

(CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 147.4 (N—C=), 138.9, 135.0, 124.5, (*ipso*-C von C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> und C=CH<sub>2</sub>), 122.5, 121.9, 112.1, 108.9 (CH von C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 111.1 (=CH<sub>2</sub>), 104.6 (—CH=), 41.7 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1604 cm<sup>-1</sup>. Der Komplex **9a** wurde auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[5b]</sup>

Eingegangen am 7. Januar 1999 [Z12878]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1923–1926

**Stichwörter:** Ansaverbindungen · C-C-Kupplungen · Sandwichkomplexe · Ziegler-Katalysatoren · Zirconium

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143, zit. Lit.
- [2] a) G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10983; G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, *12*, 2140; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233; F. R. W. P. Wild, M. Wasuicione, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- [3] a) W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1196; M. D. Rausch, J. F. Lewison, W. P. Hart, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 161; M. Ogasa, D. T. Mallin, D. W. Macomber, M. D. Rausch, R. D. Rogers, A. N. Rollins, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 41; A. Gorfti, M. Salmain, G. Jaouen, M. J. McGlinchey, A. Bennouna, A. Mousser, *Organometallics* **1996**, *15*, 142; M. Oberhoff, L. Duda, J. Karl, R. Mohr, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Organometallics* **1996**, *15*, 4005; für Beispiele von (Enamido-Cp)Zr-Komplexen siehe: L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153; b) Übersichtsartikel: D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 1; N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1.
- [4] K. Hafner, G. Schultz, K. Wagner, *Chem. Ber.* **1964**, 768, 539; K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Organic Synthesis, Collect. Vol. 5*, Wiley, New York, **1973**, S. 431.
- [5] a) Röntgenstrukturanalyse von **7a**: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NCI<sub>2</sub>Zr,  $M_r$  = 385.43, gelber Kristall, 0.50 × 0.40 × 0.15 mm,  $a$  = 10.774(1),  $b$  = 10.501(1),  $c$  = 13.930(1) Å,  $\beta$  = 101.52(1) $^\circ$ ,  $V$  = 1544.3(2) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.658 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 776 e,  $\mu$  = 10.47 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur via  $\varphi$ -Scan-Daten (0.945  $\leq C \leq$  0.999),  $Z$  = 4, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (Nr. 14),  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $T$  = 223 K,  $\omega/2\theta$ -Scans, 3261 gemessene Reflexe ( $\pm h$ ,  $-k$ ,  $-l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.62$  Å<sup>-1</sup>, 3132 unabhängige und 2744 beobachte Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 183 verfeinerte Parameter,  $R$  = 0.045,  $wR^2$  = 0.165, max./min. Restelektronendichte 0.76/−0.97 e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitend verfeinert.<sup>[5c]</sup> b) Röntgenstrukturanalyse von **9a**: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NCI<sub>2</sub>Hf,  $M_r$  = 472.70, gelber Kristall, 0.25 × 0.20 × 0.20 mm,  $a$  = 10.756(2),  $b$  = 10.458(2),  $c$  = 13.909(3) Å,  $\beta$  = 101.71(2) $^\circ$ ,  $V$  = 1532.0(5) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.049 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 904 e,  $\mu$  = 71.46 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur via  $\varphi$ -Scan-Daten (0.737  $\leq C \leq$  0.998),  $Z$  = 4, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (Nr. 14),  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $T$  = 223 K,  $\omega/2\theta$ -Scans, 3244 gemessene Reflexe ( $\pm h$ ,  $-k$ ,  $-l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.62$  Å<sup>-1</sup>, 3116 unabhängige und 2903 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 184 verfeinerte Parameter,  $R$  = 0.028,  $wR^2$  = 0.087, max./min. Restelektronendichte 1.58/−1.95 e Å<sup>-3</sup>, Wasserstoffatome berechnet und als reitend verfeinert.<sup>[5c]</sup> c) Alle Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4- oder MACH3-Diffraktometer im verschlossenen Röhrchen oder mit rotierender Anode gemessen. Folgende Programme wurden verwendet: zur Datenreduktion MoLEN, zur Strukturlösung SHELXS-86, zur Strukturverfeinerung SHELXL-97, zur graphischen Darstellung SCHAKAL-92. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112078 (**7a**) und 112077 (**9a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] Für verwandte Enamin- und Dienamin-Strukturen siehe z.B.: a) K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky,

*Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3108; a. G. Cook in *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. G. Cook), Marcel Dekker, New York, **1988**, S. 1–101, zit. Lit.; b) D. Kowalski, R. Fröhlich, G. Erker, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1053; G. Erker, R. Pfaff, D. Kowalski, E.-U. Würthwein, C. Krüger, R. Goddard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6771; G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, M. Nolte, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1669.

