

- [1] K. Fujimori, H. Yoshimoto, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4397.
 [2] K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3969 (1978); A. F. M. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3385.
 [3] R. F. Nysstrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3738 (1948); M. L. Burstall, M. S. Gibson, *J. Chem. Soc.* 1958, 3745; H. C. Brown, P. M. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5614 (1965); H. C. Brown, P. M. Weissman, N. M. Yoon, *ibid.* 88, 1458 (1966); H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* 35, 567 (1979).
 [4] R. O. Hutchins, D. W. Lamson, L. Rua, C. Milewski, B. Maryanoff, *J. Org. Chem.* 36, 803 (1971); J. O. Morley, *Synthesis* 1976, 528.
 [5] N. Kambe, K. Kondo, S. Morita, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 92, 1041 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 12 (1980).
 [6] Nitrosobenzol kondensiert mit Phenylhydroxylamin unter unseren Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von H_2Te quantitativ zu Azoxybenzol.

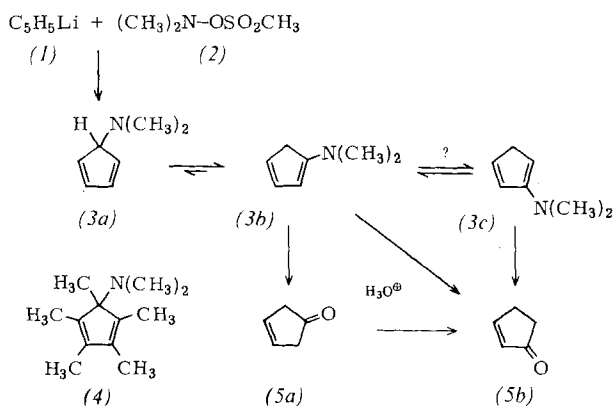
Elektrophile Aminierung von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen^[**]

Von Michael Bernheim und Gernot Boche^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Obwohl Cyclopentadienyl-Verbindungen als Liganden von Organometallkomplexen und als Synthesebausteine für Naturstoffe, z. B. Prostaglandine, außerordentlich breit angewendet werden, ist über Cyclopentadienylamine nahezu nichts bekannt^[1]. Wir beschreiben hier den Zugang zu dieser Verbindungsklasse durch elektrophile Aminierung von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen.

Umsetzung von Cyclopentadienyllithium (1)^[2] mit *N,N*-Dimethyl-*O*-(methylsulfonyl)hydroxylamin (2)^[3] in Tetrahydrofuran (THF) bei $-20^\circ C$ führte zu *N,N*-Dimethyl-1,3-cyclopentadienylamin (3b) in 47% Ausbeute (siehe Arbeitsvorschrift).

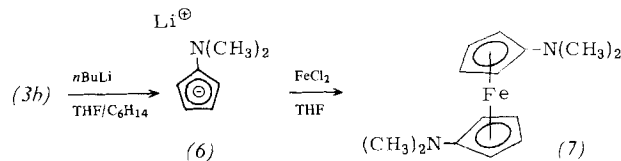


Aus dem 1H -NMR-Spektrum vom ABCX₂-Typ ($CDCl_3$); $\delta = 2.90$ (s; 6H, $N(CH_3)_2$); 3.15 (m; 2H, H^5); 5.12 (mc; 1H, H^2); 5.77 (mc; 1H, H^4); 6.57 (mc; 1H, H^3) ging hervor, daß nicht das Primärprodukt der Aminierung (3a) vorliegt. Eine Analyse der scheinbar einfachen Linienformen mit dem automatischen Programm DAVINS^[4] ermöglichte die Zuordnung zugunsten des Isomers mit der Dienamin-Konstitution (3b)^[5]. Die Hydrolyse mit einem Phosphatpuffer (pH = 2) bestätigte den spektralen Befund: Während (3c) ausschließlich 2-Cyclopenten-1-on (5b) ergeben sollte, entstehen aus (3b) 3-Cyclopenten-1-on (5a) und (5b) im Verhältnis 94:6^[6] (Ausbeute 65%)^[7]. Ungeklärt bleibt, ob der (5b)-Anteil aus (3b), (3c) oder durch säurekatalysierte Isomerisierung von (5a)^[8] gebildet wurde.

