

von ArO[•]-Radikalen auf biologisch wichtige Ziele zur Verfügung. Derzeitig entwickeln wir einen Syntheseweg für wasserlösliche ARTSs, sodass letztlich die gezielte Erzeugung von Tyrosylradikalen möglich wird.

Experimentelles

ESR-Spektren wurden mit einem Varian-E104-Spektrometer (9.5 GHz) bei Raumtemperatur unter einer N₂-Atmosphäre aufgenommen. Folgende Messparameter wurden verwendet: Mikrowellenleistung = 2 mW, Modulationsamplitude = 0.04 mT, Modulationsfrequenz = 100 kHz, Messzeit = 8 min. Die Hyperfein-Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des ESR-Spektrums mit dem Programms WINSIM erhalten.^[17] NMR-Messungen erfolgten auf einem Bruker-400-DRX-Spektrometer. Frisch isoliertes LDL^[18] in PBS wurde mit einer bekannten Menge einer Lösung von **3a** in DMSO vermischt und für 1 h bei 37 °C inkubiert. CEOOH und ToCH wurden auf bekannte Weise analysiert.^[19]

Eingegangen am 27. August 2001 [Z17803]

Tetra- und Pentacycloppropylcyclopentadien – zwei neue Donor-substituierte Liganden für Metallkomplexe**

Ingo Emme, Stefan Redlich, Thomas Labahn,
Jörg Magull und Armin de Meijere*

Professor Oskar Glemser zum 90. Geburtstag gewidmet

Die Feinanpassung von Liganden ist eines der wichtigsten Instrumente, um die Eigenschaften von Metallkomplexen zu beeinflussen, beispielsweise um die katalytische Aktivität und die Stereoselektivität in Metall-katalysierten Reaktionen zu erhöhen. Sowohl elektronische als auch sterische Faktoren spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle. Cyclopentadien und seine substituierten Analoga gehören zu den häufigst benutzten Liganden.^[1] Obwohl eine große Vielfalt substituierter Cyclopentadiene hergestellt worden ist, ist sehr wenig über Cyclopropyl-substituierte Derivate bekannt. Dabei hat die Cyclopropylgruppe einzigartige elektronische Eigenschaften,^[2,3] indem sie ein besonders guter Donor für Elektronenmangelzentren ist, und sterisch ist sie einer Ethyl- näher als einer Isopropylgruppe.^[4] Wir beschreiben hier die ersten Synthesen von Tetra- und Pentacycloppropylcyclopentadien^[5] und einigen ihrer Metallkomplexe.

Nach dem Protokoll von Sato et al. für die Hydromagnisierung von Alkinen^[6] wurde leicht zugängliches Dicycloppropylacetylen **1**^[7] durch Behandlung mit Isobutylmagnesiumbromid in Gegenwart von Titanocendichlorid in Diethylether in 1,2-Dicycloppropylethenylmagnesiumbromid **2** umgewandelt, und dieses lieferte beim Zutropfen zu einer Lösung von *n*-Butylformiat in Tetrahydrofuran 1,2,4,5-Tetracycloppropylcyclopentadien **3** ohne Weiteres in 56% Ausbeute (Schema 1). Das erwartete 1,2,4,5-Tetracycloppropylpenta-1,4-dien-3-ol **10** (R = H) wurde lediglich in mäßiger Ausbeute zusammen mit einer isomeren Verbindung und einer größeren Menge polymeren Materials isoliert, wenn *n*-Butylformiat zur