[7] Das Gerüst von **7** scheint starrer als das der gesättigten (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-verbrückten Ansa-Metallocene zu sein: J. A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175; W. Röll, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 65.

[8] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.

[9] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.

## Bildung neuartiger allylverbrückter Zirconocen- und Hafnocenkomplexe durch intramolekulare NMe<sub>2</sub>H-Eliminierung und Fulvenekupplung\*\*

Sheng-Di Bai, Xue-Hong Wei, Jian-Ping Guo, Dian-Sheng Liu\* und Zhong-Yuan Zhou

Fulvene lassen sich durch mehrere Resonanzstrukturen,<sup>[1]</sup> die das Vorliegen eines beträchtlichen Dipolcharakters stützen, beschreiben (Schema 1).<sup>[2]</sup> Die exocyclische Doppelbindung ist daher einer nucleophilen Addition (beispielsweise



Schema 1. Resonanzstrukturen von Fulvenen.

von Alkylmetallverbindungen wie LiMe, ClMgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und KCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<sup>[3, 4]</sup> einer Reduktion,<sup>[5]</sup> einer reduktiven Kupplung<sup>[6]</sup> oder einer Deprotonierung an der 6-Methylgruppe (R = CH<sub>3</sub>) bei Umsetzung mit einer metallorganischen

[\*] Prof. D.-S. Liu, S.-D. Bai, Dr. X.-H. Wei

Chemistry Department

Shanxi University

Shanxi Province (Volksrepublik China)

Fax: (+86) 351-7011688

E-mail: dsliu@sxu.edu.cn

J.-P. Guo

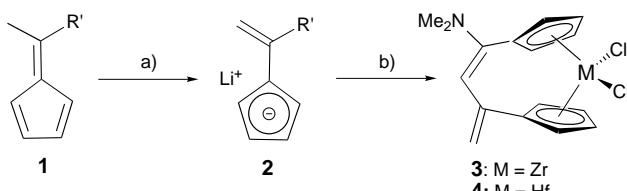
The State Key Laboratory of Elemental Organic Institute of Nankai University, Tianjin (Volksrepublik China)

Prof. Z.-Y. Zhou

Institute of Organic Chemistry of Chengdu Branch of the Academy of Sciences of China, Sichuan Province (Volksrepublik China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Shanxi Returned-Scholar Foundation (1996, Nr. 2, 1997) und der Natural Science Foundation of China (29872024, D.-S.L.) unterstützt. Besonderer Dank gilt Professor Gerhard Erker für seine Bereitschaft, seine und unsere Ergebnisse zu diesem Thema in aufeinanderfolgenden Veröffentlichungen zu publizieren (S. Knüppel, G. Erker, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2048–2051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1923–1926).

Verbindung der Gruppe 1 oder 2 zugänglich. In letzter Zeit wurden zunehmend Aminofulvenkomplexe der Gruppe 4 untersucht. Beispielsweise wurden durch Einführen einer Aminogruppe an C6 von Fulven und anschließendes Umsetzen mit einer Organolithiumverbindung chirale Liganden gebildet, die mit  $ZrCl_4$  die entsprechenden substituierten Zirconiumkomplexe gaben.<sup>[7]</sup> Ausgehend von 6-(Dimethylamino)-6-methylfulven **1** (siehe Schema 1) wurde ein  $C_1$ -verbrückter anionischer  $C_5H_4CR_2NR^2$ -Ligand erhalten, mit dem ein Ziegler-Katalysator mit festgelegter Geometrie (constraint-geometry catalyst) synthetisiert wurde.<sup>[8, 9]</sup> Wir berichten hier über eine ungewöhnliche intramolekulare  $NMe_2H$ -Eliminierung und Fulvenkupplung, die bei der Reaktion von Chloriden der Gruppe 4 mit (1-Dimethylaminoethyl)cyclopentadienyllithium **2** auftreten. Die Umsetzung führt zu den neuartigen, allylverbrückten Metallocenkomplexen **3** oder **4** (Schema 2).