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. M. Bernheim
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2
 Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Mit Pentamethylcyclopentadienyl-lithium^[9,2] anstelle von (1) entsteht *N,N*-1,2,3,4,5-Heptamethyl-2,4-cyclopentadienylamin (4) in 40% Ausbeute. Im Gegensatz zu (3a) kann (4) nicht leicht isomerisieren.



Läßt man (3b) in THF mit *n*-Butyllithium in Hexan bei $-30^\circ C$ reagieren, fällt das farblose *N,N*-Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (6) in praktisch quantitativer Ausbeute aus [1H -NMR ($[D_6]$ -DMSO): $\delta = 4.90$ (mc; AA'BB'-Typ; 4H, H^2 - H^5); 2.40 (s; 6H, $N(CH_3)_2$)]. (6) ist die erste aminosubstituierte Cyclopentadienid-Verbindung; sie kann z. B. zur Herstellung von Metallocenen verwendet werden. So entsteht mit $FeCl_2$ in THF das dunkel-orange Bis(dimethylamino)ferrocen (7), Fp = 63–65 °C, in 55% Ausbeute [1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.55$ (s; 12H, $N(CH_3)_2$); 3.95 (mc; AA'BB'-Typ; 8H, H^2 - H^5 und $H^{2'}$ - $H^{5'}$)]. Bis(dimethylamino)-Verbindungen vom Typ (7) waren unseres Wissens bisher unbekannt.

Arbeitsvorschrift

(3b): Zu einer Lösung von (1) [aus 2.52 ml (30.0 mmol) Cyclopentadien und 20.1 ml (30.0 mmol) *n*BuLi] in 30 ml THF wurde bei $-20^\circ C$ eine Lösung von 4.17 g (30.0 mmol) (2) in 15 ml THF gegeben. Nach ca. 10 min trat eine Trübung auf. Nach 30 min Rühren bei $-20^\circ C$ wurde das Lösungsmittel bei $-20^\circ C$ im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit kaltem Pentan digeriert. Die bei $-35^\circ C$ filtrierte Pentanlösung von (3b) wurde bei $-20^\circ C$ im Hochvakuum eingengt. Es blieben 1.53 g (47%) eines schwach gelben Öls zurück. (3b) ist äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser und zersetzt sich selbst bei Luft- und Feuchtigkeitsschluß oberhalb $-30^\circ C$ in wenigen Tagen. MS (70 eV, direkter Einlaß): $m/e = 109$ (100%, M^+), 108 (43), 94 (39, $M^+ - CH_3$), 58 (57, $(CH_3)_2N=CH_2^+$), 44 (74, $N(CH_3)_2^+$).

(6): 1.35 g (12.4 mmol) (3b) in 10 ml THF wurden bei $-30^\circ C$ mit 10.0 ml (15.0 mmol) *n*BuLi in Hexan versetzt, wobei (6) innerhalb von 2 min als farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h Rühren bei $-30^\circ C$ wurde (6) bei Raumtemperatur unter N_2 abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, wobei sich das Produkt hellbraun verfärbte. Es entstanden 1.32 g (93%) (6) (Zers.-P. $> 160^\circ C$), das sich an der Luft unter Rauchen sofort zersetzt, unter Luftausschluß im Kühlschrank aber wochenlang haltbar ist.

Eingegangen am 1. August 1980 [Z 626]

[1] Unseres Wissens gab es bisher nur zwei Beispiele: *N*-(3,4-Diphenyl-1,3-cyclopentadienyl)pyrrolidin (H. W. Thompson, B. S. Huegi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 1603) und ein *N,N*-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylamin (H. Bayer, Dissertation, Universität München 1979).

[2] A. Davison, P. E. Rakita, *Inorg. Chem.* 9, 289 (1970).

[3] Statt (2), Fp = 33–35 °C, lassen sich prinzipiell auch *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenylphosphinyl)hydroxylamin, Fp = 128–130 °C, und *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenoxyphosphoryl)hydroxylamin, Fp = 45–47 °C, anwenden. Die drei Reagentien werden analysentein in Analogie zur Vorschrift in G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim, K. Wagner, *Angew. Chem.* 90, 733 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 687 (1978) erhalten.

[4] D. S. Stephenson, G. Binsch, *Quantum Chem. Prog. Exch.* 11, 378 (1979); *J. Magn. Reson.* 37, 395 (1980).

