

JOM 23637

## Neue Synthesen und Reaktionen ungesättigter Heterotitanacyclen

Stefan Dürr, Udo Höhlein und Rainer Schobert

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, W-8520 Erlangen (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Februar 1993)

### Abstract

Dicarbonyltitanocene reacts chemoselectively with difunctional carbonyl compounds such as 1,2-diketones and 1,4-diketo-2-enes, with  $\alpha$ -ketothioketones,  $\alpha$ -ketoimines and azodicarbonic esters and -amides to yield the corresponding, mostly new, heterotitanacycles that are capable of a lot of useful follow-up reactions. These chelate complexes, containing three to four heteroatoms, allow the substitution of the entire titanocene fragment by carbon (formation of vinylenic carbonates and the thia-derivatives of these) or by further heteroatoms like boron or phosphorus (formation of boroles and phosphonic acid derivatives), thus retaining the cyclofunctionality. Alternatively, some of the new chelate complexes can be readily C–C-chain-lengthened via a deprotonating/alkylating sequence, leaving the metallacycle unaffected.

### Zusammenfassung

Dicarbonyltitanocen reagiert chemoselektiv mit difunktionellen Carbonylverbindungen wie vicinalen Diketonen und deren Vinylogen, mit  $\alpha$ -Ketothioketonen,  $\alpha$ -Ketoimininen und Azodicarbonsäureestern und -amiden zu den entsprechenden, überwiegend neuen Heterotitanacyclen, die eine Vielzahl von Folgereaktionen eingehen können. Die drei oder vier Heteroatome enthaltenden Chelatkomplexe lassen, unter Erhalt der Cyclofunktionalität, den Ersatz des Titanocenfragments durch Kohlenstoff (Bildung von Vinylencarbonaten und deren Schwefelanaloga) oder durch weitere Heteroatome wie Bor oder Phosphor (Bildung von Borolen bzw. Phosphonigsäurederivaten) zu. Einige Chelatkomplexe erlauben alternativ eine C–C-verknüpfende Funktionalisierung des intakten Metallacyclus durch eine Deprotonierungs-/Alkylierungssequenz.

## 1. Einleitung

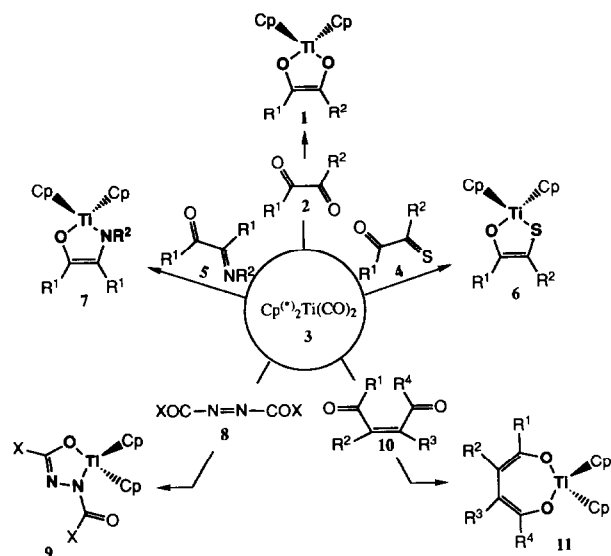
Wir haben bereits früher an anderer Stelle [1,2] ausführlich über die Synthese von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-2,5-dioxacyclopent-3-enen **1** durch oxidative Addition von vicinalen Diketonen **2** an *in-situ* erzeugtes "reaktives Titanocen" [1] sowie die reichhaltige organische Folgechemie von **1** berichtet. Im folgenden werden die analogen Umsetzungen anderer difunktioneller Carbonylverbindungen mit Dicarbonyltitanocen **3** [3] zu — überwiegend neuen — ungesättigten, fünf- bzw. siebengliedrigen Heterotitanacyclen mit drei bzw. vier Heteroatomen im Ring beschrieben. Besonderes Augenmerk wurde wieder auf die organisch-präparative Brauchbarkeit der neuen Chelatkomplexe gelegt.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthesen

Setzt man Dicarbonyltitanocen **3** anstelle von "reaktivem Titanocen" mit difunktionellen Carbonylverbindungen um, so sind auch empfindlichere Heterotitanacyclen bequem und in hohen Ausbeuten zugänglich. Schema 1 gibt einen generellen Überblick über diese Reaktionen. Es konnten etliche neue bisaryl- aber auch deutlich instabilere bisalkylsubstituierte Chelatkomplexe **1** dargestellt werden (vgl. Tabelle 1), die auf andere Weise nicht zugänglich sind. In ähnlicher Weise erhält man durch oxidative Addition der heteroanalogen  $\alpha$ -Ketothioketone **4** [4] bzw.  $\alpha$ -Ketoimine **5** [5] an **3** in toluolischer Lösung unter Verdrängung von Kohlenmonoxid die entsprechenden, bisher unbekanntenen 2-Thia-5-oxatitanacyclopent-3-ene **6** bzw. 2-Aza-5-oxatitanacyclopent-3-ene **7** in Form grüner, im

Correspondence to: Dr. R. Schobert.

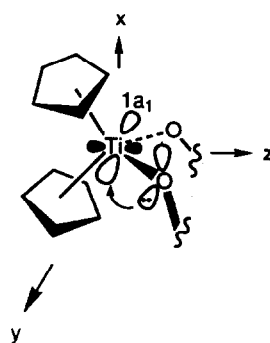



Schema 1.

