

- [202] W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1977; S. L. Regen, *Angew. Chem.* 91, 464 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 421 (1979).
- [203] Übersichten: E. V. Dehmlov, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974); 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 170 (1974); 16, 507 (1977); A. Brändström, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15 (1977).
- [204] M. Cinquini, F. Montanari, P. Tundo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 393; D. Landini, F. Montanari, F. Rolla, *Synthesis* 1978, 223.
- [205] B. G. Zupancic, M. Sopic, *Synthesis* 1979, 123.
- [206] a) R. A. Bartsch, N. F. Haddock, D. W. McCaun, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3779; b) R. A. Bartsch, P. N. Juri, *ibid.* 1979, 407.
- [207] Vgl. „Polyglycole Hoechst“, Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Polyäthylenglycole. Hoechst AG 1976.
- [208] Vgl. Hilfsstoffe für die asymmetrische Synthese aus Weinsäure: D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. Du-

- Preez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* 60, 301 (1977), zit. Lit. Kronenether als chirale Leitsalz-Additive bei Elektroreduktionen: L. Horner, W. Brich, *Chem. Ber.* 111, 574 (1978); vgl. auch A. I. Meyers, G. S. Poindexter, Z. Brich, *J. Org. Chem.* 43, 892 (1978).
- [209] D. Seebach in: 25 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Verband der Chemischen Industrie, Oktober 1975, S. 13.
- [210] Übersichten: E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* 3/77, 36; G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* 1976, 168; A. C. Knipe, *J. Chem. Educ.* 53, 618 (1976).
- [211] Übersicht: E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* 2/78, 16.
- [212] A. J. Hopfinger: *Intermolecular Interactions and Biomolecular Organization*. Wiley, New York 1976.
- [213] Übersicht: F. Vögtle, E. Weber, U. Elben, *Kontakte (Merck)* 3/78, 32; 1/79, 3.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Ein-sendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzu-teilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor-dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Aus-druck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

1,1'-Trimethylen-bis(η^5 -3-*tert*-butylcyclopentadienyl)-titan(IV)-dichlorid, ein chirales *ansa*-Titanocen-Derivat^[**]

Von Horst Schnutenhaus und Hans H. Brintzinger^[*]

Chirale Organometallverbindungen kommen als stereoselektive Katalysatoren, insbesondere für asymmetrische Reaktionen mit prochiralen Olefinen, in Frage. Bei Titanocen-Derivaten lassen sich durch mehrfache Substitution an den Ringliganden chirale Strukturelemente einführen^[1]. Um jedoch als stereospezifische Katalysatoren z. B. für Olefinhydrierungen verwendbar zu sein, müssen sie auch bei einem Austausch der beiden äquatorialen Liganden, wie er unter den Bedingungen solcher Reaktionen stattfindet, konfigurationsstabil bleiben^[2]. Titanocen-Derivate, die diese Bedingung erfüllen und auch gegen Konformationsumwandlungen genügend Stereorigidität aufweisen, sollten durch Ein-

führung zusätzlicher Ring-Substituenten in Metallocengerüste, in denen beide Cyclopentadienyl-Ringe durch eine (CH₂)_n-Brücke kovalent verknüpft sind^[3], erhältlich sein. Erstmals gelungen ist dies durch Synthese der Titelverbindung (1), deren Enantiomere wir über ein diastereomeres (S)-Binaphtholat trennen konnten.