[5] D. S. Stephenson, M. Bernheim, G. Boche, *Org. Magn. Reson.*, im Druck.

[6] Das Verhältnis (5a):(5b) wurde IR-spektroskopisch ermittelt (Fehler $\pm 5\%$). (5a): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$ (C=O) [8]; (5b): $\tilde{\nu} = 1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O) [10].

[7] Bei der Herstellung von (5a) nach H. M. Hess, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 32, 4138 (1968), entstehen (5a) und (5b) im Verhältnis 3:1. Pd-katalysierte

Synthese von (5a): M. Suzuki, Y. Oda, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 101, 1623 (1979).

[8] D. L. Whalen, J. F. Weimaster, A. M. Ross, R. Radhe, J. Am. Chem. Soc. 98, 7319 (1976).

[9] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, J. Organomet. Chem. 136, 1 (1977).

[10] C. J. Pouchert: The Aldrich Library of Infrared Spectra. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 1970, S. 203.

Chemo- und diastereoselektive Addition von Alkyl- und Aryltitan(IV)-Verbindungen an Aldehyde und Ketone^[**]

Von Manfred T. Reetz, Rainer Steinbach, Jürgen Westermann und Roland Peter^[*]

Die Addition von Grignard- und Alkyllithium-Agentien an Carbonylverbindungen gehört zu den wichtigen C—C-Verknüpfungsmethoden. Nachteilig ist jedoch, daß Aldehyde und Ketone häufig ähnlich rasch reagieren und somit eine Chemo- und diastereoselektivität verhindern^[1], und daß das Ausmaß der Diastereoselektivität begrenzt ist^[2]. Bei unseren Studien über Alkyl- und Aryltitan(IV)-Verbindungen in der organischen Synthese^[3] fanden wir 1) glatte Additionen an Aldehyde und Ketone, 2) wesentlich raschere Reaktion mit Aldehyden als mit Ketonen und 3) hohe Diastereoselektivität.

Setzt man Methyltitantrichlorid (1), Dimethyltitan-dichlorid (2), Methyltitantriisopropylalkoholat (3), Diphenyltitan-dichlorid (4) oder Phenyltitantriisopropylalkoholat (5) mit den Carbonylverbindungen (6) um, so entstehen die Alkohole (7) (Tabelle 1)^[4].

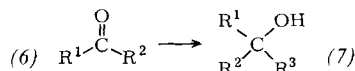
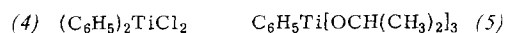
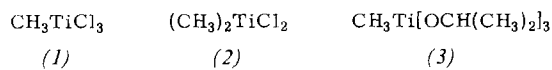


Tabelle 1. Alkohole (7) durch Addition der Titan-Agentien (1)–(5) [4] an Aldehyde und Ketone (6) in Dichlormethan.

Edukt	R ¹	R ²	Titan-Agens [a]	T [°C]	t [h]	R ³	Pro- dukt	Ausb. [%] [b]
(6a)	nPr	H	(2)	-40	1	Me	(7a)	>90
(6b)	iBu	H	(1)	-30	0.5	Me	(7b)	>90
(6b)	iBu	H	(3)	0	0.5	Me	(7b)	>90
(6c)	cHex	H	(1)	-40	0.5	Me	(7c)	>90
(6c)	cHex	H	(2)	-40	1	Me	(7c)	≈95 (78)
(6c)	cHex	H	(3)	22	0.5	Me	(7c)	≈95
(6c)	cHex	H	(4)	-78	0.5	Ph	(7d)	>90
(6c)	cHex	H	(5)	-10	1	Ph	(7d)	≈95 (84)
(6d)	—(CH ₂) ₅ —	—	(2)	-30	0.3	Me	(7e)	≈95 (82)
(6e)	Me	nPent	(3)	22	48	Me	(7f)	0

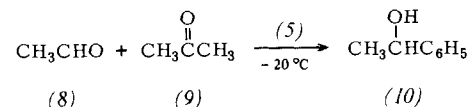
[a] Bei der Reaktion von (2) oder (4) mit Aldehyden können 1:1- oder 0.5:1-Mischungen angewendet werden, da beide Methyl- bzw. Phenylgruppen übertragen werden. Ketone müssen im Verhältnis 1:1 umgesetzt werden. [b] Nicht optimiert; angegeben ist der NMR-spektroskopisch oder gaschromatographisch bestimmte Umsatz. Die Werte in Klammern beziehen sich auf isolierte Produkte.