Falle von **7** stark luftempfindlicher Kristalle (vgl. Tabelle 1). Die Bildung von **7** ist nach drei Tagen, die von **6** schon nach *ca.* einer Stunde vollständig. Durch Ausweitung der von Kisch [6] beschriebenen Umsetzung von **3** mit Azodicarbonyläthern **8** ( $X = OR$ ) auf die -amide **8** ( $X = NR^1R^2$ ) konnten die neuen Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-oxa-4,5-diaza-cyclopent-3-ene **9** als fünfgliedrige Heterocyclen mit nur noch einem Kohlenstoffatom im Ring in Form intensiv gefärbter Kristalle von beachtlicher Luft- und Feuch-

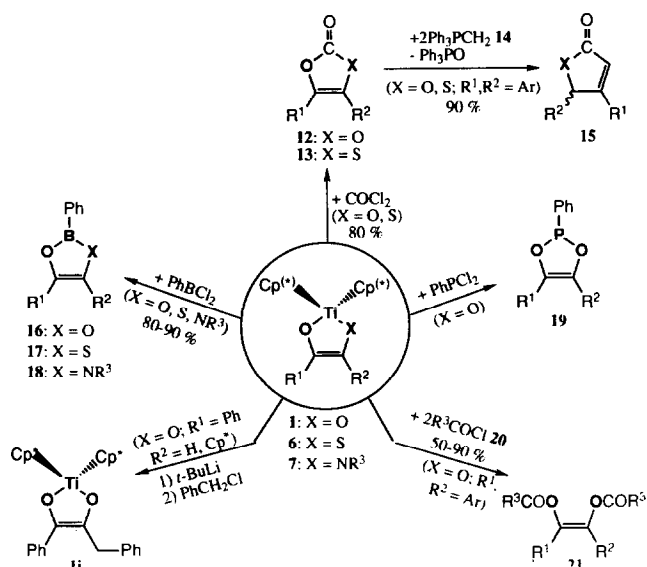
tigkeitsempfindlichkeit erhalten werden (vgl. Tabelle 1).

Dagegen reagieren die (2*Z*)-En-1,4-dione **10**, die formalen "Carboanaloge" von **8**, mit **3** unter Bildung der Chelatkomplexe **11**. Diese zeichnen sich, trotz des thermodynamisch ungünstigen Siebenrings, der mit acht  $\pi$ -Elektronen außerdem antiaromatisch sein sollte, durch überraschende thermische Stabilität (**11b** ( $R^1 = R^4 = Ph$ ,  $R^2 = R^3 = H$ ) schmilzt unzersetzt bei 185°C!) und chemische Inertheit, verglichen mit den Chelatkomplexen **1** aus. Grund hierfür dürfte die größere Flexibilität des Siebenrings im Vergleich zum starren Fünfring sein, die durch Verdrillung um die z-Achse eine kolineare Ausrichtung der "lone pairs" an den Sauerstoffatomen und des weitgehend metallzentrierten LUMO von  $1a_1$ -Symmetrie am Titan und

TABELLE 1. Heterotitanacyclen **1**, **6**, **7** und **9** durch Reaktion von Dicarboxyltitanocen **3** mit difunktionellen Carbonylverbindungen <sup>a</sup>

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausbeute (%), Farbe
<b>1a</b>	Ph	Ph	–	–	95, dunkelgrün
<b>1b</b> (Cp*)	Ph	Ph	–	–	95, rotviolett
<b>1c</b>	<i>p</i> (MeO)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> (MeO)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	–	–	80, dunkelgrün
<b>1d</b>	<i>p</i> Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	–	–	86, dunkelgrün
<b>1e</b>	2-furyl	2-furyl	–	–	89, dunkelgrün
<b>1f</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	–	–	79, violett-schwarz
<b>1g</b> (Cp*)	Ph	H	–	–	66, rotviolett
<b>1h</b>			–	–	74, dunkelblau
<b>6a</b>	Ph	Ph	–	–	88, grün
<b>6b</b>	<i>p</i> (MeO)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> (MeO)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	–	–	74, dunkelgrün
<b>6c</b>	<i>p</i> (CH <sub>3</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> (CH <sub>3</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	–	–	94, grün
<b>7a</b>	Ph	Ph	Ph	–	87, dunkelgrün
<b>9a</b>	–	–	–	OCH <sub>3</sub>	87, grün
<b>9b</b>	–	–	–	1-piperidyl	82, tiefrot
<b>9c</b>	–	–	–	1-morpholyl	79, tiefrot
<b>9d</b>	–	–	–	1-(N-Me)-piperazyl	80, tiefrot
<b>9e</b>	–	–	–	1-(N-Ph)-piperazyl	77, tiefrot

<sup>a</sup> Spektroskopische und physikalische Daten siehe Experimenteller Teil.



Schema 2.

damit hohe Mehrfachbindungsanteile der Ti–O-Bindungen ermöglicht.

## 2.2. Reaktionen

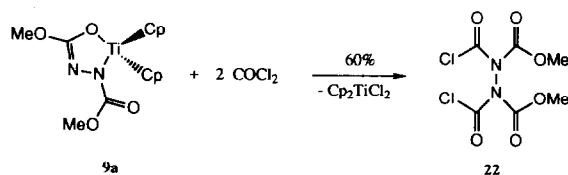
Die fünfgliedrigen Chelatkomplexe **6** und **7** gehen zum Teil eine ähnlich reichhaltige organische Folgechemie ein, wie die von uns bereits gründlich untersuchten Titanadioxacyclopentene **1** [1,2]. So reagieren **1** und **6** mit Phosgen unter Erhalt der Cyclofunktionalität in guten Ausbeuten zu Vinylencarbonaten **12** bzw. deren Schwefelanaloga **13**. Diese besitzen selbst ein erhebliches synthetisches Potential, was die von uns neu gefundene Reaktion mit Methylentriphenylphosphan **14** zu Butenoliden bzw. Thiabutenoliden **15** nur bestätigt.

Das Titanocenfragment läßt sich aber auch durch weitere Heteroatome wie Bor oder Phosphor ersetzen, wobei Borole **16–18** bzw. Phosphonigsäurederivate **19** gebildet werden. Das Triphenyl-1,3,2-oxazaborol **18a** ( $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Ph}$ ), einer der wenigen bekannten und kaum untersuchten Vertreter dieser Heterocyclenklasse [7], läßt sich so in 84% Ausbeute bequem und sauber darstellen. Bemerkenswerterweise besitzt **18a** nach einer von uns durchgeführten Röntgenstrukturanalyse [8\*] einen völlig planaren Ring mit recht ähnlichen Abständen zwischen allen fünf Atomen.

