₂ (Ar = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl) in Gegenwart der Base Triethylamin erhielten wir mit **1** (Schema 1) die erste Verbindung einer neuen Klasse von Chelatphosphiten, bei denen jeweils zwei Phosphoratome an zwei benachbarte Sauerstoffatome des Calix[4]arens gebunden sind.^[9] Das Resultat ist eine molekulare Pinzette be-

[*] Dr. R. Paciello
Produktion Weichmacher und Lösemittel der BASF AG
CIH/AA – T511
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-97274
E-mail: rocco.paciello@basf-ag.de

Prof. Dr. M. Röper
Ammoniaklaboratorium der BASF AG
ZAG/O – M 313
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-56116
E-mail: michael.roeper@basf-ag.de

Dr. L. Siggel
Abteilung Informatik und Kommunikationstechnik
BASF AG, ZOI/ZC – C13, Ludwigshafen

Schema 1. Synthese des Calixarenbisphosphits **1**.

stehend aus dem rigiden Calix[4]arenrückgrat und den beiden Phosphoratomen als Bindungsstelle, die zusätzlich durch die sterisch anspruchsvollen Aryloxyreste abgeschirmt sind. Die Struktur eines aus **1** gebildeten Rhodiumkomplexes zeigt die durch Molecular-Modeling-Rechnungen erhaltene Abbildung 1 deutlich (siehe unten).^[10]

Die Hydroformylierung von 1-Octen mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]/\mathbf{1}$ ($\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$) bei 20 bar CO/H_2 verlief relativ langsam (Tabelle 1). Nach acht Stunden betrug der Umsatz

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Octen mit Rh/Calix[4]arenbisphosphit.^[a]

Ligand	Umsatz von 1-Octen [%]	Selektivität [%]	Nonanal-Regioselektivität ^[10] [%]
	1-Octen [%]	Nonanale <i>n</i> -Octene Octan	
1	63 (8 h)	61 12 27	99.5
2	65 (4 h)	75 13 12	96.4
3	53 (4 h)	71 16 13	92.4
4	90 (4 h)	12 82 6	70.0

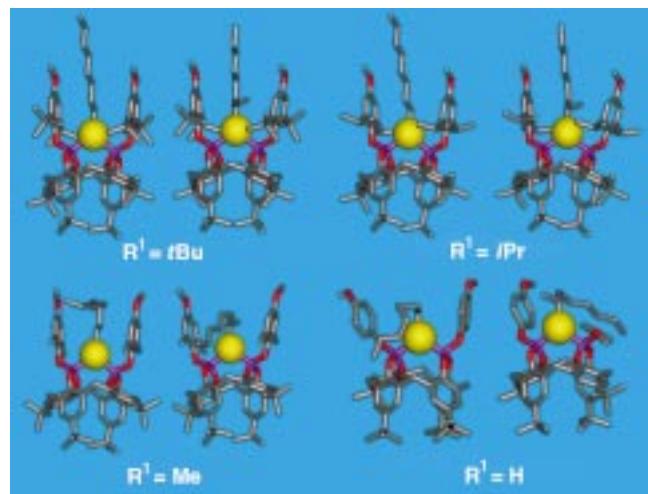
[a] Bedingungen: Rhodium als $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$, Molverhältnis Olefin: Rh = 4000:1; L:Rh = 5:1; Ligand **1**: 20 bar, 100 °C; Ligand **2**–**4**: 5 bar, 80 °C.

63 % und die Aldehydselektivität 61 %. Überraschend hoch war allerdings die Regioselektivität zugunsten von *n*-Nonanal mit 99.5 %;^[10] die GC-Analyse wies nur auf Spuren an 2-Methyloctanal hin, die gerade noch quantitativ erfaßt werden konnten. Dies entspricht einem Verhältnis zwischen linearen und verzweigten Aldehyden von 200:1; eine derartig hohe Regioselektivität wurde unseres Wissens bislang nicht beobachtet.

Die ungewöhnlichen Eigenschaften des Katalysators werden durch Analyse der durch Molecular-Modeling-Rechnungen erhaltenen Struktur verständlich (siehe Abbildung 1).^[11] Das Rhodiumatom ist auf der Vorderseite durch die beiden sterisch sehr anspruchsvollen 2,6-Di-*tert*-butylphenoxyreste

so abgeschirmt, daß auch kleine Moleküle wie 1-Octen an der Koordination gehindert werden. Hieraus resultiert die relativ niedrige Reaktionsgeschwindigkeit. Durch den sterischen Druck bildet sich allerdings nahezu ausschließlich die 1-Octylrhodiumzwischenstufe, die zu *n*-Nonanal führt, während die sterisch anspruchsvollere 2-Octylrhodiumzwischenstufe entweder nicht entsteht oder nicht zu 2-Methyloctanal abreagiert.

