

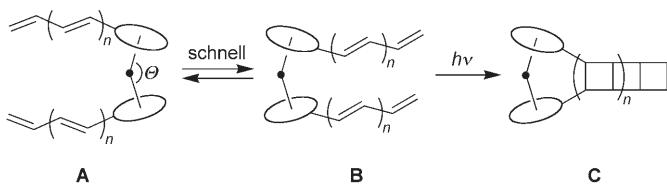
Bildung eines metallorganischen Ladderan-Derivats durch eine dynamische topochemische Reaktion**

Jan Paradies, Ingo Greger, Gerald Kehr, Gerhard Erker,* Klaus Bergander und Roland Fröhlich

Professor Manfred Christl zum 65. Geburtstag gewidmet

Topochemische Reaktionen eröffnen einzigartige Möglichkeiten für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung.^[1] Typische Beispiele sind die Bildung von Cyclobutanen und Ladderanen^[2,3] (anellierten Oligocyclobutanen) durch photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen zwischen substituierten Alkenen, die in einem Kristallgitter,^[4] an starren organischen Gerüsten^[5] oder durch Assoziation über Wasserstoffbrücken^[6] in einer geeigneten räumlichen Orientierung vorliegen. Die Bildung von Cyclobutanringen durch photochemische [2+2]-Cycloaddition wird oft dann beobachtet, wenn sich die beteiligten π -Systeme nahe genug sind ($\leq 3.6 \text{ \AA}$) – bei größerem Abstand der einzelnen Oligo-enketten im Kristall oder in Lösung findet diese Reaktion nicht mehr statt.^[5] Eine Alternative könnte sich dadurch eröffnen, dass man Butadienylsubstituenten an den Cyclopentadienyl(Cp)-Ringen eines gewinkelten Metallocens anbringt ($\Theta < 180^\circ$, siehe Schema 1). In solchen konformativ flexiblen Systemen^[7] könnten die Dienylsubstituentenpaare einander nahe genug kommen, um Cyclobutane oder gar Ladderane durch photochemische [2+2]-Cycloadditionen zu bilden.

Ausgehend von Arbeiten zu den verwandten ansa-Metallocenen^[8] gelang uns jetzt die Bildung eines metallorgani-



Schema 1.

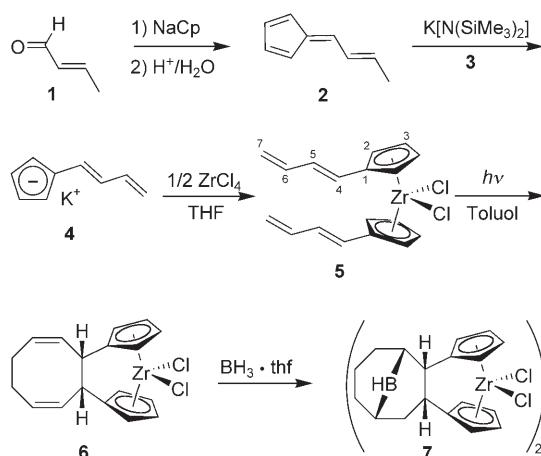
[*] Dr. J. Paradies, Dipl.-Chem. I. Greger, Dr. G. Kehr, Prof. Dr. G. Erker, Dr. K. Bergander, Dr. R. Fröhlich^[+]
Organisch-Chemisches Institut
Universität Münster
48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36503
E-Mail: erker@uni-muenster.de

[+] Röntgen-Kristallstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

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

schen Cyclooctadien-Derivats und eines isomeren kleinen Ladderansystems durch solch eine dynamische topochemische Reaktion an einem gewinkelten Gruppe-4-Metallocen. Die Synthese der Ausgangsverbindung, Bis(butadienylcyclopentadienyl)dichlorozirconium (**5**), erfolgte auf dem Fulvenweg.^[9] Das Fulven **2** wurde durch Kondensation von Crotonaldehyd mit Natriumcyclopentadienid gefolgt von hydrolytischer Aufarbeitung hergestellt.^[10] Die anschließende Deprotonierung mit Kaliumhexamethyldisilazid (**3**) bei 0°C in Diethylether lieferte Kalium(butadienylcyclopentadienid) (**4**), das dann in einer Transmetallierungsreaktion mit Zirconiumtetrachlorid bei -78°C in THF den Zirconiumkomplex **5** als gelben Feststoff in 78% Ausbeute lieferte (Schema 2).



Schema 2.