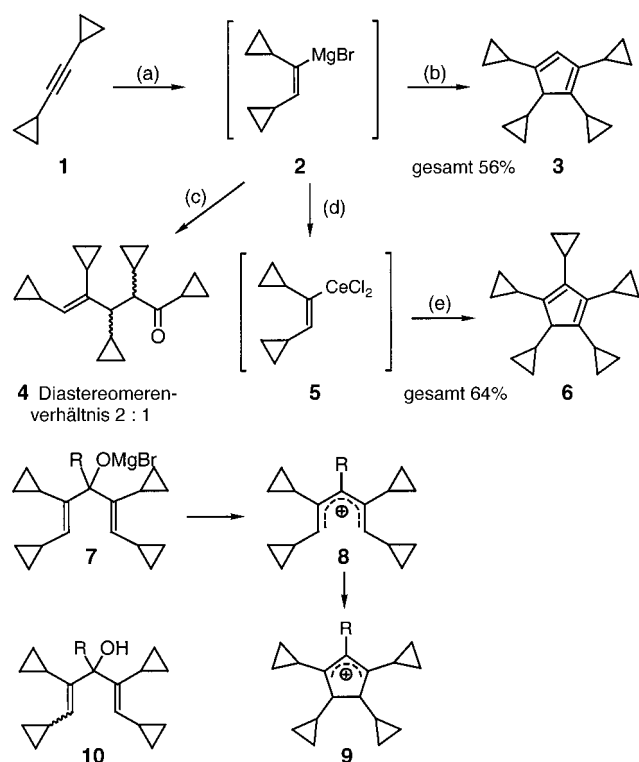
- [1] L. R. Mahoney, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 555–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 547–555.
- [2] G. W. Burton, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Rev.* **1986**, *19*, 194–201.
- [3] V. W. Bowry, K. U. Ingold, R. Stocker, *Biochem. J.* **1992**, *288*, 341–344.
- [4] D. Steinberg, S. Parthasarathy, T. E. Carew, J. C. Khoo, J. L. Witzum, *N. Engl. J. Med.* **1989**, *321*, 915–924.
- [5] J. W. Heinecke, *Curr. Opin. Lipidol.* **1997**, *8*, 268–274, zit. Lit.
- [6] V. W. Bowry, R. Stocker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6029–6044.
- [7] a) J. W. Heinecke, *Atherosclerosis* **1998**, *141*, 1–15; b) M. I. Savenkova, D. M. Mueller, J. W. Heinecke, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 20394–20400; c) J. W. Heinecke, W. Li, H. L. Daehnke III, J. A. Goldstein, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 4069–4077.
- [8] Einige Methoden zur Erzeugung von Aryloxyradikalen durch thermischen Zerfall einer Vorstufe sind bekannt, aber entweder ist ihre Synthese auf mit sterisch hinderlichen Gruppen substituierter Phenole beschränkt (C. D. Cook, M. Fraser, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3716–3719) oder ein weiteres, reaktiveres Radikal wird simultan in stöchiometrischer Menge erzeugt (P. M. Lahti, D. A. Modarelli, F. C. Rossitto, A. L. Inceli, A. S. Ichimura, S. Ivatury, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1730–1738).
- [9] C. A. Ogle, S. W. Martin, M. P. Dziobak, M. W. Urban, G. D. Mendenhall, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3728–3733.
- [10] K. U. Ingold, T. Paul, M. J. Young, L. Doiron, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12364–12365; T. Paul, *Arch. Biochem. Biophys.* **2000**, *382*, 253–261.
- [11] Eine Reaktion mit ähnlicher Thermochemie ist die β -Spaltung des 2-Phenylethoxyradikals, die eine Geschwindigkeitskonstante von $2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (in Benzol) aufweist, siehe: G. D. Mendenhall, L. C. Stewart, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5109–5114.
- [12] Ø. Antonsen, T. Benneche, K. Undheim, *Acta Chem. Scan. Ser. B* **1988**, *42*, 515–523.
- [13] Siehe Hintergrundinformation für die physikalischen Daten neuer Verbindungen.
- [14] V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5456–5467, zit. Lit.
- [15] D. V. Avila, C. E. Brown, K. U. Ingold, J. Luszyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 466–470.
- [16] J. A. Howard, J. C. Scaiano in *Landolt-Börnstein, New Series Vol. 13d*, (Hrsg.: H. Fischer), Springer, Berlin, **1984**, S. 142–192.
- [17] Das Program WINSIM wurde am National Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC, USA, entwickelt und kann auf der folgenden Website bezogen werden: epr.niehs.nih.gov.
- [18] B. H. Chung, J. P. Segrest, M. J. Ray, J. D. Brunzell, J. E. Hokanson, R. M. Krauss, K. Baudrie, J. T. Cone, *Method Enzymol.* **1986**, *128*, 181–209.
- [19] W. Sattler, D. Mohr, R. Stocker, *Method Enzymol.* **1994**, *233*, 469–489.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. I. Emme, Dipl.-Chem. S. Redlich
Institut für Organische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-399475
E-mail: Armin.deMeijere@chemie.uni-goettingen.de
Dipl.-Chem. T. Labahn, Prof. Dr. J. Magull
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Small Ring Building Blocks in Organic Synthesis, Teil 74. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von den Firmen BASF AG und Chemetall GmbH (Chemikalien) unterstützt. Die Autoren danken Prof. Burkhard König, Regensburg, und Prof. Pierre H. Dixneuf, Rennes (Frankreich), für die Messung der Oxidationspotentiale der neuen Ferrocene und Herrn Dr. Burkhard Knieriem, Göttingen, für sein sorgfältiges Korrekturlesen des endgültigen Manuskripts. – Teil 73: H. Nüske, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **2001**, 3509–3511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3411–3413; Teil 72: A. de Meijere, M. von Seebach, S. I. Kozhushkov, S. Cicchi, T. Dimoulas, A. Brandi, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3789–3795.