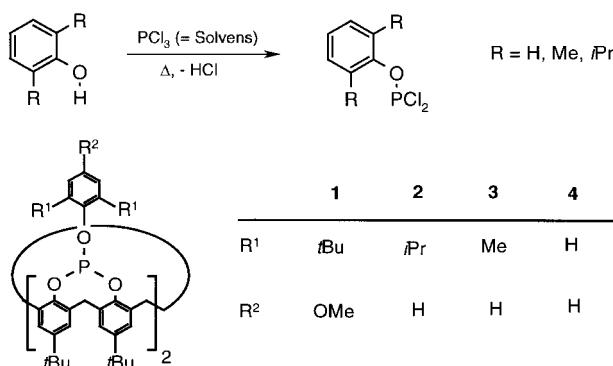
Durch Verminderung des sterischen Drucks in der Ligandstruktur sollte sich ohne wesentlichen Verlust an Regioselektivität die katalytische Aktivität deutlich erhöhen. Bei Ersatz der beiden *tert*-Butylsubstituenten des Aryloxyrestes in **1** durch Isopropyl (Ligand **2**), Methyl (Ligand **3**) und Wasserstoff (Ligand **4**) öffnet sich, wie Molecular-Modeling-Rechnungen ergaben, die Struktur zunächst graduell (Abbildung 1). Eine drastische und unerwartete Strukturänderung trat beim Übergang zu **4** auf: Der Phenoxyrest knickt seitlich ab und ermöglicht so einen freien Zutritt zum aktiven Zentrum.

Abbildung 1. Molecular-Modeling-Strukturen der Rhodiumalkylkomplexe mit **1**–**4**; es sind jeweils die energieärmeren Stukturen des 1-Octyl- (links) und des 2-Octyladdukts (rechts) dargestellt.

Nach diesen Ergebnissen sollten Rhodiumkomplexe mit **2** und **3** bei noch sehr guter Regioselektivität zugunsten von *n*-Nonanal wesentlich aktiver sein als die mit der Leitstruktur **1**. Für **4** war die höchste Aktivität, jedoch eine sehr niedrige Regioselektivität zu erwarten.

Für die Synthese von **2**–**4** wurde die Herstellung der Vorstufe $\text{P}(\text{OAr})\text{Cl}_2$ geändert, um einheitliche Produkte zu erhalten.^[12] Umsetzung der Phenole in PCl_3 als Lösungsmittel, Entfernen gebildeter HCl im Argonstrom und Entfernen von überschüssigen PCl_3 durch Destillation ergaben ein Produkt (Schema 2), das ohne weitere Isolierung mit *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren zu den gewünschten Liganden **2**–**4** umgesetzt wurde.

Die Hydroformylierungsergebnisse mit **2**–**4** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wegen der wesentlich höheren Aktivität konnten wir gegenüber der Umsetzung mit **1** milder Bedingungen anwenden (5 bar CO/H_2 , 80 °C) und die Reaktionszeit halbieren. Die Liganden **2** und **3** lieferten dennoch verbesserte Aldehydselektivitäten, wobei die Re-

Schema 2. Synthese von $P(OAr)Cl_2$ und der Calixarenebisphosphite **1–4**.

gioselektivität mit 96.4 % (**2**) und 92.4 % (**3**) noch erfreulich hoch ist.

Der berechnete Strukturwechsel beim Übergang zum Liganden **4** manifestiert sich im Katalyseexperiment durch eine hohe Aktivität für die Olefinisomerisierung, durch eine schlechte Aldehydselektivität und durch eine mit 70 % sehr niedrige Regioselektivität. Während sich beim Übergang von **1** zu **2** und **3** nur graduelle Unterschiede wie ein leichter Abfall der Regioselektivität und eine deutliche Verbesserung der Aktivität ergeben, erhält man mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Liganden **4** einen qualitativ unterschiedlichen Katalysator.