Die Chelate **1** ( $R^1, R^2 = \text{Aryl}$ ) reagieren mit zwei Äquivalenten Acylchlorid **20** in 50–90% Ausbeute zu (Z)-Endioldestern **21**. Obwohl etliche Synthesemetho-

den für **21** bekannt sind [9], ist die hier vorgestellte konkurrenzfähig, da Lösungen von **1** direkt und ohne weitere Reinigung umgesetzt werden können. Die Basenstabilität des Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan-2,5-dioxacyclopent-3-en-rings der Komplexe **1** erlaubt alternativ zu demetallisierenden Folgeumsetzungen auch eine C–C-verknüpfende Funktionalisierung des intakten Metallacyclus für den Fall, daß  $R^1$  bzw.  $R^2 = \text{H}$ , durch eine Deprotonierungs-/Alkylierungssequenz. So läßt sich etwa der Komplex **1g** ( $\text{Cp}^*, R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$ ) mit *t*-Butyllithium/Benzylchlorid zum kettenverlängerten Chelat **1i** umsetzen, ohne daß die für andere  $\alpha$ -lithiierte Enolether typischen Nebenreaktionen (Reaktion als Elektrophil mit weiterem *t*-Butyllithium oder Fritsch–Buttenberg–Wiechell-Umlagerung) auftreten; dies dürfte dem stark elektronenliefernden Effekt der  $\text{Cp}^*$ -Liganden zuzuschreiben sein. Das Schema 2 stellt noch einmal alle neuen Reaktionen der fünfgliedrigen Heterotitanacyclen **1**, **6** und **7** im Überblick zusammen.

Gegenwärtig befassen wir uns eingehend mit der Chemie der Chelatkomplexe **9**, wo die Anwesenheit von vier Heteroatomen im Fünfring eine hohe Reaktivität erwarten läßt. Erste Untersuchungen bestätigen dies bereits. So läßt sich **9a** ( $X = \text{OCH}_3$ ) ohne weiteres mit zwei Äquivalenten Phosgen unter Erhalt der N–N-Bindung zum Dichlorid **22** acylieren, das in Form mäßig luftempfindlicher, farbloser Kristalle anfällt:



Schema 3.

## 3. Experimenteller Teil

Dicarbonyltitanocen **3** [3] sowie die difunktionellen Carbonylverbindungen **2**, **4** [4], **5** [5], **8** und **10** wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle anderen Reagentien waren handelsübliche Präparate, die ohne weitere Reinigung verwendet wurden. Sämtliche Umsetzungen wurden in absoluten Solventien unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

### 3.1. 1,6,7,11 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Eine Lösung von 2.34 g (10.00 mmol) Dicarbonyltitanocen **3** (bzw. 3.74 g (10.00 mmol) Decamethyldicarbonyltitanocen **3\***) in *ca.* 50 ml Toluol wird mit 10.00 mmol der entsprechenden Dicarbonylverbindung **2**, **4**, **5** bzw. **10** versetzt und bei Raumtemperatur solange

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturlist an.

gerührt, bis die Reaktion beendet ist. Sodann wird das Solvens im Hochvakuum abgedampft und der Rückstand aus Toluol/Hexan bei 0°C umkristallisiert: *Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3,4-diphenyl-cyclopent-3-en (**1a**): 3.69 g (95%) aus 2.10 g Benzil als tiefgrüne Kristalle, Fp. > 250°C. IR (0.2 M in THF):  $\nu = 3050, 2990, 1590, 1430, 1260, 1015, 805 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.09$  (s, 10H, Cp-H); 7.18–7.38 ppm (m, 10H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 112.6; 127.2; 128.0; 128.3; 137.0; 147.8$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 388 [M^+]$ , 323 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ]. Gef.: C, 74.15; H, 5.07.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ti}$  (388.3) ber.: C, 74.23; H, 5.15%.

*Bis*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3,4-diphenyl-cyclopent-3-en (**1b**): 5.00 g (95%) aus 2.10 g Benzil als rotviolette Kristalle, Fp. 139°C. IR (0.2 M in  $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu = 2980, 1630, 1590, 1430, 1260, 1025, 805 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.85$  (s, 30H,  $\text{CH}_3$ ); 7.05–7.65 ppm (m, 10H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.6; 124.4; 126.9; 127.3; 129.0; 140.4; 152.9$  ppm. MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 528 (23) [ $M^+$ ], 369 (6) [ $M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$ ], 318 (100) [ $M^+ - (\text{PhCO})_2$ ]. Gef.: C, 77.05; H, 7.47.  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Ti}$  (528.6) ber.: C, 77.26; H, 7.63%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3,4-di(*p*-methoxyphenyl)-cyclopent-3-en (**1c**): 3.58 g (80%) aus 2.70 g 4,4'-Dimethoxybenzil als dunkelgrüne Kristalle, Fp. > 250°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 2820, 1595, 1490, 1440, 1260, 1040, 805 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.79$  (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.04 (s, 10H, Cp-H); 7.18–7.04 ppm (m, 8H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.2; 112.1; 113.5; 129.4; 129.9; 146.9; 158.9$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 448 [M^+]$ , 383 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 318 [ $M^+ - 2\text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 69.84; H, 5.37.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Ti}$  (448.3) ber.: C, 69.65; H, 5.39%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3,4-di(*p*-bromphenyl)-cyclopent-3-en (**1d**): 4.70 g (86%) aus 3.68 g 4,4'-Dibrombenzil als dunkelgrüne Kristalle, Fp. > 250°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1585, 1390, 1070, 1010, 925, 830, 810 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.10$  (s, 10H, Cp-H); 7.21–7.37 ppm (m, 8H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 113.1, 121.3, 129.6, 131.4, 135.7, 147.0$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 546 [M^+]$ , 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 52.84; H, 3.35.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Ti}$  (546.1) ber.: C, 52.79; H, 3.32%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3,4-di(2'-furyl)-cyclopent-3-en (**1e**): 3.28 g (89%) aus 1.90 g Furiol als dunkelgrüne Kristalle, Fp. > 250°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1440, 1020, 810 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.12$  (s, 10H, Cp-H); 6.41–7.41 ppm (m, 8H, Furyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 108.5, 110.9, 113.4, 139.7, 141.9, 149.7$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 368 [M^+]$ , 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 65.33;

H, 4.38.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ti}$  (368.2) ber.: C, 65.24; H, 4.38%. *Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3,4-dimethyl-cyclopent-3-en (**1f**): 2.09 g (79%) aus 0.86 g Diacetyl als violetschwarze Kristalle, Fp. 100°C (Zers.). Infolge der extremen Empfindlichkeit von **1f** in Lösung konnten keine sauberen Spektren erhalten werden. Gef.: C, 63.76; H, 6.17.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ti}$  (264.2) ber.: C, 63.66; H, 6.11%.