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



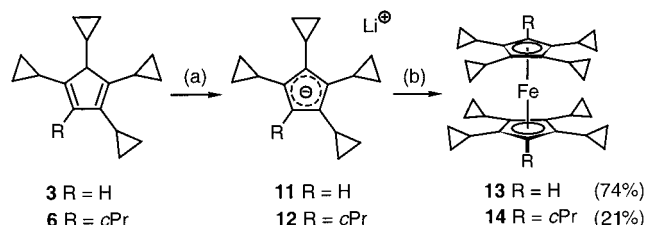
Scheme 1. a) $i\text{BuMgBr}$ (1 Äquiv.), $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (1–2 Mol-%), Et_2O , 20°C , 30 min. b) Invers zu HCO_2nBu (0.9 Äquiv.) in THF gegeben, 20°C , 1 h. c) Invers zu $c\text{PrCO}_2\text{Me}$ in THF gegeben, 20°C , 1 h. d) Invers zu einer Suspension aus CeCl_3 (1.5 Äquiv.) in THF gegeben, 20°C , 1 h. e) 1) $c\text{PrCO}_2\text{Me}$ (0.48 Äquiv.) zugegeben, in THF, 20°C , 1 h; 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{HOAc}$ (6/1).

Lösung des Grignard-Reagens **2** gegeben wurde. Das Dienol **10** konnte unter den Bedingungen für die Umwandlung des entsprechenden Tetramethyl-substituierten Pentadienols in das zugehörige Tetramethylcyclopentadien^[8] nicht einmal in das Cyclopentadien **3** überführt werden. Demnach muss sich **3** bereits aus dem Magnesiumalkoxid **7** ($\text{R}=\text{H}$) noch vor der Hydrolyse gebildet haben. Wahrscheinlich entsteht das Pentadienylkation **8** ($\text{R}=\text{H}$), welches durch die vier Cyclopropylsubstituenten erheblich stabilisiert sein dürfte, aus **7** ($\text{R}=\text{H}$) bereits unter der Wirkung des Lewis-aciden Magnesiumhalogenids, und **8** geht dann die wohlbekannte konrotatorische 4π -Elektrocyclisierung ein.^[9] Die Deprotonierung des resultierenden Cyclopentenylkations **9** ($\text{R}=\text{H}$), welches ebenfalls durch die Cyclopropylsubstituenten stabilisiert ist, führt dann zum Cyclopentadien **3**.