Chelatbisphosphite mit einem *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren-Rückgrat führen in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in erstaunlich hohen Regioselektivitäten zu *n*-Nonanal.^[13] Durch Strukturvariation unter Nutzung von Molecular-Modeling-Rechnungen konnten Aktivität und Regioselektivität gezielt beeinflusst werden. Der Vorstellung eines rationalen Katalysatordesigns sind wir damit deutlich näher gekommen. Um zukünftig neben den hier mit Molecular-Modeling-Rechnungen untersuchten sterischen Faktoren^[14] auch elektronische Eigenschaften der Liganden im aktiven Komplex voraussagen zu können, entwickeln wir Ab-initio-Verfahren für den Katalysatorkern aus dem Rhodium- und den nächsten Nachbaratomen in Kombination mit einer simultanen molekularmechanischen Behandlung der Ligand-peripherie („Embedding“-Methode).

Experimentelles

Synthesen: Alle Reaktionen wurden mit wasserfreien Reagentien/Lösungsmitteln in ausgeheizten Glasgeräten unter Argon durchgeführt. Substituierte Phenole und *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren wurden von Aldrich bezogen. Sie wurden durch Azeotropdestillation mit Toluol getrocknet.

1: 1. Stufe: 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisol (23.6 g, 0.1 mol) wird in 500 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird abgekühlt und nach Zugabe von Triethylamin (68.2 mL, 0.5 mol) in einen Tropftrichter überführt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 1 L Toluol und PCl_3 (8.8 mL, 0.1 mol) getropft. Die Mischung wird langsam auf RT gebracht und 1 h bei RT und 10 h bei 100°C gerührt. 2. Stufe: Pulverförmiges *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (32.4 g, 0.05 mol) wird in die Lösung der 1. Stufe gegeben und das Gemisch auf -40°C abgekühlt. Eine Lösung von Triethylamin (136.5 mL, 1 mol) in 500 mL Toluol wird innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung wird langsam auf RT gebracht und 1 h bei RT sowie 10 h bei 100°C gerührt. Der NEt_3HCl -Niederschlag wird über eine Glasfritte abgetrennt und dreimal mit 250 mL Toluol gewaschen. Filtrat und Waschlösungen werden bei 60°C und 80 mbar eingeengt. Der hellbraune, zähe Rückstand wird dreimal mit

100 mL Pentan gewaschen, getrocknet und anschließend mit 400 mL Acetonitril unter Rückfluß extrahiert. Nachdem sich ein Teil gelöst hat, wird das übrig gebliebene Pulver abfiltriert, dreimal mit 200 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei entstanden 5 g weißes Pulver (Ausbeute 22.5 %). Elementaranalyse (%): gef.: C 75.5, H 8.3, O 10.9, P 5.3; ber.: C 76.2, H 8.9, O 9.9, P 5.1; ^{31}P -NMR: $\delta = 121$ (ein Signal); MS (EI, Direkteinlaß): $m/z: 1176 [M^+]$.

2: 1. Stufe: 2,6-Di-*tert*-butylphenol (7.13 g, 0.04 mol) wird vorgelegt und PCl_3 (21.0 mL, 0.24 mol) bei RT langsam zugetropft. Die Lösung wird anschließend 5 h unter Rückfluß gerührt und überschüssiges PCl_3 abdestilliert. Umsatz ca. 94 % (GC). 2. Stufe: *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (13.0 g, 0.02 mol) wird in 1.2 L Toluol gelöst, es wird Triethylamin (55 mL, 0.4 mol) zugegeben und auf -20°C abgekühlt, danach wird die Lösung aus Stufe 1 zugetropft. Die Mischung wird langsam auf RT gebracht, 1 h bei RT und 10 h bei 100°C gerührt. Der NEt_3HCl -Niederschlag wird über eine Glasfritte abgetrennt und dreimal mit 100 mL Toluol gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden wie bei **1** aufgearbeitet. Ausbeute: 11.3 g weißes Pulver (56 %). Elementaranalyse (%): gef.: C 77.3, H 8.5, O 9.2, P 5.6; ber.: C 77.0, H 8.1, O 9.1, P 5.9; ^{31}P -NMR: $\delta = 120$ (ein Signal).

3: Synthese wie für **2** beschrieben, Ausbeute 12.4 g weißes Pulver (65 %). Elementaranalyse (%): gef.: C 76.4, H 7.3, O 10.2, P 6.3; ber.: C 76.0, H 7.4, O 10.1, P 6.5; ^{31}P -NMR: $\delta = 119$ (ein Signal).

4: Synthese wie für **2** beschrieben, Ausbeute 4.5 g weißes Pulver (23 %). Elementaranalyse (%): gef.: C 75.2, H 7.1, O 10.9, P 7.2; ber.: C 75.3, H 7.0, O 10.8, P 7.0; ^{31}P -NMR: $\delta = 115$ (ein Signal).