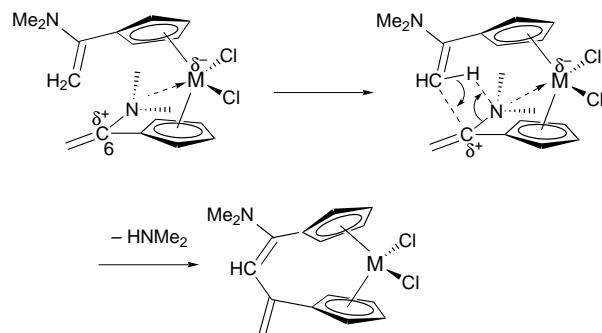


Schema 2. Synthese von **2–4**. a)  $LiCH(SiMe_3)_2$ , THF, 2 h, 0–25°C; b)  $MCl_4$  (M = Zr, Hf), THF oder  $Et_2O$ , 12 h, –78°C → Raumtemperatur.  $R' = NMe_2$ .

Zur Herstellung von **2** mußte **1** deprotoniert werden. Diese Umsetzung wurde bereits mit verschiedenen Organolithiumreagentien beschrieben. Die Deprotonierung hängt dabei nicht von der Basenstärke der Organolithiumverbindung, sondern vom schwachen nucleophilen Verhalten dieses Reagens (z. B.  $LiNiPr_2$  (LDA),<sup>[10]</sup>  $LiNMe_2$  oder in unserem Fall  $LiCH(SiMe_3)_2$ ) ab. Alkyl- und Aryllithiumverbindungen führen gewöhnlich zu einer Addition oder einer reduktiven Kupplung. Lithiumnaphthalenid, ein Reduktionsmittel, reagierte mit Aminofulven **1** zu verbrückten und cyclisch verbrückten Bifulvenen.<sup>[11]</sup>  $LiCH(SiMe_3)_2$  ist dagegen – möglicherweise aufgrund sterischer Effekte – kein so starkes nucleophiles Reagens wie Alkyllithium. Es kann als im Vergleich zu Lithiumamiden etwas stärkere voluminöse Base eingesetzt werden.

Die anschließende Umsetzung von **2** mit  $MCl_4$  (M = Zr oder Hf) in THF oder  $Et_2O$  bei –78°C verlief unerwarteterweise über eine intramolekulare  $NMe_2H$ -Eliminierung und die Kupplung der Fulvenylgruppen zu den Komplexen **3** und **4** (Schema 2). Wenn die Umsetzung von **2** mit  $ZrCl_4$  in einem verschlossenen NMR-Röhrchen durchgeführt wurde, wurden zwei  $^1H$ -Signale bei  $\delta = 2.26$  und 1.50 beobachtet, die auf das Vorliegen von freiem  $NMe_2H$  hindeuten. Die  $^1H$ -NMR-Daten von **3** und **4** sind in Einklang mit den Kristallstrukturen (siehe unten).

Die untersuchte Umsetzung ist ein günstiger Syntheseweg zu allylverbrückten Ansa-Metallocenen, speziell solchen mit einem konjugierten  $14\pi$ -Elektronensystem (drei  $sp^2$ -Kohlenstoffbrückenatome). Wir schlagen folgenden Reaktionsmechanismus vor (Schema 3): 1) primäre Bildung eines Metal-



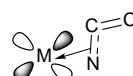
Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **3** und **4**.

locens mit einer von der Dimethylaminogruppe ausgehenden  $N \rightarrow M$ -Donorbindung (was an die Bildung eines tertiären Amins in der Mannich-Reaktion erinnert), 2) nucleophiler Angriff am C6-Atom eines der Fulvenylliganden unter Bildung eines Übergangszustands und 3) Abspaltung eines Moleküls Dimethylamin, möglicherweise in einer konzertierten Reaktion, unter Bildung von **3** oder **4**.