Strenge Chemo- und diastereoselektivität wird bei der Reaktion von (1) oder (3) mit einem 1:1-Gemisch aus 3-Methylbutyraldehyd

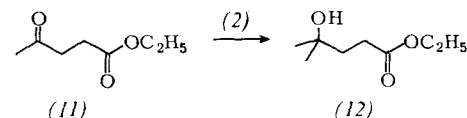
[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. R. Steinbach, Dipl.-Chem. J. Westermann, cand. chem. R. Peter, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

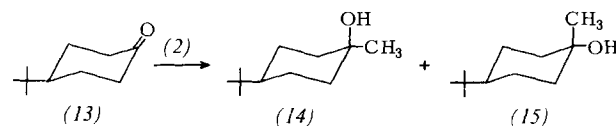
(6b) und 2-Heptanon beobachtet: Es entsteht jeweils nur das Aldehyd-Addukt (7b) mit einem Umsatz von ≈95%. Ähnlich reagiert (5) mit einer 1:1-Mischung aus Acetaldehyd (8) und Aceton (9) ausschließlich zum Produkt (10) der Aldehyd-Addition (>90%). Phenylmagnesiumbromid führt bekanntlich zu einem 1.5:1-Gemisch aus (10)^[5] und (CH₃)₂C(OH)C₆H₅.



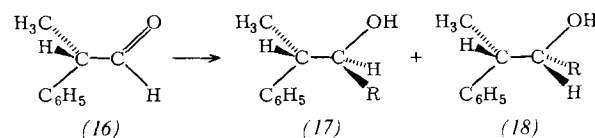
Die Reaktion von Lävulinsäure-ethylester (11) mit (2) unter Bildung von (12) (Umsatz >90%^[6]) dokumentiert, daß in solchen Fällen die C—C-Verknüpfung bevorzugt an der Ketofunktion stattfindet.



Erste Untersuchungen zur Diastereoselektivität bei der Addition von (2) an cyclische Ketone wurden an 4-tert-Butylcyclohexanon (13) unternommen. Bei -78 °C entsteht ein Gemisch aus axialem und äquatorialem Alkohol (14) bzw. (15) im Verhältnis 82:18 bei einer Ausbeute von 92%. Dies ist mit Abstand die bisher beste Methode zur Synthese von (14), denn mit Methylmagnesiumbromid^[7], Dimethylmagnesium^[7] und Methylolithium^[8] beträgt das Verhältnis nur 60:40, 65:35 bzw. 65:35.



Die Möglichkeit der asymmetrischen Induktion bei der Addition von (1)–(4) an 2-Phenylpropionaldehyd (16) wurde ebenfalls untersucht (Tabelle 2). Nach Cram et al. reagieren Methyl- und Phenylmagnesiumhalogenid^[9] zu den Alkoholen (17a) und (18a) bzw. (17b) und (18b) im Verhältnis 66:34 bzw. ≈4:1. Während (4) keine Verbesserung herbeiführt [(17b):(18b) wie 80:20], wird die Diastereoselektivität durch



(a), R = CH₃; (b), R = C₆H₅

Tabelle 2. Diastereoselektivität bei der Addition der Titan-Agentien (1)–(4) an 2-Phenylpropionaldehyd (16) zu den Alkoholen (17) und (18).

Titan-Agens	T [°C]	t [h]	Solvens	(17):(18) [a]	R
(1)	-78	2	CH ₂ Cl ₂	81:19	Me
(2)	-78	1	CH ₂ Cl ₂	80:20	Me
(2)	-96	2	CH ₂ Cl ₂	82:18	Me
(3)	[b]	4	CH ₂ Cl ₂	88:12	Me
(3)	-10	2	CH ₂ Cl ₂	85:15	Me
(3)	0	2	THF	88:12	Me
(4)	-78	0.5	CH ₂ Cl ₂	80:20	Ph

[a] Alle Reaktionen hatten einen Umsatz von >90%. [b] Man ließ das auf -40 °C gekühlte Gemisch langsam auf 0 °C kommen.