Um 1,2,3,4,5-Pentacyclopentadienylcyclopentadien **6** zu erschließen, war das offensichtliche nächste Experiment die Addition des Grignard-Reagens **2** an Cyclopropancarbonsäuremethylester (Schema 1). Dabei erhielt man jedoch als ausschließliches Produkt das Pentacyclopentadienylpentenon **4** (58 % Ausbeute), welches offensichtlich durch 1,4-Addition eines zweiten Moleküls **2** an das zunächst aus Cyclopropancarbonsäuremethylester und **2** gebildete Enon entstanden war. Um diesen Reaktionsverlauf zu unterdrücken, wurde die Lösung von **2** in Diethylether zunächst zu einer Suspension von $\text{Ce}(\text{III})$ -chlorid in Tetrahydrofuran gegeben (Bildung von **5**)^[10] und danach Cyclopropancarbonsäuremethylester bei Raumtemperatur zugefügt. Nach Optimierung aller Parameter ergab die Aufarbeitung dieser Reaktionsmischung mit

wässriger Essigsäure (6:1) das Cyclopentadien **6** in 64 % Ausbeute.^[11] Demnach muss sich auch das Pentacyclopentadienylkation **8** ($\text{R}=c\text{Pr}$) sehr leicht bilden und zu **9** ($\text{R}=c\text{Pr}$) cyclisieren.

Bei der Behandlung mit Methyllithium in Ether wurden beide substituierten Cyclopentadiene, **3** und **6**, in Tetrahydrofuran quantitativ zu den entsprechenden Cyclopentadieniden **11** bzw. **12** deprotoniert (Schema 2), und diese wurden



Scheme 2. a) MeLi (1 Äquiv.) in Et_2O , THF, $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 45 min. b) Zu $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ in THF gegeben, $0 \rightarrow 20^\circ\text{C}$, Rückfluss, 5 h.

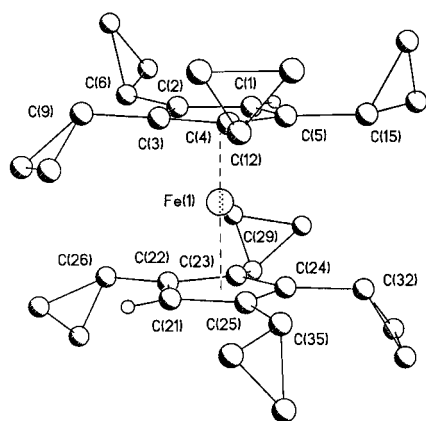
durch ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) charakterisiert. Die Behandlung der Lösungen von **11** und **12** mit Lösungen von Eisen(II)-chlorid in Tetrahydrofuran ergab 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octacyclopentadienyl- (74 %) bzw. Decacyclopentadienylferrocen (16 %) (**13** bzw. **14**). Nach Kristallisation von **13** (aus Hexan) bzw. **14** (aus Pentan/Dichlormethan) konnten beide Ferrocene röntgenographisch charakterisiert werden (Abbildung 1).^[12]

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (δ_{TMS}) verschiedener Cyclopentadienylanionen und Ferrocene sowie Oxidationspotentiale ($E_{1/2}$ gegen SCE) von Ferrocenen (siehe Schema 2).

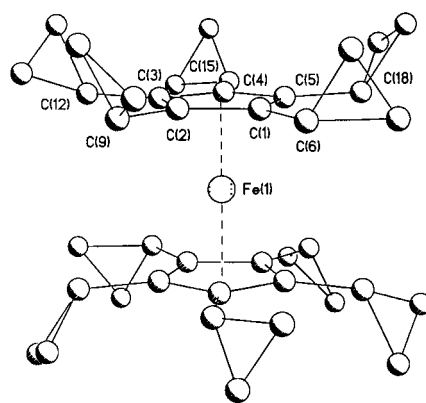
Eintrag	Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})^{\text{[a]}}$ (Lösungsmittel)	$E_{1/2}$ [V] ^[b]	Lit.
1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$	103.2 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	–	[13]
2	$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Na}$	105.1 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	–	[14]
3	$\text{C}_5\text{Pr}_3\text{HNa}$	120.2 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	–	[15]
4	$\text{C}_5\text{Pr}_3\text{Na}$	112.4 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	–	[16]
5	$c\text{Pr}_4\text{C}_5\text{HLi}$ 11	117.4, 116.2, 92.8 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	–	
6	$\text{C}_5c\text{Pr}_3\text{Li}$ 12	116.5 ($[\text{D}_8]\text{THF}$)	–	
7	$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$	68.2 (C_6D_6)	+ 0.48	[17]
8	$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$	78.4 (C_6D_6)	– 0.07	[14]
9	$[(\text{C}_5\text{Pr}_3\text{H})_2\text{Fe}]^{\text{[c]}}$	92.3, 89.7, 59.4 (C_6D_6)	n.b. ^[d]	[15]
10	$[(\text{C}_5c\text{Pr}_3\text{H})_2\text{Fe}]$ 13	87.3, 87.0, 62.9 (C_6D_6)	– 0.01	
11	$[(\text{C}_5c\text{Pr}_3)_2\text{Fe}]$ 14	85.1 (C_6D_6)	– 0.13	