*Bis*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)titana-2,5-dioxa-3-phenyl-cyclopent-3-en (**1g**): 3.14 g (66%) aus 1.34 g Phenylglyoxal als rotviolette Kristalle. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 2850, 1590, 1370, 1140, 1020, 875, 760 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.87$  (s, 30H,  $\text{CH}_3$ ); 7.03 (t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H, =CH); 7.21–7.45 ppm (m, 5H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.6; 104.1; 121.8; 123.7; 127.9; 129.0; 139.4; 150.9$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 452 [M^+]$ , 318 [ $\text{Cp}_2^*\text{Ti}^+$ ], 136 [ $M^+ - \text{Cp}_2^*\text{Ti} + 2\text{H}$ ]. Gef.: C, 74.40; H, 8.14.  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Ti}$  (452.5) Ber.: C, 74.33; H, 8.02%.

6,6-*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,8,8-trimethyl-5,7-dioxa-6-titanacyclopenteno[1,2-*b*]-bicyclo[2.2.1]-2-hepten (**1h**): 2.72 g (79%) aus 1.66 g ( $\pm$ )-Campherchinon als dunkelblaue Kristalle, Fp. > 250°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1430, 1015, 800 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$ –1.56 (m, 14H); 5.60 (s, 5H, Cp-H); 5.96 ppm (s, 5H, Cp-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.6$  und 113.7 (Cp-C) ppm. MS (70 eV),  $m/z = 344 [M^+]$ , 329 [ $M^+ - \text{Me}$ ], 278 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_6$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 69.93; H, 7.08.  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Ti}$  (344.3) Ber.: C, 69.77; H, 7.03%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-thia-5-oxa-3,4-diphenyl-cyclopent-3-en (**6a**): 3.56 g (88%) aus 2.26 g Monothiobenzil als grünes Kristallpulver, Fp. 154–155°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1590, 1425, 1020, 810 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.09$  (s, 10H, Cp-H); 7.14–7.35 ppm (m, 10H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 112.0; 126.4; 127.6; 127.7; 128.1; 129.7; 135.9; 142.7; 162.6$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 404 [M^+]$ , 339 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 71.16; H, 5.04.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{OSTi}$  (404.4) ber.: C, 71.29; H, 4.99%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-thia-5-oxa-3,4-di(*p*-methoxyphenyl)-cyclopent-3-en (**6b**): 3.44 g (74%) aus 2.86 g Monothio-4,4'-dimethoxybenzil als dunkelgrünes Kristallpulver, Fp. > 250°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 2850, 1600, 1440, 1250, 1035, 810 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.74$ , (s, 3H,  $\text{CH}_3^a$ ); 3.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3^b$ ); 6.04 (s, 10H, Cp-H); 6.67–7.30 ppm (m, 8H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.1; 55.2; 111.6; 113.1; 113.5; 130.2; 130.5; 130.7; 134.5; 135.8; 158.2; 159.0; 162.3$  ppm. MS (70 eV),  $m/z = 464 [M^+]$ , 399 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 67.31; H, 5.20.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{STi}$  (464.4) ber.: C, 67.24; H, 5.21%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-thia-5-oxa-3,4-di(*p*-methylphenyl)-cyclopent-3-en (**6c**): 4.06 g (94%) aus 2.54 g Monothio-4,4'-dimethylbenzil als grüne Kristalle, Fp. 134°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1400, 1220, 1180, 1100, 1015, 810, 770 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.27$  (s, 3H,  $\text{CH}_3^a$ ); 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3^b$ ); 6.05 (s, 10H, Cp-H); 6.94–7.26 ppm (m, 8H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.1$ ; 21.2; 111.8; 128.4; 128.75; 128.80; 129.5; 135.0; 135.5; 136.0; 137.4; 140.1; 162.7 ppm. MS (70 eV),  $m/z = 432 [M^+]$ , 367 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ], 119 [ $(p\text{-Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ ]. Gef.: C, 72.28; H, 5.66;  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{OSTi}$  (432.4) ber.: C, 72.22; H, 5.59%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-(phenylaza)-5-oxa-3,4-diphenyl-cyclopent-3-en (**7a**): 4.03 g (87%) aus 2.85 g Benzilmonoanil als grünes Kristallpulver, Fp. 184–185°C. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1690, 1590, 1430, 1300, 1280, 1025, 810 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.71$  (s, 10H, Cp-H); 6.51–8.06 ppm (m, 15H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 120.8$ ; 122.8; 124.5; 125.6; 126.9; 127.9; 128.4; 128.5; 129.1; 129.3; 131.6; 137.5; 138.0; 146.2; 167.7 ppm. MS (70 eV),  $m/z = 463 [M^+]$ , 398 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 333 [ $M^+ - 2\text{C}_5\text{H}_5$ ], 285 [ $M^+ - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 77.62; H, 5.44; N, 2.95.  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{ONTi}$  (463.4) ber.: C, 77.75; H, 5.44; N, 3.02%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,7-dioxa-3,4,5,6-tetraphenyl-cyclohepta-3,5-dien (**11a**): 5.10 g (90%) aus 3.88 g 1,2,3,4-Tetraphenyl-(*Z*-2)-buten-1,4-dion als dunkelgrüne Kristalle, Fp. 253°C (Zers.) (nach Reinigung durch SC an Kieselgel 60; Ether/Petrolether (1 + 2, v/v)). IR (0.2 M in THF):  $\nu = 3080, 3040, 1590, 1500, 1255, 805, 790, 760 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.06$  (s, 10H, Cp-H); 6.76–7.24 ppm (m, 20H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 115.2$ ; 118.2; 124.6; 126.3; 126.8; 127.2; 129.4; 132.5; 141.1; 141.8; 159.5 ppm. MS (70 eV),  $m/z = 566 [M^+]$ , 372 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOC}_2\text{Ph}_2^+$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 80.49; H, 5.24.  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Ti}$  (566.6) ber.: C, 80.56; H, 5.33%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,7-dioxa-3,6-diphenyl-cyclohepta-3,5-dien (**11b**): 3.72 g (90%) aus 2.36 g 1,4-Diphenyl-(*Z*-2)-buten-1,4-dion als dunkelgrüne Kristalle, Fp. 185°C. IR (KBr):  $\nu = 3040, 1590, 1260, 805 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.71$  (s, 2H, HC=); 5.93 (s, 10H, Cp-H); 7.12–7.61 ppm (m, 10H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 101.3$ , 116.2, 124.9, 127.1, 128.5, 140.2, 157.7 ppm. MS (70 eV),  $m/z = 414 [M^+]$ , 349 [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 75.28; H, 5.31.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Ti}$  (414.4) ber.: C, 75.36; H, 5.35%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,7-dioxa-3,4,6-triphenyl-cyclohepta-3,5-dien (**11c**): 3.63 g (74%) aus 3.12 g 1,2,4-Triphenyl-(*E*-2)-buten-1,4-dion als dunkelgrüne