Hydroformylierungsversuche: Ein 350-mL-Autoklav mit Begasungsrührer wird mit 56.9 g 1-Octen (508 mmol), 70 mL Texanol (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolsobutylester), Rhodium in Form von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ (0.032 g, 0.124 mmol) und 0.710 g **1** (0.604 mmol) gefüllt. Nach Spülen mit einem Gasgemisch aus je 50 Vol.-% CO und H_2 wird das Reaktionsgemisch auf 100°C aufgeheizt und dann mit diesem Gasgemisch ein Druck von 20 bar eingestellt. Während der Reaktion wird der Druck im Reaktor durch Nachpressen über einen Druckregler auf 20 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 8 h ergibt die Analyse des Reaktionsgemisches folgende Zusammensetzung (Massenanteile, GC, mit internem Standard und Korrekturfaktoren): 1-Octen: 16.6 % (0.188 mol), interne *n*-Octene: 3.41 % (0.039 mol), Octan: 7.84 % (0.087 mol), 2-Propylhexanal: 0.00 % (0.0 mol), 2-Ethylheptanal: 0.00 % (0.0 mol), 2-Methyloctanal: 0.11 % (0.001 mol), *n*-Nonanal: 21.84 % (0.195 mol), Texanol: 45.8 %, sonstige: 0.0 %; Umsatz (bezogen auf 1-Octen): 63 %; Ausbeuten: Nonanal: 39 %, Octan: 17 %; Selektivität (bezogen auf 1-Octen): Nonanale: 61 %, Octan: 27 %, interne *n*-Octene: 12 %; Regioselektivität^[10] *n*-Nonanal/Nonanale: 99.5 %. Für die analogen Hydroformylierungen in Gegenwart von **2–4** wurden abweichend 80°C und 5 bar Gesamtdruck eingestellt.

Molecular-Modeling-Rechnungen: Alle Rechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Indigo2-Workstation unter Nutzung des CHARMm21-Kraftfelds, wie im Programm Quanta implementiert (Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121, USA), durchgeführt. Für die geometrische Umgebung des Rhodiumatoms wurden keine einschränkenden Annahmen getroffen. Das Chelatbisphosphit und der 1-Octyl- oder der 2-Octylrest wurden an das Rhodiumatom gebunden. Schwingungsterme für die Bindungen zwischen dem Metallzentrum und den gebundenen Atomen wurden aufgrund kristallographischer Werte festgelegt, und die Winkel- und Torsionsterme wurden auf Null gesetzt. Parameter für die nichtbindenden Terme (Lennard-Jones 6–12) wurden durch Quanta festgelegt. Näheres siehe Lit. [11].

Eingegangen am 30. November 1998,
veränderte Fassung am 30. März 1999 [Z12724]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1920–1923

Stichwörter: Calixarene • Hydroformylierungen • Molecular Modeling • P-Liganden

[1] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**.

[2] Übersicht zu technischen Prozessen: M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, 17–85.

- [3] a) T. J. Devon, G. W. Phillips, T. A. Puckette, J. L. Stavinoha, J. J. Vanderbilt (Eastman Kodak), US-A 4694109, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 7890]; b) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535–5543; c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 191–201; d) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089.
- [4] a) E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (Union Carbide), US-A 4769498, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 117287]; b) P. Lorz, W. Bertleff, M. Röper, D. Köffer (BASF), EP-B 472071, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 34513]; c) G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *115*, 2066; d) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, C15; e) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835; f) A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 201.
- [5] Zur Synthese und Anwendung von Calixarenen siehe: „Calixarenes“: C. D. Gutsche in *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [6] Übersicht: C. Wieser, C. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93. Diese OH-Funktionen sind, gegebenenfalls nach Derivatisierung, zur Komplexierung von Metallionen in einer Wirt-Gast-Reaktion befähigt.
- [7] Phosphorhalige Liganden auf der Basis von Calix[4]arenen: a) D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 813; b) C. Loeber, D. Matt (École Européenne des Hautes Études des Industries Chimiques de Strasbourg), FR-B 2717480, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 133985]; c) C. Loeber, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 297–305; d) C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 166.
- [8] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2861.
- [9] R. Paciello, M. Röper, H.-J. Kneuper, E. Langguth (BASF), DE-B 4321194, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 160937].
- [10] Regioselektivität [%] = [Ausbeute(1-Nonanal)/Gesamtausbeute(Nonanale)] × 100.
- [11] Die Molecular-Modeling-Methode ist beschrieben in: R. Paciello, L. Siggiel, N. Walker, M. Röper, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 85.
- [12] Durch schnellen Ligandenaustausch erhält man $\text{PCl}_{3-x}(\text{OR})_x$ -Mischungen sofern kein ausreichender PCl_3 -Überschuss vorhanden ist; vgl.: K. Sasse, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, **1964**, Vol. XII/2, S. 12.
- [13] Inzwischen wurde von anderer Seite gezeigt, daß die Liganden **1–4** auch für die nickelkatalysierte Hydrocyanierung geeignet sind: T. Foo, J. M. Garner, R. Shapiro, W. Tam, WO-A 9622968 (Du Pont), **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 195996].
- [14] Methoden wie die Bestimmung des „natürlichen Bißwinkels“ behandeln implizit auch das Problem der elektronischen Eigenschaften, indem Liganden gesucht werden, die spezielle Strukturen wie trigonal-bipyramidal Rhodiumkomplexe stabilisieren; siehe auch Lit. [3b, 3d, 4f].