Die  $N \rightarrow Zr$ -Donorbindung wurde bereits bei einem von Aminofulven **1** abgeleiteten Zirconocenkonkation beschrieben.<sup>[7]</sup> Die entscheidende Frage für den Mechanismus ist jedoch, ob diese Donorbindung bei der 16-Elektronen-Konfiguration des Zirconium- oder Hafniumatoms auftritt. Wir stellten bei unseren Versuchen fest, daß während der Deprotonierung von **1** keine intramolekulare  $NMe_2H$ -Eliminierung und keine Fulvenkupplung eintrat (siehe die  $^1H$ -NMR-Daten von **2**). Wir gehen davon aus, daß in polaren Lösungsmitteln wie THF oder  $Et_2O$  durch die Bildung eines ionisierten Zirconiumatoms die  $N \rightarrow Zr$ -Wechselwirkung verstärkt und eine positive Ladung an C6, die möglicherweise für den anschließenden nucleophilen Angriff entscheidend ist, induziert wird. Diese thermodynamisch günstige Kupplung kann auch eine Folge eines aus zwei Cp-Fragmenten und der verbrückenden Allylgruppe gebildeten konjugierten  $14\pi$ -Elektronensystems (Kohlenstoffgerüst) sein.

Gemäß diesem Mechanismus ist die positive Ladung am N-Atom wesentlich für die intramolekulare  $NMe_2H$ -Eliminierung, für die die Lewis-Säure-Acidität und unserer Ansicht nach auch die d-Elektronen-Rückbindung vom Zentralmetall von Bedeutung sind. Da die  $C=C-N$ -Einheit in der Enaminogruppe ein konjugiertes Drei-Zentren- $4\pi$ -Elektronen-System bilden kann, sollte die C-N-Bindung vorzugsweise gegenüber dem Zentralmetall als p-Donor wirken und eine Rückbindung induzieren (Schema 4). Das frühe Übergangsmetall könnte daher problemlos die intramolekulare  $NMe_2H$ -Eliminierung steuern und hierbei das allylverbrückte Metallocen geben.

Die Struktur von **3** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Die mittleren Cp(Zentroid)-Zr-Abstände betragen 2.205 und 2.192 Å; der entsprechende Cp(Zentroid)-Zr-Cp'(Zentroid)-Winkel beträgt 128.0° und ist damit kleiner als der im propylverbrückten Zirconocen  $\{(\eta^5-C_5H_5)_2C_3H_6\}ZrCl_2$  (129.5°).<sup>[12]</sup> Die Einfach- und Doppelbindungen der ver-



Schema 4. Schematische Darstellung der p-Donorbindung in **3** und **4**.

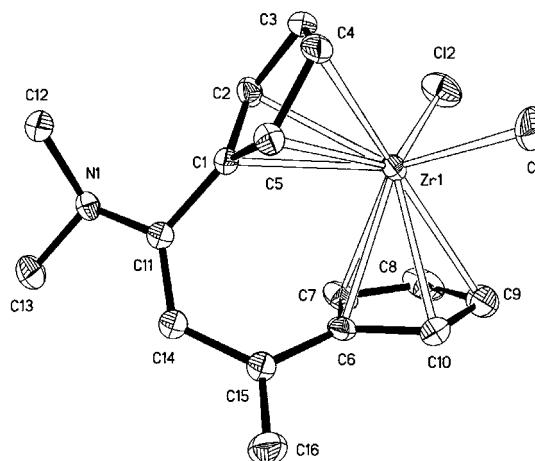


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Zr1-C1 2.5266(11), Zr1-C2 2.5020(12), Zr1-C3 2.5068(11), Zr1-C4 2.5135(11), Zr1-C5 2.4903(12), C1-C11 1.495(2), C11-C14 1.345(2), C14-C15 1.471(2), C6-C15 1.470(2), C15-C16 1.336(2), N1-C11 1.390(2), N1-C13 1.460(2); Cl2-Zr1-Cl1 97.33(2), C1-Zr1-C6 73.96(3), C14-C11-C1 122.99(10), C11-C14-C15 125.37(11), C6-C15-C14 118.10(10), C16-C15-C6 119.83(11).

brückenden Allylgruppe sind 1.471(2) bzw. 1.345(2)  $\text{\AA}$  lang, und die N1-C11-Bindungslänge von 1.390(2)  $\text{\AA}$  deutet darauf hin, daß das N-Atom am konjugierten System aus dem Allyl- und den Cyclopentadienylfragmenten beteiligt ist.