Kristalle, Fp. 87°C. IR (Nujol):  $\nu = 2900, 2820, 1580, 1550, 1470, 1450, 1430, 1350, 1250, 1180, 1000, 800, 750, 690 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.56$  (s, 1H, HC=); 6.09 (s, 10H, Cp-H); 7.05–7.39 ppm (m, 15H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 105.7$ ; 115.4; 116.4; 124.8; 125.4; 126.6; 127.0; 127.4; 127.5; 128.1; 129.1; 131.5; 139.5; 140.4; 143.8; 157.6; 158.3 ppm. MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 490 (20) [ $M^+$ ], 425 (5) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 312 (10) [ $M^+ - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ], 178 (80) [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ], 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ]. Gef.: C, 78.51; H, 5.28.  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Ti}$  (490.4) ber.: C, 78.37; H, 5.34%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,7-dioxa-3,4-diphenyl-6-*p*-tolyl-cyclohepta-3,5-dien (**11d**): 3.78 g (75%) aus 3.26 g 1,2-Diphenyl-4-*p*-tolyl-(*E*-2)-buten-1,4-dion als dunkelgrüne Kristalle, Fp. 159–161°C (Zers.) (nach Reinigung durch SC an Kieselgel 60; Ether). IR (KBr):  $\nu = 3100, 3050, 3000, 2950, 1670, 1590, 1440, 1350, 1250, 1185, 1020, 805, 700, 660 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.35$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.51 (s, 1H, HC=); 6.13 (s, 10H, Cp-H); 7.06–7.47 ppm (m, 14H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.2$ ; 105.2; 115.4; 116.6; 124.9; 125.4; 126.6; 127.5; 128.9; 129.2; 131.6; 136.7; 136.8; 140.5; 143.9; 157.4; 158.6 ppm. MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 504 (30) [ $M^+$ ], 439 (5) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 326 (30) [ $M^+ - 2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ ], 178 [ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+$ ], 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ]. Gef.: C, 78.58; H, 5.64.  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Ti}$  (504.5) ber.: C, 78.56; H, 5.59%.

### 3.2. 9 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu einer Lösung von 2.82 g (12.00 mmol) Dicarboxyltitanocen **3** in 50 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 12.00 mmol Azodicarbonsäurediester bzw.-diamid **8** in 10 ml Toluol langsam zu. Nach 24 h gibt man unter gutem Rühren 50 ml Hexan zu. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und aus Toluol/Hexan (im Falle der Ester) bzw. aus Hexan/Ether (10 + 1, v/v; im Falle der Amide) umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man:

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-oxa-4,5-diaza-3-methoxy-6-carbomethoxycyclopent-3-en (**9a**): 3.38 g (87%) aus 1.76 g Azodicarbonsäuredimethylester als dunkelgrüne Kristalle, Fp. 120°C. IR (0.2 M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu = 3100, 2970, 1670, 1500, 1430, 1330, 1080, 820, 640 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.73$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.46 ppm (s, 10H, Cp-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.8$ ; 55.6; 117.0; 153.9; 158.1 ppm. MS (70 eV),  $m/z$  (%) = 324 (20) [ $M^+$ ], 259 (15) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 251 (25) [ $M^+ - \text{NCOOMe}$ ], 186 (100) [ $\text{CpTiNCOOMe}^+$ ], 65 (40) [ $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ]. Gef.: C, 51.68; H, 5.03; N, 8.58.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ti}$  (324.2) ber.: C, 51.87; H, 4.97; N, 8.63%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-oxa-4,5-diaza-3-((*N*-piperidyl)-6-(carboxi(*N*)-piperidyl)cyclopent-3-en (**9b**): 4.22 g (82%) aus 3.16 g Azodicarbonsäuredipiperidyl