Das Anion von *tert*-Butylcyclopentadien^[4] reagiert in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter Stickstoff bei -10 °C mit einem halben Äquivalent 1,3-Dibrompropan zu 1,3-Bis(3-*tert*-butylcyclopentadienyl)propan, das ohne Isolierung aromatisiert und mit Titan(III)-chlorid umgesetzt sowie anschließend mit 6 N wäßriger Salzsäure zum Ti^{IV}-Derivat oxidiert wird. Das Rohprodukt läßt sich, allerdings unter erheblichem Verlust, durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) an Silicagel (Lichrosorb SL 100, Fa. Merck) mit Toluol als Elutionsmittel reinigen. Die rotbraune Verbindung (1) wird als Hauptfraktion erhalten^[5]. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) (in CDCl₃, rel. δ (CHCl₃) = 7.25) läßt als scharfes Multiplett bei δ = 6.05–6.40 insgesamt sechs Cyclopentadienylprotonen, als etwas verbreitertes Multiplett bei δ = 2.15–2.35 die sechs Methylenprotonen der (CH₂)₃-Brücke und als scharfes Singulett bei δ = 1.40 achtzehn *tert*-Butylprotonen erkennen. Das Auftreten nur eines *t*Bu-Signals bestätigt die Einheitlichkeit des Produkts. Offenbar verhindern die sperrigen *tert*-Butylgruppen die Bildung von Isomeren mit 1,2-disubstituierten oder in *meso*-Anordnung am Titan koordinierten Ringen.

Zur Trennung des Enantiomerengemisches von (1) wird das Rohprodukt in Gegenwart von Natrium oder Natriumamid mit (S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol^[6] in Toluol 24 h bei ca. 60 °C gerührt. Durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie der Lösung an einem Reversed-Phase-Adsorbens (Lichrosorb RP18, Fa. Merck) mit Methanol als Eluens erhält man neben geringen Anteilen von unverbrücktem *t*-BuC₅H₄)₂Ti(O₂C₂₀H₁₂) und doppelt verbrücktem {(CH₂)₃}₂(*t*BuC₅H₂)₂Ti(O₂C₂₀H₁₂) als Hauptfraktion die gewünschte Verbindung (CH₂)₃(*t*BuC₅H₃)₂Ti(O₂C₂₀H₁₂) (2)^[7]. Im ¹H-NMR-Spektrum von (2) werden die erwarteten Multipletts der Binaphtholatprotonen bei δ = 7.87–7.78 und 7.22–6.95, die Multipletts der Cyclopentadienylprotonen bei δ = 6.53–6.12 und 5.17 sowie die Signale der Trimethylenbrücke bei δ = 1.26 und 1.22 ppm (1:2) beobachtet. Für die beiden *tert*-Butylgruppen erscheint ein Singulett bei δ = 0.96. Die Gleichwertigkeit der beiden *tert*-Butylgruppen bestätigt auch für das Diastereomer (2) stereochemische Einheitlichkeit, d. h. Abwesenheit von Substitutions- oder Konfigurationsisomeren, und weist darauf hin, daß das Molekül, zumindest im Zeitmittel, die erwartete axialsymmetrische Struktur (Abb. 1) besitzt. Der spezifische Drehwert von (2)

[*] Prof. Dr. H. H. Brintzinger, Dipl.-Chem. H. Schnutenhaus
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 733, D-7750 Konstanz

[**] *ansa*-Metallocene, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel der Universität Konstanz unterstützt. Wir danken Dipl.-Chem. M. Böhme für chromatographische Trennungen. – 1. Mitteilung: J. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

beträgt $[\alpha]_{578}^{20} = +590^\circ$ ($c = 0.8$ g/100 ml Diethylether) und blieb auch bei wiederholter chromatographischer Reinigung unverändert. Im langwelligen Teil des CD-Spektrums treten positive Maxima bei 480 und 365 nm sowie ein Minimum bei 445 nm auf; ein Nulldurchgang zu negativen $\Delta\epsilon$ -Werten findet sich bei 305 nm.

Interessanterweise wurde bei der HPLC-Trennung des Reaktionsprodukts von (1) mit (S)-1,1'-Bi-2-naphthol nur eines der möglichen Diastereomere (2) gefunden. Vermutlich ist die Bildung von (2) stark stereoselektiv. Anhand des Molekülmodells (Abb. 1) läßt sich zeigen, daß sowohl beim 1R,1'-R-Enantiomer^[8] als auch bei der meso-Form von (1) die Einführung des (S)-Binaphthol-Liganden auf starke Behinderungen zwischen den tert-Butylgruppen des Titanocengerüsts und den H-Atomen in 3-Stellung des Naphtholgerüsts stößt; nur beim 1S,1'-S-Enantiomer von (1) erlaubt der gleichlaufende Schraubensinn beider Gerüste eine störungsfreie Verknüpfung.