Organische Chemie funktioneller Gruppen an Gruppe-4-Metallocengerüsten: Bildung eines starren Ansa-Metallocens durch C-C-Verknüpfung vom Typ der Mannich-Reaktion**

Stephanie Knüppel, Gerhard Erker* und Roland Fröhlich

Ansa-Metallocene der Gruppe-4-Metalle sind wegen ihrer enormen Bedeutung für die homogene Ziegler-Katalyse in großer Strukturvielfalt synthetisiert worden. In der Mehrzahl der beschriebenen Fälle wurde das spezifische Substitutionsmuster bereits am vorgebildeten organischen Ligandensystem festgelegt und eingeführt, bevor dieses schließlich mit dem elektrophilen Gruppe-4-Metall verbunden wurde.^[1] Beispiele für selektive Reaktionen aus dem Repertoire der organischen Synthese am Metallocen, insbesondere solche, die die Chemie typischer konventioneller organischer funktioneller Gruppen einschließen, sind nahezu unbekannt.^[2] Eigenschaften der Gruppe-4-Metallocene, z. B. die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit vieler Verbindungen dieser Substanzklasse, vertragen sich eben oftmals nicht mit den typischen Reaktionsbedingungen klassischer C-C-Verknüpfungsreaktionen der synthetischen Organischen Chemie.

Es gab bisher nur wenige Berichte, die ansatzweise die Chemie und die präparative Nutzung funktioneller Gruppen am Gerüst gewinkelter Metallocene behandelten.^[3] Wir haben jetzt einen einfachen Weg gefunden, eine Ansa-Brücke an einem vorgebildeten, intakten Gruppe-4-Metallocen zu knüpfen. Wir haben dazu eine Variante einer klassischen organischen C-C-Verknüpfungsmethode, der Mannich-Reaktion, verwendet.

Unser einfacher Syntheseweg beginnt mit gut bekannter Fulvenchemie. *N,N*-Dimethylacetamid wurde zu **1a** O-methyliert und dann nach der Methode von Hafner et al.^[4] mit Natriumcyclopentadienid zum 6-Dimethylamino-6-methylfulven **2a** umgesetzt (Schema 1). Die Amin-Austauschreaktion z. B. mit den cyclischen sekundären Aminen Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin lieferte daraus die Fulvene **2b–d**. In einigen Fällen war die direkte Synthese ausgehend von den Acetamiden dieser cyclischen Amine günstiger.

Die Umsetzung des Fulvens **2a** mit Methylolithium in Diethylether (1 Moläquivalent) liefert **3a**. Diese Verbindung wurde isoliert (ca. 90 % Ausbeute) und spektroskopisch charakterisiert (¹³C-NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}/[\text{D}_8]\text{THF}$, 8/1): δ = 42.2 (NMe₂), 157.6 und 81.6 (C=CH₂), 119.1 (*ipso*-C), 104.6 und 103.7 (CH von C₅H₄); ¹H-NMR: δ = 4.33 und 3.91 (2J = 1 Hz, =CH₂)). Analog wurden die Enamino-substituierten Cyclopentadienide **3b–d** aus **2b–d** durch Umsetzung mit

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. S. Knüppel, Dr. R. Fröhlich
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-83-36503
E-mail: erker@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW gefördert. Siehe zum gleichen Thema auch S.-D. Bai, X.-H. Wei, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2051–2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1926–1928.