als tiefrote Kristalle vom Fp. 149°C. IR (KBr):  $\nu = 3100, 2940, 2860, 1580, 1505, 1430, 1270, 1010, 790, 700 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53$  (mc, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 3.24 (mc, 4H,  $\text{NCH}_2$ ); 3.58 (mc, 4H,  $\text{NCH}_2$ ); 6.02 ppm (s, 10H, Cp-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.45; 24.55; 25.5; 26.2; 44.0; 46.4; 115.5; 153.4; 162.3$  ppm.  $^{15}\text{N NMR}$  (40.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.4$  (100%);  $-165.1$  (62.1%);  $-292.8$  (97.5%);  $-306.4$  ppm (74.5%). MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 430 (100) [ $M^+$ ], 365 (20) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ]; 178 (40) [ $\text{Cp}_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 61.47; H, 6.96; N, 13.09.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{Ti}$  (430.4) ber.: C, 61.39; H, 7.03; N, 13.01%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-oxa-4,5-diaza-3-((*N*-morpholyl)-6-(carboxy-(*N*-morpholyl)-cyclopent-3-en (9c): 4.12 g (79%) aus 3.07 g Azodicarbonsäuredimorpholid als tiefrote Kristalle vom Fp. 163°C. IR (KBr):  $\nu = 3100, 2960, 2860, 1580, 1510, 1250, 1105, 800, 700 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.69$  (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 6.05 ppm (s, 10H, Cp-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 43.9; 45.9; 66.7; 67.1; 116.0; 152.9; 162.1$  ppm. MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 434 (100) [ $M^+$ ], 369 (20) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 (30) [ $\text{Cp}_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 55.39; H, 5.97; N, 12.98.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ti}$  (434.3) ber.: C, 55.31; H, 6.03; N, 12.90%.

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-oxa-4,5-diaza-3-(*N'*-methyl-(*N*-piperazyl)-6-(carboxy-*N'*-methyl-(*N*-piperazyl)cyclopent-3-en (9d): 4.40 g (80%) aus 3.37 g Azodicarbonsäuredi-(*N'*-methyl-(*N*-piperazin) als tiefrotes Kristallpulver vom Fp. 60–62°C. IR (KBr):  $\nu = 3100, 2940, 2840, 1630, 1580, 1500, 1310, 1180, 1130, 1000, 800, 730 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.24$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.32 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 3.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3.67 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 6.00 ppm (s, 10H, Cp-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.5; 44.7; 45.6; 45.7; 54.1; 54.6; 115.0; 152.1; 161.3$  ppm.  $^{15}\text{N NMR}$  (40.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -151.5$  und  $-168.4$  (s, *N-N*-CO);  $-299.8$  und  $-311.6$  (*N*( $\text{CH}_2$ ) $_2$ );  $-344.0$  und  $-344.1$  (s, *N-CH}\_3). MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 460 (100) [ $M^+$ ], 395 (10) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 178 (20) [ $\text{Cp}_2\text{Ti}^+$ ]. Gef.: C, 57.39; H, 6.97; N, 18.08.  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6\text{Ti}$  (460.4) ber.: C, 57.38; H, 7.00; N, 18.25%.*

*Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-oxa-4,5-diaza-3-(*N'*-phenyl-(*N*-piperazyl)-6-(carboxy-*N'*-phenyl-(*N*-piperazyl)cyclopent-3-en (9e): 5.40 g (77%) aus 4.88 g Azodicarbonsäuredi-(*N'*-phenyl-(*N*-piperazin) als tiefrotes Kristallpulver vom Fp. 74–76°C. IR (KBr):  $\nu = 3120, 1580, 1510, 1500, 1260, 1220, 1100, 790, 740, 680 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.15$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 3.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3.83 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 6.04 (s, 10H, Cp-H); 6.87–7.26 ppm (m, 10H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 43.3; 45.5; 49.0; 49.7; 115.8; 116.2; 116.3; 119.7; 120.0; 128.9; 129.0; 151.1; 151.4; 152.8; 161.9$  ppm. MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 584 (5) [ $M^+$ ], 519 (1) [ $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5$ ], 120 (100). Gef.: C, 65.82; H,

6.15; N, 14.50.  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_6\text{Ti}$  (584.5) ber.: C, 65.75; H, 6.20; N, 14.38%.

### 3.3. 12,13 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von 10.00 mmol Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2,5-dioxacyclopent-3-en (1) bzw. Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titana-2-thia-5-oxacyclopent-3-en (6) in THF gibt man unter anfänglicher Eiskühlung und Rühren auf einmal 9.30 ml (15.00 mmol) einer 1.6 M Lösung von Phosgen in Toluol. Meist tritt innerhalb weniger Minuten eine deutliche Rotfärbung infolge Bildung von Titanocendichlorid auf. Man rührt noch 24 h bei Raumtemperatur, dampft die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab und reinigt den verbleibenden Rückstand durch Chromatographie an ca. 20 g Kieselgel 60 (Ether/Petrolether (1 + 4, v/v)) und anschließende Destillation bzw. Rekrystallisation. So wurden etwa erhalten:

*4,5-Diphenyl-1,3-dioxol-2-on* (12a): 1.90 g (80%) aus 2.10 g Benzil bzw. 3.90 g 1a als farblose Kristalle vom Fp. 78°C (Ethanol) (Lit. [10a] Fp. 75–76°C; Lit. [10b] Fp. 76–77°C).

*4-Benzyl-5-phenyl-1,3-dioxol-2-on* (12b): 2.01 g (80%) aus 2.24 g Benzylphenylglyoxal als zähflüssiges, gelbes Öl vom Kp. 111°C/0.04 Torr. IR (Film):  $\nu = 3070, 3040, 2930, 2860, 1830\text{--}1810, 1605, 1585, 1490, 1460, 1260, 1180, 755, 700 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.00$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.30–7.50 ppm (m, 10H, Phenyl-H). MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 252 (100) [ $M^+$ ], 208 (12) [ $M^+ - \text{CO}_2$ ]. Gef.: C, 76.05; H, 4.77.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (252.3) ber.: C, 76.18; H, 4.79%.

*4-Methyl-5-phenyl-1,3-dioxol-2-on* (12c): 1.39 g (79%) aus 2.10 g Methylphenylglyoxal als farblose Kristalle vom Fp. 81°C (Ethanol) (Lit. [11] Fp. 83°C).

*1,2-Naphthalincarboxylat* (12d): 0.75 g (40%) aus 1.57 g 1,2-Naphthochinon als hellgelbe Nadeln vom Fp. 136°C (Cyclohexan) (Lit. [12] Fp. 138°C).