Die Struktur von **4** im Kristall (Abbildung 2) ist der von **3** sehr ähnlich. Die mittleren Cp(Zentroid)-Zr-Abstände be-

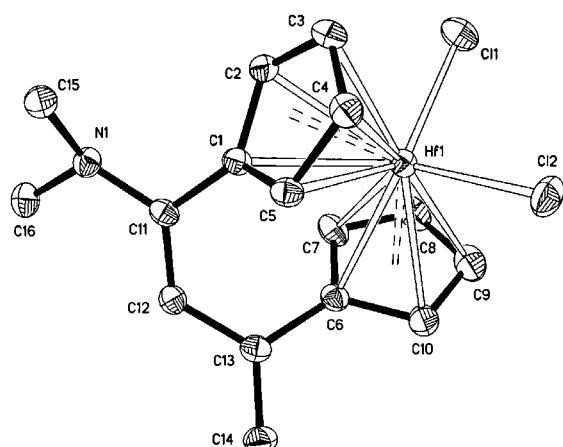


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Hf1-C1 2.509(4), Hf1-C2 2.486(4), Hf1-C3 2.495(5), Hf1-C4 2.513(4), Hf1-C5 2.479(4), C1-C11 1.476(6), C11-C12 1.363(6), C12-C13 1.459(6), C6-C13 1.492(6), C13-C14 1.354(6), N1-C11 1.389(6), N1-C16 1.414(7); Cl2-Hf1-Cl1 96.31(5), C1-Hf1-C6 73.77(14), C12-C11-C1 123.0(4), C11-C12-C13 124.6(4), C6-C13-C12 117.9(4), C14-C13-C6 119.4(4).

tragen 2.189 und 2.163  $\text{\AA}$ , und der entsprechende Cp(Zentroid)-Zr-Cp'(Zentroid)-Winkel ist 128.4°. Die Einzel- und Doppelbindungen der verbrückenden Allylgruppe sind 1.476(6) bzw. 1.363(6)  $\text{\AA}$  lang, und die N1-C11-Bindungslänge beträgt 1.389(6)  $\text{\AA}$ .

## Experimentelles

**2:** In einem typischen Ansatz wurde eine Lösung von **1** (1 g, 7.4 mmol) in THF (ca. 20 mL) bei 0°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7.4 mmol, 1.23 g) in THF (ca. 10 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und danach im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Hierbei wurde **2** als hellbraunes Pulver erhalten (1.02 g, 98%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 6.76, 6.54 (d, 4H; Cp), 4.48, 4.05 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.94 (s, 6H; NMe<sub>2</sub>).

**3:** ZrCl<sub>4</sub> (0.85 g, 3.6 mmol) wurde in mehreren Portionen unter Rühren bei -78°C zu einer Lösung von **2** (1.02 g, 7.2 mmol) in THF (ca. 20 mL) gegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert, und der Extrakt wurde filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum langsam vom Lösungsmittel befreit, wobei gelbes, kristallines **3** (1.30 g, 91%) erhalten wurde. Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NZr (385.43): C 49.81, H 4.41, N 3.63; gef.: C 48.71, H 4.28, N 3.41; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.74, 6.14, 6.08 (m, 8H; Cp), 5.62 (s, 1H; CH), 5.03, 4.93 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6H; NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 148.7, 140.2, 138.0, 126.9 (*ipso*-C), 125.0, 124.5, 114.9, 112.0 (CH von Cp), 111.6 (CH<sub>2</sub>), 105.8 (CH), 42.7 (NMe<sub>2</sub>).

**4:** Das Verfahren ähnelt dem zur Herstellung von **3**, wobei allerdings Et<sub>2</sub>O statt THF als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Umsetzung von HfCl<sub>4</sub> (1.20 g, 3.74 mmol) mit **2** (1.05 g, 7.44 mmol) lieferte gelbes, kristallines **4** (1.10 g, 77%). Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NHf (472.70): C 40.65, H 3.62, N 2.96; gef.: C 40.64, H 3.39, N 3.00; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.65, 6.07, 5.99 (m, 8H; Cp), 5.62 (s, 1H; CH), 4.99, 4.95 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.64 (s, 6H; NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 147.3, 138.8, 134.5, 124.6 (*ipso*-C), 122.1, 121.7, 111.9, 108.9 (CH von Cp), 110.7 (CH<sub>2</sub>), 104.3 (CH), 41.4 (NMe<sub>2</sub>).