[a] Nur für den zentralen Fünfring. [b] Scangeschwindigkeit: 0.1 V s^{-1} ; $0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ in CH_2Cl_2 ; gegen SCE; $E^0 \sim E_{1/2} = (E_{\text{PA}} + E_{\text{PC}})/2$. [c] Decaisopropylferrocen konnte nicht hergestellt werden, vielmehr wurde Pentaisopropylcyclopentadienyl bei der Behandlung mit FeCl_2 zum persistenten Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal oxidiert.^[18] [d] Nicht berichtet.

Es ist bemerkenswert, dass keiner der Cyclopropylsubstituenten an den jeweils parallel orientierten Cyclopentadienylringen in **13** und **14** in der vollständig bisektierten Orientierung anzutreffen ist, in der er Elektronendichte an die zentralen Cyclopentadienylringe liefern könnte.^[2, 3] Die Diederwinkel, z. B. in **14**, alternieren zwischen näher zu bisektiert und näher zu senkrechter Orientierung ($39.8, 70.7, 20.1, 63.4, 61.0^\circ$), wobei alle Cyclopropylgruppen vom Metallzentrum weg zeigen. Natürlich können Packungseffekte dafür eine wichtige Rolle spielen, und in Lösung könnten die



13



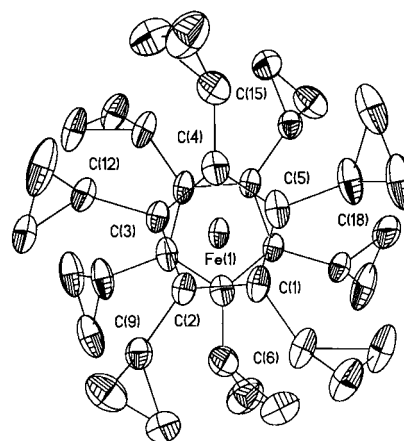
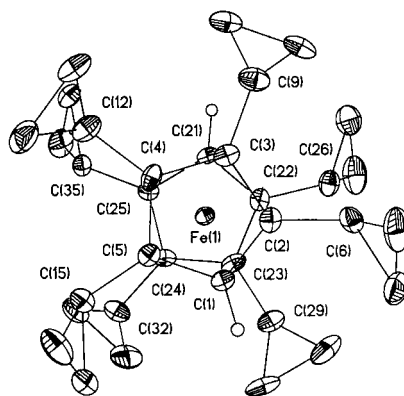
14

Abbildung 1. Strukturen von **13** und **14** im Kristall.

Orientierungen aller Cyclopropylgruppen im Mittel wesentlich näher an der bisektierten Konformation liegen. Der durchschnittliche Abstand zwischen dem Eisenatom und den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen in **14** ist geringfügig länger (206.8(5) pm) als der im unsubstituierten Ferrocen (204(2) pm),^[19] und das gilt auch für die durchschnittliche Bindungslänge im Ring (144.2(8) gegenüber 140(2) pm).

Um die elektronischen Eigenschaften der neuen Cyclopropyl-substituierten Liganden zu erfassen, wurden die Oxidationspotentiale der Ferrocene **13** und **14** durch Cyclovoltammetrie ermittelt (Tabelle 1). Während der Wert für **13** mit $E_{1/2} = -0.01$ V geringfügig höher ist als der für Decamethylferrocen ($E_{1/2} = -0.07$ V), tritt die Oxidation von **14** bei geringfügig niedrigerem Potential ($E_{1/2} = -0.13$ V) ein. Beide Oxidationen sind vollständig reversibel, was darauf hindeutet, dass die Cyclopropylgruppen in den Ferroceniumionen intakt bleiben.