*4,5-Diphenyl-1-thia-3-oxol-2-on* (13a): 1.32 g (52%) aus 4.04 g 6a als gelbliches Pulver vom Fp. 56°C. IR (KBr):  $\nu = 1735, 1220, 1040, 1020, 685 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25\text{--}7.40$  ppm (m, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 115.9; 127.5; 127.8; 128.5; 129.2; 129.3; 129.4; 129.5; 141.0; 169.4$  ppm. MS (70 eV)  $m/z$  = 245 [ $M^+$ ], 121 [ $\text{PhCS}^+$ ], 105 [ $\text{PhCO}^+$ ]. Gef.: C, 70.90; H, 3.95.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  (245.3) ber.: C, 70.85; H, 3.96%.

*4,5-Di(p-methoxyphenyl)-1-thia-3-oxol-2-on* (13b): 1.46 g (50%) aus 4.64 g 6b als gelbliches Pulver vom Fp. 133.5–135°C. IR (KBr):  $\nu = 2980, 2950, 2860, 1745, 1615, 1525, 1515, 1260, 835 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3^a$ ); 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3^b$ ); 6.79–7.34 ppm (m, 8H, Phenyl-H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.3; 55.4; 113.8; 114.0; 114.7; 120.6; 121.9; 129.0; 130.5; 140.7; 160.1; 160.2; 169.8$  ppm. MS

(70 eV)  $m/z = 314 [M^+]$ , 151  $[(MeO)_6C_6H_4CS^+]$ , 135  $[(MeO)_6C_6H_4CO^+]$ . Gef.: C, 65.04; H, 4.52.  $C_{17}H_{14}O_4S$  (314.4) ber.: C, 64.95; H, 4.49%.

**3,4-Diphenyl- $\gamma$ -but-2-enolid (15a):** Eine Lösung von 5.53 g (20.00 mmol) Methylentriphenylphosphoran **14** in ca. 50 ml THF wird bei Raumtemperatur langsam unter Rühren mit 2.38 g (10.00 mmol) 4,5-Diphenyl-1,3-dioxol-2-on (**12a**) versetzt. Nach 12 h Rühren bei dieser Temperatur fügt man einige Tropfen Wasser zu, woraufhin ein gelber Niederschlag ausfällt, der sich bei Zugabe weiteren Wassers aber rasch wieder auflöst. Die so entstandene hellrote Lösung wird weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand durch Filtration an ca. 30 g Kieselgel 60 gereinigt (Ether/Hexan (1 + 3, v/v)), und das aus dem Eluat gewonnene Rohprodukt aus heißem Ether umkristallisiert. Man erhält 2.12 g (90%) **15a** als farblose Kristalle vom Fp. 148°C. IR (KBr):  $\nu = 3110, 3040, 2930, 1750, 1622, 1500, 1460, 1260, 1175, 980, 755, 690 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.35$  (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H, =CH); 6.55 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H, OCH); 7.40–7.55 ppm (m, 10H, Phenyl-H). MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 236 (100)  $[M^+]$ , 207 (16)  $[M^+-CHO]$ , 131 (51)  $[M^+-PhCO]$ . Gef.: C, 81.33; H, 5.21.  $C_{16}H_{12}O_2$  (236.3) ber.: C, 81.33; H, 5.12%.

### 3.4. 16,17,18 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

10.00 mmol des entsprechenden Chelatkomplexes **1**, **6** bzw. **7** werden in 50 ml Toluol gelöst und bei  $-78^\circ C$  mit 1.75 g (11.00 mmol) Dichlorphenylboran versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 24 h. Sodann gibt man 50 ml Hexan zu, entfernt den Niederschlag von Titanocendichlorid durch Filtration über eine mit Magnesiumsulfat beschickte Fritte und engt das Filtrat weitgehend ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird nochmals aus Hexan umkristallisiert. Zur Darstellung der Phosphonigsäureester **19** ( $X = O$ ) versetzt man analog mit 11.00 mmol Dichlorphenylphosphan und erwärmt 24 h lang auf  $50^\circ C$ . So wurden u.a. dargestellt:

**Triphenyl-1,3,2-dioxaborol (16a):** 2.30 g (78%) aus 3.88 g **1a** als farblose Kristalle vom Fp.  $112^\circ C$ . IR (KBr):  $\nu = 1365, 1095, 765 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.30$ – $8.25$  ppm (m, Phenyl-H).  $^{13}C$  NMR (100.4 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 126.7; 128.1; 128.4; 128.5; 130.5; 131.6; 134.5; 139.5$  ppm. MS (70 eV)  $m/z = 298 [M^+]$ , 210  $[Benzil^+]$ , 105  $[PhCO^+]$ , 77  $[Ph^+]$ . Gef.: C, 80.50; H, 5.11.  $C_{20}H_{15}O_2B$  (298.2) ber.: C, 80.57; H, 5.07%.

**Triphenyl-1,3,2-oxathiaborol (17a):** 2.80 g (89%) aus 4.04 g **6a** als orange, nur langsam erstarrende Kristallmasse. IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1350, 1085, 695 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.30$ – $8.25$  ppm (m, Phenyl-H).  $^{13}C$  NMR (100.4 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 126.7;$

127.1; 128.0; 128.2; 128.3; 128.5; 128.6; 128.7; 128.8; 129.5; 129.9; 134.0; 135.6 ppm. MS (70 eV)  $m/z = 314 [M^+]$ , 298  $[M^+-O]$ , 165  $[Ph_2B^+]$ , 105  $[PhCO^+]$ . Gef.: C, 76.48; H, 4.80.  $C_{20}H_{15}OBS$  (314.2) ber.: C, 76.45; H, 4.81%.