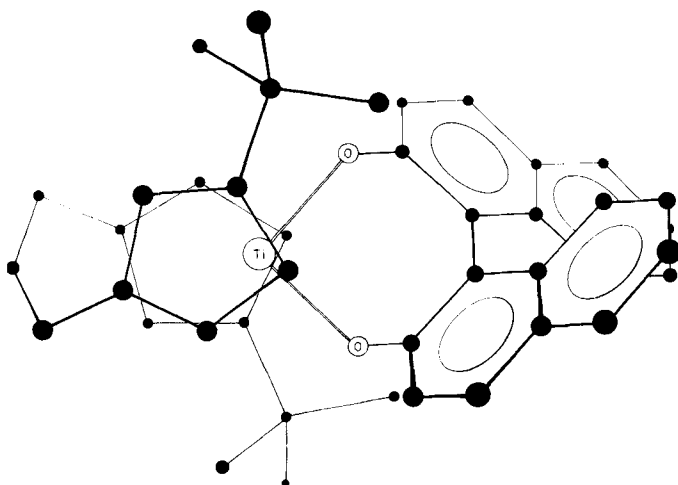


Abb. 1. Molekülmodell von 1S,1'-S-Trimethylen-bis(3-tert-butylcyclopentadienyl)titan(IV)-(S)-1,1'-Bi-2-naphtholat (2) (Projektion auf TiO_2 -Ebene, Höhenlage der C-Atome durch Größe der dunklen Kreise angedeutet) [8].

Das Diastereomer (2) wird mit HCl/Diethylether bei 0°C in (S)-Binaphthol und eines der Enantiomere von (1) zerlegt, dessen spezifische Drehwerte $[\alpha]_{435,8}^{20} = -127^\circ$ und $[\alpha]_{365,4}^{20} = +253^\circ$ ($c = 0.16$ g/100 ml Diethylether) betragen. Das CD-Spektrum mit positiven Maxima bei 475 und 330 nm und einem negativen Doppelmaximum bei 395 und 415 nm sowie einem Nulldurchgang zu negativen $\Delta\epsilon$ -Werten bei 305 nm entspricht – bei einer kurzwelligen Verschiebung der kürzerwelligen Bande – im wesentlichen dem CD-Spektrum des Diastereomers (2).

Die Gleichsinnigkeit der CD-Spektren von (1) und (2) stimmt mit unserer ursprünglichen Erwartung überein, daß bei einem Austausch der äquatorialen Liganden die Konfiguration des chiralen ansa-Titanocengerüsts unverändert bleibt. Somit und unter Zugrundelegung der in Abbildung 1 wiedergegebenen Struktur von (2) ist auch für das schließlich erhaltene Enantiomer von (1) eine 1S,1'-S-Konfiguration anzunehmen.

Eingegangen am 27. April 1979 [Z 277]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 71316-79-5 / (2): 71316-80-8 / 1,3-Bis(3-tert-butylcyclopentadienyl)propan: 71307-95-4 / TiCl_3 : 7705-07-9.

[1] A. Dormond, J. Tirouflet, F. Le Moigne, J. Organomet. Chem. 69, C7 (1974); J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, ibid. 127, 139 (1977).

[2] Verbindungen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{TiXY}$, bei denen das Titanatom selbst Asymmetriezentrum ist [vgl. C. Moise, J. C. Leblanc, J. Tirouflet, J. Am. Chem. Soc. 97, 6272 (1975)], eignen sich deshalb nicht für eine derartige asymmetrische Katalyse.

[3] Vgl. hierzu die Untersuchungen von K. Schlögl et al. [Fortschr. Chem. Forsch. 6, 479 (1966); Top. Stereochem. 1, 39 (1967)] über chirale verbrückte Ferrocen-Derivate.

[4] R. Riemschneider, R. Nehring, Monatsh. Chem. 90, 568 (1959).

[5] Massenspektrum mit Molekülion $[(\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2]^+$ und Fragmentationen $[M - \text{Cl}]^+$ und $[M - 2\text{HCl}]^+$.