Photolyse von **5** bei Raumtemperatur (Philips HPK 125, Pyrex-Filter, Toluol) führte zur Umwandlung des Ausgangsmaterials innerhalb von ungefähr einer Stunde. Aus der Reaktionsmischung wurde Komplex **6** isoliert, das Produkt der formalen intramolekularen [4+4]-Cycloaddition. Die Verbindung **6** wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 1, Einkristalle aus Toluol). Das System hat ein C₁-symmetrisches, Cyclooctadienylen-verbrücktes ansa-Metallocengertüst. Die C₂-Brücke (C₆-C₁₃ 1.556(4) Å) findet sich an der engen Rückseite des gewinkelten Metallocens (Cp_{Zentroid}-Zr-Cp_{Zentroid} Winkel 125.0°). Der doppelt ungesättigte C₈-Ring zeigt eine verzerrte cisoide Wannenkonformation – beide inneren Doppelbindungen

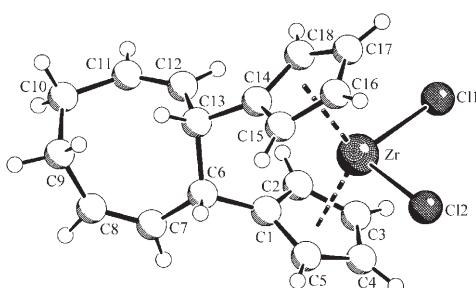


Abbildung 1. Molekülstruktur des Cyclooctadienylen-verbrückten ansa-Metallocens **6** im Kristall.

(C₇-C₈ 1.328(4) Å, C₁₁-C₁₂ 1.319(4) Å) sind dabei zur gleichen Seite des gewinkelten Metallocens hin ausgerichtet.

Komplex **6** verhält sich wie ein typisches Cyclooctadien-Derivat. Bei der Umsetzung mit dem Boran-THF-Komplex wird BH₃ addiert. Aus der Reaktionsmischung haben wir einen Einkristall des metallorganischen 9-BBN-Derivats **7** isoliert. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis der Röntgen-Kristallstrukturanalyse für dieses [B]-(μ -H)₂-[B]-Dimer.

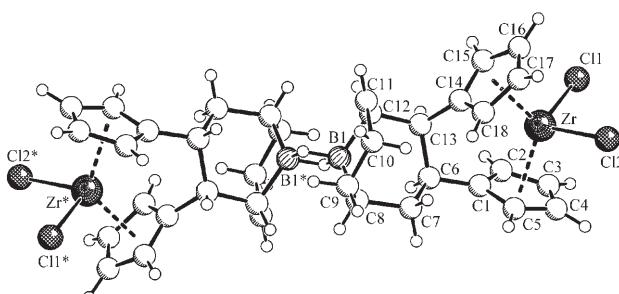
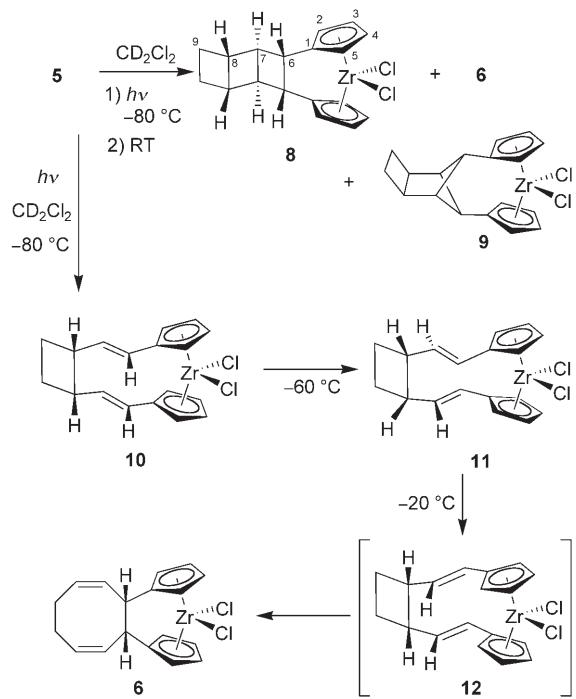


Abbildung 2. Molekülstruktur des metallorganischen 9-BBN-Derivats **7** im Kristall.