**Triphenyl-1,3,2-oxazaborol (18a):** 3.14 g (84%) aus 4.63 g **7a** als hellgelbe Kristalle vom Fp.  $162^\circ C$  (Lit. [7] Fp.  $162^\circ C$ ). IR (0.2 M in Toluol):  $\nu = 1600, 1330, 1070, 695 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.03$ – $7.61$  ppm (m, Phenyl-H).  $^{13}C$  NMR (100.4 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 125.1; 126.4; 126.5; 127.8; 128.2; 128.5; 128.6; 128.8; 129.9; 130.0; 130.9; 131.7; 132.2; 134.0; 138.5; 139.5$  ppm.  $^{11}B$  NMR (128.2 MHz,  $CDCl_3$ ,  $BF_3$  int.):  $\delta = 28.86$  ppm. MS (70 eV)  $m/z = 373 [M^+]$ , 285  $[M^+-PhB]$ , 180  $[PhNCPH^+]$ , 105  $[PhCO^+]$ , 77  $[Ph^+]$ . Gef.: C, 83.70; H, 5.41; N, 3.82.  $C_{26}H_{20}OBN$  (373.3) ber.: C, 83.66; H 5.40; N, 3.75%.

### 3.5. (Z)-Endioldiester **21** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Eine Lösung von 10.00 mmol Chelatkomplex **1** und 21.00 mmol Säurechlorid **20** in 80 ml trockenem THF wird 10 h bei  $50^\circ C$  gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der verbleibende Rückstand an ca. 40 g Kieselgel 60 chromatographiert (THF/Petrolether (1 + 1, v/v)). Die ersten 400 ml des Eluats werden eingedampft, und der so erhaltene Rückstand aus einer Mischung von 10 ml THF und 30 ml Petrolether umkristallisiert. So wurden u.a. dargestellt:

**1,6-Dioxo-2,5-dioxa-1,3,4,7-tetraphenyl-hex-(Z-3)-en (21a):** 3.80 g (90%) aus 2.10 g Benzil und 2.80 g Benzoylchlorid **20a** als farblose Kristalle vom Fp.  $156.5$ – $158^\circ C$  (Lit. [9a] Fp.  $157.5$ – $158.5^\circ C$ ).

**3,8-Dioxo-4,7-dioxa-1,5,6,10-tetraphenyl-deca-(E-1, Z-5, E-9)-trien (21b):** 2.36 g (50%) aus 2.10 g Benzil und 3.33 g Zimtsäurechlorid **20b** als farblose Kristalle vom Fp.  $169^\circ C$ . IR (KBr):  $\nu = 3050, 1720, 1625, 1225, 755, 685 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.55$  und 7.82 (dd,  $J = 15.9$  Hz, 4H, CH=C); 7.20–7.41 (m, 20H, Phenyl-H).  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 116.7; 128.2; 128.3; 128.8; 128.9; 129.0; 130.6; 133.2; 134.0; 138.7; 146.9; 164.4$ . MS (70 eV)  $m/z = 472 [M^+]$ , 341  $[M^+-OCCHCHPh]$ , 324  $[M^+-HOOCCHCHPh]$ . Gef.: C 81.23; H, 5.20.  $C_{32}H_{24}O_4$  (472.5) ber.: C, 81.34; H, 5.12%.

**Phenanthren-1,2-diol-dibenzoat (21c):** 1.46 g (35%) aus 2.08 g Phenanthrenchinon und 2.80 g Benzoylchlorid **20a** als farblose Kristalle vom Fp.  $217$ – $218^\circ C$  (Lit. [9b] Fp.  $219^\circ C$ ).

**N,N'-Bis(carbomethoxy)azodicarbonsäuredichlorid (22):** Zu einer Lösung von 4.80 g (14.82 mmol) **9a** in etwa 200 ml Ether gibt man unter Rühren 15.6 ml einer 1.9 M Lösung von Phosgen in Toluol (29.60 mmol). Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das gebildete

Titanocendichlorid abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, mit 50 ml heißem Hexan verdünnt und abermals filtriert. Aus diesem Filtrat fallen beim Abkühlen 2.41 g (60%) **22** in Form prächtiger, farbloser und luftempfindlicher Kristalle vom Fp. 55–57°C aus.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.90$  (s,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.3, 145.7, 148.9$  ppm. MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 272 (5) [ $M^+$ ], 228 (20) [ $M^+ - \text{CO}_2$ ], 193 (20) [ $M^+ - \text{CO}_2 - \text{Cl}$ ], 149 (60) [ $M^+ - 2\text{CO}_2 - \text{Cl}$ ], 63 (90) [ $\text{COCl}^+$ ], 59 (100) [ $\text{COOMe}^+$ ].

### Dank

Wir bedanken uns bei der Volkswagen-Stiftung für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 R. Schobert, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 869; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 855.
- 2 S. Dürr, U. Höhle und R. Schobert, *GIT*, 36 (1992) 906.
- 3 B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) C24.
- 4 C. Bak and K. Praefcke, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2744.
- 5 P.L. Julian, E.W. Meyer, A. Magnani and W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1203.
- 6 G. Avar, W. Rüsseler und H. Kisch, *Z. Naturforsch., Teil B*. 42 (1987) 1441.
- 7 R.L. Letsinger und S.B. Hamilton, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 592.
- 8 Röntgendaten auf Anfrage von den Autoren erhältlich.
- 9 (a) T. Wu und R.D. Rieke, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 2381; (b) A. Guirado, F. Barba, C. Mazanera und M. Velasco, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 142; (c) A.G. Davies und J.A. Hawari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1983) 875; (d) K. Scherping und W.F. Neumann, *Organometallics*, 1 (1982) 1017; (e) S. Sabo-Etienne, H. DesAbbayes und L. Toupet, *Organometallics*, 6 (1987) 2262; (f) N.S. Nudelman und A.H. Vitale, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 143; (g) L. Horner and K. Dickerhof, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1603.
- 10 (a) J.C. Sheehan und F.S. Guziec, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3034; (b) A. Ward, *Organic Synthesis*, Col. Vol. II, Wiley, New York, 1959, S. 159.
- 11 K.R. Stahlke, H.G. Heine und W. Hartmann, *J. Liebigs Ann. Chem.*, 764 (1972) 116.
- 12 P. Yates und E.W. Robb, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5760.