Kristallstrukturdaten von **3**: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NZr,  $M_r$  = 385.43, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 10.8208(9),  $b$  = 10.5382(12),  $c$  = 13.9891(10)  $\text{\AA}$ ,  $\beta$  = 101.380(5)°,  $V$  = 1563.8(2)  $\text{\AA}^3$ ,  $F(000)$  = 776;  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.637 g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 10.33 cm<sup>-1</sup>,  $T$  = 294(2) K, Kristallabmessungen 0.38  $\times$  0.36  $\times$  0.08 mm, 3504 gemessene Reflexe mit 2.18  $< \theta < 25.00$ °, 2722 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R$  = 0.0269,  $R'$  = 0.0380,  $S$  = 0.917.

Kristallstrukturdaten von **4**: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NHf,  $M_r$  = 472.70, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 10.830(2),  $b$  = 10.516(2),  $c$  = 13.965(3)  $\text{\AA}$ ,  $\beta$  = 101.51(3)°,  $V$  = 1558.5(2)  $\text{\AA}^3$ ,  $F(000)$  = 904;  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.015 g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 10.33 cm<sup>-1</sup>,  $T$  = 294(2) K, Kristallabmessungen 0.40  $\times$  0.38  $\times$  0.20 mm, 2827 gemessene Reflexe mit 2.18  $< \theta < 25.55$ °, 2813 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R$  = 0.0446,  $R'$  = 0.0482,  $S$  = 0.933.

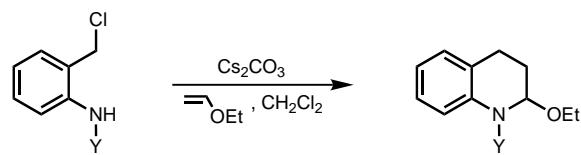
Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114199 (**3**) und CCDC-114200 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 11. Februar 1999 [Z 13025]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1926–1928

**Stichwörter:** Ansaverbindungen • C-C-Kupplungen • Hafnium • Sandwichkomplexe • Zirconium

- [1] E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 41–84.
- [2] P. Yates, *Adv. Alicyclic Chem.* **1968**, *2*, 59–184.
- [3] H. Schwemlein, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 69–73.
- [4] L. Djakovich, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*–546, 399–405.
- [5] V. I. Koshutin, V. M. Levchenko, L. L. Koshchutina, *J. Org. Chem. (USSR)* **1980**, *16*(1), 49–56 [*Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 214933].
- [6] I. F. Urazovskii, I. E. Nifant'ev, K. A. Butakov, V. I. Ponomarev, *Metalloorg. Khim.* **1991**, *4*(4), 745–751.

- [7] A. Bertuleit, C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, *16*, 2891–2899.  
 [8] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153–1162.  
 [9] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Organic Synthesis. Coll. Vol. 5*, Wiley, New York, **1973**, S. 431–433.  
 [10] D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 884–886.  
 [11] T. Kawase, N. Nisato, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1145–1146.  
 [12] C. H. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 79–90.



Schema 1. Erzeugen von *o*-Azaxylylenen und ihr Auffangen mit Ethylvinylether.

Dieser neue Zugang zu Hydrochinolinen ist besonders in der intramolekularen Version sehr überzeugend. Wie in Schema 2 dargestellt, entstehen die Hydrochinoline **4**, **6** und **8** unter milden Bedingungen stereospezifisch in suprafaciale

## Ein praktischer und vielseitiger Zugang zu Hydrochinolinen durch inter- und intramolekulare Aza-Diels-Alder-Reaktionen\*\*