Die Photolyse von **5** in Dichlormethan bei tiefer Temperatur zeigte ein komplexes System von Reaktionswegen. Die Produktverhältnisse hingen entscheidend von den genauen Reaktionsbedingungen ab. In einem typischen Experiment lieferte die Bestrahlung von **5** bei -80°C (Quarz-Filter, CD₂Cl₂, 4 Stunden) eine Mischung von vier Produkten. Einem Hauptprodukt (Ausbeute ca. 35%) schreiben wir aufgrund seiner charakteristischen NMR-Spektren die Struktur des C_s-symmetrischen Ladderan-Derivats **8** zu. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein ABCD-Aufspaltungsmuster der Protonen eines Paares symmetriäquivalenter Cp-Liganden. Die verbrückende Ladderan-Einheit ergibt fünf Signalgruppen gleicher Intensität, nämlich drei Resonanzen für die tertiären Cyclobutan-CH-Gruppen und zwei Resonanzen für die exo/endo-Protonen der CH₂-CH₂-Gruppe des endständigen Vierrings. Eine detaillierte NMR-Analyse (einschließlich NOE-Experimenten) ergab eine all-exo-Verknüpfung der Vierringe in **8** (Details siehe *Experimentelles* und die Hintergrundinformationen).

Einem zweiten Produkt (Ausbeute ca. 20%) haben wir die Struktur des Isomers **9** zugeordnet, dessen nicht symmetriäquivalente Cp-Liganden jeweils ein AA'BB'-¹H-NMR-Spinsystem aufweisen. Die verbrückende Tricyclo-[4.1.1.0^{2,5}]octandiyli-Einheit liefert einen Satz von sechs ¹H-NMR-Resonanzen im Intensitätsverhältnis 2:2:2:2:1:1 und entsprechend fünf ¹³C-NMR-Signale (2:2:2:1:1; Details in *Experimentelles* und in den Hintergrundinformationen). Weiterhin wurden das Cyclooctadien(cod)-Produkt **6** (Ausbeute ca. 25%) und ein bisher nicht identifiziertes Nebenprodukt gebildet.

Die Photolyse von **5** bei -80°C (Quarz-Filter, CD₂Cl₂, 1 h) mit direkter NMR-spektroskopischer Analyse bei tiefer Temperatur gab Hinweise auf mögliche Primärprodukte (Schema 3). Wieder wird die Bildung des Ladderan-Derivats **8** beobachtet (ca. 30%). Es wird begleitet von einem neuen Hauptprodukt (**10**, ca. 60%), das auch C_s-symmetrisch ist.



Schema 3.

Dieses zeigt die typischen Signale eines Cyclobutanrings (^{13}C -NMR: $\delta = 44.1$ (C8), 23.7 ppm (C9); ^1H -NMR: $\delta = 2.35$, 2.08 (H9^a/H9^b), 3.41 ppm (H8)), der in diesem Fall durch die photochemische [2+2]-Cycloaddition zwischen den endständigen H₂C=CH-Gruppen der Butadienyl-Einheiten von **5** entsteht. Dabei bleiben die internen *trans*-CH=CH-Gruppen der Substituenten erhalten (^1H -NMR: $\delta = 5.68/6.07$ ppm (H6/H7, *trans*- $J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz); ^{13}C -NMR: $\delta = 122.5$, 137.5 ppm). Wie erwartet, liefert die Verbindung **10** vier Signale für Methinprotonen der beiden symmetrieäquivalenten Cp-Liganden (^1H -NMR: $\delta = 6.81$, 6.72, 6.59, 6.01 ppm (H2–H5); Details siehe Hintergrundinformationen). Bei der Aufnahme weiterer NMR-Spektren unter Temperaturerhöhung bis auf Raumtemperatur blieb das Ladderan-Derivat **8** unverändert, es fand aber eine stufenweisen Umwandlung von **10** statt: Bei ca. -60°C lagert sich **10** in ein Isomer um, dem wir die Struktur des C_1 -symmetrischen Konformers **11** zuordnen. Es zeigt Signale für zwei unterschiedliche interne *trans*-CH=CH-Bindungen (^1H -NMR: $\delta = 5.90/6.29$ ($^3J = 16.5$ Hz, H6/H7); 6.16/5.86 ppm ($^3J = 16.6$ Hz, H6'/H7')), ^{13}C -NMR: $\delta = 124.1/139.8$ (C6/C7), 123.2/135.7 ppm (C6'/C7')) sowie die entsprechenden – jetzt paarweise verschiedenen – Signale des endständigen Cyclobutanrings (^{13}C -NMR: $\delta = 42.8/42.3$ (C8/C8'), 23.3/21.0 ppm (C9/C9')). Die Temperaturerhöhung auf -20°C führte schließlich zum cod-Derivat **6**. Vermutlich verläuft diese Reaktion über eine weitere konformative Umlagerung von **11** zum metallorganischen „(s-*cis*)-*cis*-Divinylcyclobutan“-Derivat **12**, das aber unter diesen Bedingungen nicht stabil ist, sondern sich in einer thermischen Cope-Umlagerung in **6** umwandelt. Möglicherweise entsteht das Produkt **9** durch eine photochemische Folgereaktion aus dem Zwischenprodukt **11**, dies bedarf aber noch der Bestätigung durch detaillierte mechanistische Untersuchungen.