In Anbetracht der leichten Zugänglichkeit (effektiv ein Schritt aus Dicyclopropylacetylen **1**,^[7] drei Schritte aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien^[20]) kann man sich vorstellen, dass sich die Cyclopentadiene **3** und **6** mit ihren besonderen sterischen Ansprüchen und elektronischen Eigenschaften als neue Liganden in der Metallorganischen Chemie etablieren werden.



(C_{quart}, C-1(4), C-2(3)); MS (70 eV): m/z (%): 266 (100) [M^+], 237 (90) [$M^+ - C_3H_5$], 225 (75) [$M^+ - C_3H_5$], 209 (61), 195 (42), 181 (60), 167 (66), 155 (44), 141 (39), 128 (24), 115 (29), 91 (26), 41 (18) [$C_3H_5^+$]; C,H-Analyse ber. für C₂₀H₂₆ (266.4): C 90.16, H 9.84, gef.: C 90.09, H 9.71.

Experimentelles

6: Cer(III)-chlorid-Heptahydrat (6.71 g, 18.0 mmol) wurde 5 h bei 180 °C (0.05 mbar) getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das wasserfreie CeCl₃ durch einständiges Rühren in THF (150 mL) suspendiert. Mittlerweile wurde eine Lösung von **1** (2.68 g, 25.2 mmol) und *i*BuMgBr in Et₂O (35.8 mL, 24.0 mmol, 0.67 M) mit [Cp₂TiCl₂] (74.7 mg, 300 μmol, 1.25 Mol-%) versetzt, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und zur CeCl₃-Suspension gegeben. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung mit *c*PrCO₂Me (1.22 g, 12.0 mmol) versetzt; die Mischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, bevor wässrige Essigsäure (6:1, 70 mL) zugefügt wurde. Die Phasen wurden nach 30 min getrennt, die organische Phase wurde mit Wasser (2 × 50 mL) und 1 M NaHCO₃ (2 × 50 mL) gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Pentan (2 × 50 mL) extrahiert, die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Chromatographie an Kieselgel (Elution mit Pentan) ergab 2.14 g (64 % bezogen auf **1**) **6** ($R_f = 0.5$ in Pentan) als farbloses Öl. IR (Film): $\tilde{\nu} = 3079$ (CH), 3003 (CH), 2869 (CH), 1636 (C=C), 1457, 1427, 1264, 1021, 943, 889, 819 cm⁻¹; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.20$ – 0.85 (m, 21 H; H_{cPr}), 1.42 (m, 2 H; H_{cPr}), 1.55 (m, 2 H; H_{cPr}), 1.84 (d, $^3J = 9.55$ Hz, 1 H; 5-H); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 4.1$ (–, 2 C; C_{cPr}), 6.1 (–, 2 C; C_{cPr}), 6.2 (–, 2 C; C_{cPr}), 6.5 (–, 2 C; C_{cPr}), 7.8 (–, 2 C; C_{cPr}), 8.8 (+, 2 C; C_{cPr}), 9.8 (+, 2 C; C_{cPr}), 12.5 (+, 1 C; C_{cPr}), 58.5 (+, C-5), 142.2, 143.9

Eingegangen am 1. Oktober 2001 [Z18002]