[6] Die Racematspaltung nach J. Jaques, C. Fouquey, R. Viterbo [Tetrahedron Lett. 1971, 4617] wurde durch Umsetzung von 1,1'-Bi-2-naphthol und POCl_3 in Gegenwart von Pyridin und direkte Reduktion des unmethylierten (S)-Binaphtholphosphorsäureesters mit LiAlH_4 modifiziert [vgl. auch E. P. Kyba, G. W. Gokel, F. de Jong, K. Koga, I. R. Sousa, M. G. Siegel, L. Kaplan, G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, J. Org. Chem. 42, 4173 (1977)].

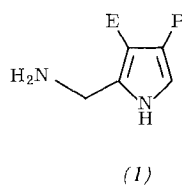
[7] Massenspektrum mit Molekülion $[(\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{13})]^+$ und Fragmentation $[(\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Ti} - 2\text{H}]^+$.

[8] Bei der Beschreibung des substituierten ansa-Titanocengerüsts folgen wir der von Schlögl [3] angegebenen Übertragung der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur auf substituierte Metallocene. Bei den hier betrachteten Verbindungen ist die Konfiguration des gesamten Ligandengerüsts durch die Angabe der Konfiguration eines Ringatoms in jedem Ring, z. B. der Brückenkopfpositionen 1 und 1', eindeutig und vollständig beschrieben.

Enzymatische Bildung von Uroporphyrinogen I und III aus einem substituierten Bilan^[**]

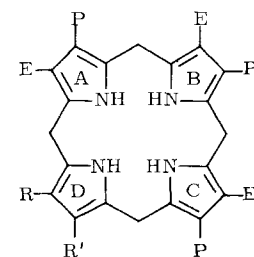
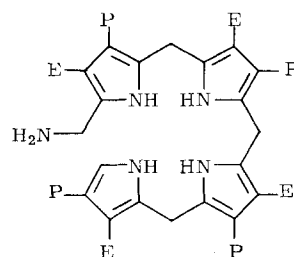
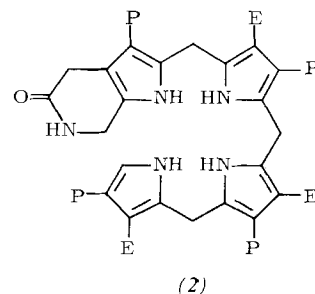
Von Peter Kammerer, Gertrud Wörner und Gerhard Müller^[*]

Alle natürlichen Porphyrine, Chlorine, Isobacteriochlorine und Corrine leiten sich vom Uroporphyrinogen (Uro'gen) III ab. Bei diesem sind die Seitenketten vom Ring D umgekehrt angeordnet wie beim Uro'gen I. Die enzymatische Umwandlung von vier Molekülen Porphobilinogen (1) in Uro'gen III wird durch die „Porphobilinogenase“ katalysiert^[1]. Dieses Enzymsystem besteht aus zwei Enzymen: der Uroporphyrinogen-I-Synthase (Porphobilinogen-Desaminase) und der hitzelabilen Uroporphyrinogen-III-Cosynthase (Isomerase). Die Desaminase allein katalysiert die Bildung von Uro'gen I. Das Verhältnis Uro'gen III : I wird bei der enzymatischen Uro'gen-Bildung durch den Isomerase-Gehalt der Porphobilinogenase-Präparation bestimmt^[1]. Kürzlich wurde aus Experimenten mit nicht markiertem^[2] und ^{14}C -markiertem^[3] Bilan (3) gefolgert, daß die ersten Schritte der Uro'gen-I- und Uro'gen-III-Synthese gleich sind. Uro'gen III bildet sich demnach durch Isomerisierung beim Ringschluß des Bilans (3), das formal durch „Kopf-



E = $-\text{CH}_2-\text{COOH}$

P = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$



Uro'gen I, R = P, R' = E
Uro'gen III, R = E, R' = P

[*] Dipl.-Chem. P. Kammerer, G. Wörner, Dr. G. Müller
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.