Die Photolyse von **5** wurde auch im präparativen Maßstab durchgeführt (18 h, -80°C , CH_2Cl_2 , Pyrex-Filter). Aus dem Produktgemisch wurde das cod-Derivat **6** durch Hydroborierung entfernt (siehe Schema 2). Kristallisation aus *n*-Heptan ergab eine Mischung des Ladderan-Derivats **8** mit seinem Isomer **9** (Verhältnis ca. 1:1; ca. 40 % Ausbeute).

Wir haben die besonderen Eigenschaften der konformativ schnell äquilibrierenden gewinkelten Metallocene genutzt, um konjugierte Dienketten in einen hinreichend kurzen Abstand für eine – aus typischen topochemischen Reaktionen bekannte – C-C-Verknüpfung zu bringen. In unserem Fall liefert die rasche photochemische [2+2]-Cycloaddition zwischen den Butadienyl-CH=CH₂-Endgruppen im Sinne einer *dynamischen topochemischen Reaktion* das Cyclobutan-Derivat **10**, das in einer Serie von Folgereaktionen in das neue metallorganische cod-Derivat **6** umgewandelt wurde. In einer vermutlich konkurrierenden Reaktion bildet sich das ungewöhnliche metallorganische Ladderan-Derivat **8**. Die hier beobachteten Reaktionen am gewinkelten Gruppe-4-Metallocengerüst zeigen, dass intramolekulare C-C-Verknüpfungen an geeigneten dynamischen Templayen das topochemische Reaktionsprinzip um eine interessante Methode erweitern könnten.

Experimentelles

5: ^1H -NMR (599.8 MHz, C_7D_8 , 25 °C): $\delta = 6.32$ (m, 2 H, H5), 6.21 (m, 2 H, H6), 6.07 (d, $J = 15.6$ Hz, 2 H, H4), 5.97 (m, 4 H, H2), 5.78 (m, 4 H, H3), 5.12 (dd, 2 H, H7_{cis}), 4.97 ppm (dd, 2 H, H7_{trans}); ^{13}C -NMR (150.8 MHz, C_7D_8 , 25 °C): $\delta = 126.8$ (C1), 115.2/114.9 (Cp-C2/C3), 125.8, 132.1, 137.1, 118.3 ppm (Butadienyl-C4–C7). Zers.: 126 °C. C,H-Analyse (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ZrCl}_2$: ber. C 54.53, H 4.58; gef. C 54.74, H 4.65.

6: ^1H -NMR (599.8 MHz, C_7D_8 , 25 °C): $\delta = 6.46$ (m, 2 H, H4), 6.31 (m, 2 H, H3), 5.70 (m, 2 H, H2), 5.40 (m, 2 H, H5), 5.32 (m, 2 H, H8), 5.28 (m, 2 H, H7), 4.01 (m, 2 H, H6), 2.13 (m, 2 H, H9^a), 1.70 ppm (m, 2 H, H9^b). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (150.8 MHz, C_7D_8 , 25 °C): $\delta = 136.9$ (C1), 130.4 (C7), 129.3 (C8), 124.8 (C4), 121.6 (C3), 110.5 (C2), 109.3 (C5), 46.2 (C6), 27.9 ppm (C9). C,H-Analyse (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ZrCl}_2$: ber. C 54.53, H 4.58; gef. C 54.58, H 4.92. Smp.: 128 °C.

8: ^1H -NMR (599.8 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 6.68$, 6.61, 6.37, 6.24 (je m, je 2 H, Cp), 4.01 (m, 2 H, H6), 3.13 (m, 2 H, H7), 2.78 (m, 2 H, H8), 2.52, 2.02 ppm (je m, je 2 H, H9^a, H9^b). ^{13}C -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 140.1$ (C1), 124.1, 121.7, 110.1, 109.2 (C2–C5 von Cp), 48.3 (C6), 44.7 (C7), 41.5 (C8), 25.3 ppm (C9).