- [1] Übersichten zu substituierten Cyclopentadienylliganden und ihren Komplexen: a) J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *160*, 97–145; b) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291–393; c) J. Okuda, T. Eberle in *Metalloenes* (Hrsg.: A. Togni, R.-L. Halterman), Wiley, New York, **1988**, S. 415.
- [2] a) A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–826; b) K. B. Wiberg, *Methods of Org. Chem.* (Houben-Weyl), 4th ed. 1952–, Vol. E17a, **1998**, S. 1–27.
- [3] T. T. Tidwell in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 565–632.
- [4] Der sterische Effekt einer Cyclopropylgruppe wird durch einen Satz von Substituentenkonstanten $\mathcal{S}_i(R)$ sehr passend beschrieben (H. D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 593–594; $\mathcal{S}_i(R) = 0.00$ (Me), 0.86 (Et), 1.33 (*c*Pr), 1.81 (*c*Pent), 2.29 (*i*Pr), 3.82 (*t*Bu)).
- [5] Potentielle Vorläufer für Di- und Tricyclopropylcyclopentadiene sind beschrieben worden: a) B. L. Flynn, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 400–404; b) H. Schirmer, F. J. Funke, S. Müller, M. Noltemeyer, B. L. Flynn, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2025–2031; c) I. Emme, Dissertation, Universität Göttingen, **2000**.

- [6] a) F. Sato, H. Ishikawa, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 85–88; b) F. Sato, Y. Kobayashi, *Org. Synth.* **1990**, 69, 106–113.
- [7] H.-C. Militzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998–1012. Die Ausbeute im zweiten Schritt der Synthese von **1**, der Darstellung von 1,8-Dichloroct-4-in, konnte durch Verwendung von *n*-Butyllithium in Hexan/THF (Rückfluss, 3 d) anstelle von Natriumamid in flüssigem Ammoniak signifikant verbessert werden (von 32 auf 83 %).
- [8] C. M. Garner, M. E. Prince, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2463–2464.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**, S. 45.
- [10] Die Zugabe von Cer(III)-chlorid zu Organomagnesiumhalogeniden begünstigt die 1,2-Addition an α,β -ungesättigte Ketone: T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4763–4766, zit. Lit.
- [11] In diesem Fall konnte das Cyclopentadien **6** in der Reaktionsmischung nicht detektiert werden, bevor nicht H₂O/HOAc (6/1) zugegeben worden war. Die Aufarbeitung mit wässriger Salzsäure gab **6** in wesentlich schlechterer Ausbeute (22 %), bei Zugabe von reinem Wasser erhielt man **6** überhaupt nicht.
- [12] Kristallstrukturanalysen: **13** (C₃₄H₄₂Fe): *Z* = 4, *M_r* = 506.56, Kristalldimensionen: 0.50 × 0.40 × 0.40 mm, monoklin, Raumgruppe *P*2₁, *a* = 876.8(2), *b* = 3494.8(7), *c* = 897.2(2) pm, β = 102.34(3)°, *V* = 2.6859(9) nm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.253 Mg m⁻³, *F*(000) = 1088, λ = 71.073 pm, *T* = 133(2) K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.582 mm⁻¹, 2.32° ≤ 2 θ ≤ 25.02°; von 33365 gesammelten Reflexen sind 9498 unabhängig und wurden für die Strukturverfeinerung mit 632 Parametern verwendet. *R*-Werte: *R*₁ = 0.0370 (*I* > 2 σ (*I*)), *wR*₂ = 0.0716 (alle Daten); min./max. Restelektrodenichte: –345/189 e nm⁻³. **14** (C₄₀H₅₀Fe): *Z* = 1, *M_r* = 586.65, Kristalldimensionen: 0.60 × 0.40 × 0.50 mm, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 911.2(2), *b* = 982.6(2), *c* = 1043.6(2) pm, α = 117.56(1), β = 107.35(1), γ = 90.38(1)°, *V* = 0.7790(2) nm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.251 Mg m⁻³, *F*(000) = 316, λ = 71.073 pm, *T* = 133(2) K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.511 mm⁻¹, 2.38° ≤ 2 θ ≤ 24.74°; von 6373 gesammelten Reflexen sind 2606 unabhängig und wurden für die Strukturverfeinerung mit 175 Parametern verwendet. *R*-Werte: *R*₁ = 0.0666 (*I* > 2 σ (*I*)), *wR*₂ = 0.1926 (alle Daten); min./max. Restelektrodenichte: –581/1142 e nm⁻³. CCDC-172568 (**13**) und -172569 (**14**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] N. A. Ogorodnikova, D. N. Kravtsov, *Polyhedron* **1985**, 4, 311–316.
- [14] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1882–1893.
- [15] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 203–214.
- [16] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1293–1297.
- [17] P. S. Nielsen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 145–155.
- [18] a) H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 101, 1027–1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 971–973; b) H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kaim, M. Moscherosch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12003–12009.
- [19] D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 892–897.
- [20] Ein Versuch, Pentamethylcyclopentadien nach dem für **6** entwickelten Protokoll aus 2-Butin und Ethylacetat zu synthetisieren, schlug fehl. Pentamethylcyclopentadien wurde jedoch früher aus 2-Brom-2-buten und Ethylacetat über das Butenyllithium-Derivat und das Pentamethylpentadienol erfolgreich hergestellt. Siehe: R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1–5.