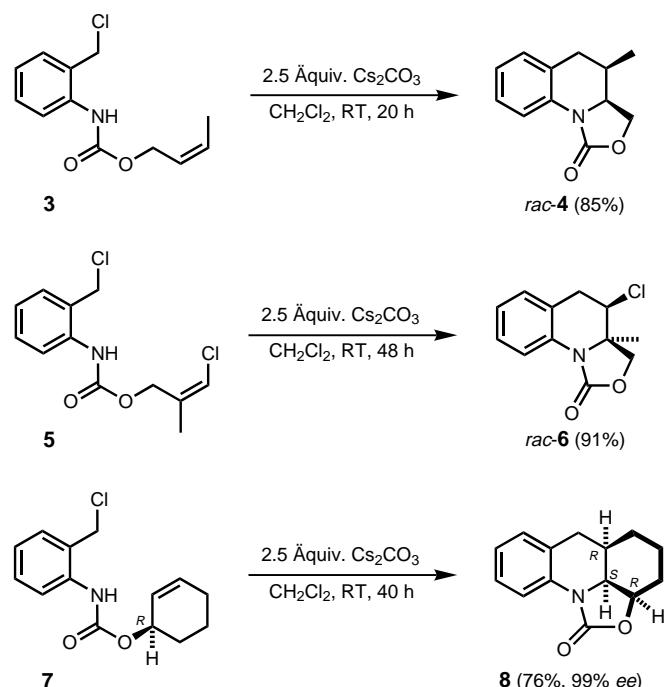
Henning Steinhagen und E. J. Corey\*

Im folgenden wird eine praktische Methode zur Erzeugung von *o*-Azaxylylenen und zu ihrer Anwendung in der Synthese einer Vielzahl von Hydrochinolinderivaten beschrieben. Über die Bildung von *o*-Azaxylylenen durch photochemische Fragmentierung,<sup>[1, 2]</sup> Fluorid-induzierte Eliminierung aus (*o*-Trimethylsilylaminobenzyl)trimethylammoniumsalzen<sup>[3]</sup> und durch pyrolytische Eliminierung aus *o*-Hydroxymethylanilinen bei 140–180 °C wurde bereits berichtet.<sup>[4]</sup> Überraschenderweise wurde die einfachste denkbare Methode zur Erzeugung von *o*-Azaxylylenen, die baseninduzierte Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Amid- oder Sulfonamidderivaten von *o*-Chlormethylanilin, bisher nicht beschrieben. Wir haben nun herausgefunden, daß mit diesem Verfahren *o*-Azaxylylene sehr effektiv herzustellen sind und daß diese Zwischenprodukte leicht mit Olefinen, insbesondere  $\pi$ -elektronenreichen, Hydrochinolinderivaten bilden, wie in Schema 1 veranschaulicht ist.<sup>[5]</sup> Die Hydrochinoline **2a** und **2b** wurden bei –78 °C synthetisiert, wobei das Chlormethylanilinderivat zur Reaktionsmischung, bestehend aus Ethylvinylether (2 Äquiv.) und Caesiumcarbonat (2.5 Äquiv.) in Dichlormethan, im Verlauf von 4 h mittels Spritzenpumpe zugegeben wurde.<sup>[6]</sup> Das Hydrochinolin **2c** wurde in ähnlicher Weise hergestellt, allerdings bei 23 °C und Zugabe über 24 h.

[\*] Prof. Dr. E. J. Corey, Dr. H. Steinhagen  
 Department of Chemistry and Chemical Biology  
 Harvard University  
 12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)  
 Fax: (+1) 617-495-0376  
 E-mail: corey@chemistry.harvard.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes für H.S. im Rahmen des gemeinsamen Hochschulsonderprogramms III von Bund und Ländern und durch ein Stipendium der National Institutes of Health unterstützt. Wir danken Michael Grogan und Dr. Richard Staples für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Intramolekulare [2+4]-Cycloadditionen von *o*-Azaxylylenen zu tri- und tetracyclischen Hydrochinolinen.

(*cis*) Cycloadditionen. Die Strukturen aller Produkte wurden durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig bestimmt.<sup>[7]</sup> Zudem ergaben in allen Fällen NMR-Analysen der Reaktionsmischungen die Abwesenheit diastereomerer Produkte.

Die Synthese des 3-Chlortetrahydrochinolinderivats **6** ist besonders interessant, da diese Struktur dem Gerüst des stark antiviral wirkenden Stoffes Virantmycin<sup>[8]</sup> entspricht, das bisher nur durch langwierige Mehrstufensynthesen herstellbar war.<sup>[9]</sup> Die enantiospezifische Synthese des chiralen tetracyclischen Tetrahydrochinolins **8** ( $[\alpha]_D^{25} = +82$ ,  $c = 0.95$  in  $\text{CHCl}_3$ , 99% ee bestimmt durch HPLC an chiraler Phase<sup>[10]</sup>) aus der einfach erhältlichen Vorstufe **7**<sup>[11]</sup> ist ebenfalls bemerkenswert und kennzeichnend für das Potential dieser Methode, enantiomerenreine Produkte ( $\geq 99\% \text{ ee}$ ) herzustellen. Die Röntgenstrukturanalyse von **8** bestätigte die Konfiguration und ergab eine Konformation, in der der