9: ^1H -NMR (599.8 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 6.72$, 6.02 (je m, je 2 H, Cp), 6.66, 5.90 (je m, je 2 H, Cp), 3.65 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H, CH), 3.02 (m, 2 H, CH), 2.77 (m, 2 H, CH), 2.63 (d, $J = 4.9$ Hz, 1 H, CH), 2.35, 1.70 ppm (je m, je 2 H, CH₂). $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (150.8 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 124.0$, 111.6 (Cp'), 124.0, 111.3 (Cp), 50.7 (CH), 49.6 (CH), 39.1 (CH), 38.7 (CH), 22.8 ppm (CH₂).

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **6**: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Zr}$, $M_r = 396.44$, $a = 7.981(1)$, $b = 8.030(1)$, $c = 13.336(1)$ Å, $\alpha = 102.14(1)$, $\beta = 106.37(1)$, $\gamma = 94.89(1)^\circ$, $V = 792.1(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.662 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.021 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur ($0.629 \leq T \leq 0.749$), $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (No. 2), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 198$ K, ω - und ϕ -Scans, 9869 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.67$ Å⁻¹, 3848 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.34$) und 3531 beobachtete ($I \geq 2\sigma(I)$), 190 verfeinerte Parameter, $R = 0.034$, $wR^2 = 0.084$.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **7**: $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{Zr}_2\text{ClHCl}_3$, $M_r = 1057.28$, $a = 7.332(1)$, $b = 14.562(1)$, $c = 18.614(1)$ Å, $\beta = 90.82(1)^\circ$, $V = 1987.2(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.767 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.228 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur ($0.640 \leq T \leq 0.941$), $Z = 2$, monoklin,

Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 14), $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 198 \text{ K}$, ω - und ϕ -Scans, 12978 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 4541 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.043$) und 3681 beobachtete ($I = \geq 2\sigma(I)$), 255 verfeinerte Parameter, $R = 0.064$, $wR^2 = 0.204$.

Weitere Angaben zu den Strukturanalysen einschließlich der verwendeten Programme finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 23. April 2006,
veränderte Fassung am 31. Juli 2006
Online veröffentlicht am 20. Oktober 2006

Stichwörter: Cycloadditionen · Ladderane · Photochemie · Topochemische Reaktion · Zirconocene

- [1] a) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996–2000; b) G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2014–2021; c) J. Bregman, K. Osaki, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2021–2030; siehe auch: D. J. Tantillo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1075–1078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1033–1036.
- [2] H. Hopf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2928–2931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2822–2825.
- [3] a) J. S. S. Damsté, M. Strous, W. I. C. Rijpstra, E. C. Hopmans, J. A. J. Geenevasen, A. C. T. Duin, L. A. van Niftrik, M. S. M. Jetten, *Nature* **2002**, *419*, 708–712; b) M. M. M. Kuypers, A. O. Sliekers, G. Lavik, M. Schmidt, B. B. Jorgensen, J. G. Kuenen, J. S. S. Damsté, M. Strous, M. S. M. Jetten, *Nature* **2003**, *422*, 608–611; c) V. Mascitti, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15664–15665.
- [4] X. Gao, T. Friščić, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 234–238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 232–236.
- [5] a) H. Hopf, H. Greiving, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 685–687; b) H. Zitt, I. Dix, H. Hopf, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2298–2307; c) H. Greiving, H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 558–566; d) H. Hopf, H. Greiving, C. Beck, I. Dix, P. G. Jones, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 567–581.
- [6] D. B. Varshney, X. Gao, T. Friščić, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 662–666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 646–650.
- [7] a) C. Krüger, M. Nolte, G. Erker, S. Thiele, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 995–999; b) M. Knickmeyer, G. Erker, T. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9623–9630; c) T. Jödicke, F. Menges, G. Kehr, U. Höweler, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2097–2106.
- [8] a) G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10983–10984; b) G. Erker, S. Wilker, C. Krüger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, *12*, 2140–2151; c) W.-L. Nie, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 313–317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 310–313.
- [9] a) K. Ziegler, W. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 101–109; b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *589*, 91–121; c) M. F. Sullivan, W. F. Little, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 277–285; d) P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 43–51; e) J. Okuda, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1075–1077; f) G. Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 642–644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 628–629; g) G. Erker, R. Nolte, R. Aul, S. Wilker, C. Krüger, R. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7594–7602; h) R. R. Squires, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 461–467.
- [10] M. Neuenschwander, D. Meuche, H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1022–1032.