Zum inhibierenden Einfluss aromatischer Lösungsmittel auf die Katalysatoraktivität bei asymmetrischen Hydrierungen**

Detlef Heller,* Hans-Joachim Drexler, Anke Spannenberg, Barbara Heller, Jingsong You und Wolfgang Baumann*

Für die homogen katalysierte asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine, Ketone oder Imine werden Ruthenium-, Iridium- und vor allem Rhodiumkomplexe eingesetzt.^[1] Neben einfachen Alkoholen werden als Lösungsmittel Wasser, aromatische Lösungsmittel oder Alkohol/Aren-Lösungsmittelgemische verwendet. In der Literatur wird berichtet, dass aromatische Lösungsmittel wie Benzol die asymmetrische Hydrierung hemmen können. So konnten Burk et al. zeigen, dass die Hydrierung von α -Benzoyloxycrotonsäure-ethylester mit dem sehr aktiven Et-DuPHOS-Rh-System (Et-DuPHOS = 1,2-Bis(2,5-diethylphosphanyl)benzol) in Benzol nicht abläuft, obwohl für andere Lösungsmittel hohe Selektivitäten und Aktivitäten gefunden wurden. Als Ursache wurde die Bildung des inaktiven, ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisierten [Rh(Et-DuPHOS)(C₆H₆)]⁺-Komplexes postuliert.^[2]

Auf die Stabilität von Rh^I- η^6 -Aren-Komplexen mit chelatbildenden Diphosphanen wiesen bereits Halpern et al. hin.^[3] Unseres Wissens ist nur eine einzige Kristallstruktur mit einem chiralen Diphosphan beschrieben: die des Benzolkomplexes von (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Bis((diphenylphosphanyl)methyl)cyclobutanrhodium(II).^[4]

Mit der PHIP-Methode (PHIP = Parawasserstoff-induzierte Polarisation) konnten Bargon et al. Komplexe von Styrol-derivaten untersuchen.^[5] Ebenfalls NMR-spektroskopisch konnten Gridnev und Imamoto et al. die Bildung von Rh-Aren-Komplexen nach der Hydrierung von phenylsubstituierten Enamiden nachweisen, vorzugsweise bei tieferen Temperaturen.^[6] Wir beschreiben hier anhand von detaillierten spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen erstmals quantitativ den inhibierenden Einfluss von Rh^I- η^6 -Aren-Komplexen auf die katalytische Aktivität am Beispiel

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Heller, Dr. W. Baumann, Dr. H.-J. Drexler, Dr. A. Spannenberg, Dr. B. Heller
Institut für Organische Katalyseforschung an der
Universität Rostock e. V.
Buchbinderstraße 5/6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-46693-83
E-mail: detlef.heller@ifok.uni-rostock.de
wolfgang.baumann@ifok.uni-rostock.de

Dr. J. You
Department of Chemistry, Sichuan University
610064 Chengdu (PR China)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung unserer Arbeiten sowie Prof. U. Rosenthal und Dr. D. Selent für Diskussionen und Anregungen. Dieser Beitrag ist Franz Hein (1892–1976) gewidmet, dessen bereits 1919 hergestellter Bis(η^6 -aren)chrom(II)-Komplekkationen erst 35 Jahre später als Arenkomplexe identifiziert wurden.



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