

***Titelblatt***

**Jörg Eppinger**

**Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
(Prof. Dr. Drs. h. c. W. A. Herrmann)  
Technische Universität München**

Der Einsatz von *ansa*-Metallocen-Komplexen der frühen Übergangsmetalle in der Homogenkatalyse ist ein aktuelles Forschungsgebiet. Nach der Synthese des ersten *ansa*-Zirkonocens durch *Brintzinger* [1] und die Entdeckung der stereospezifischen Propylenpolymerisation durch *Kaminsky* [2a] und *Ewen* [2b] unter Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator konzentriert sich das Interesse der Forschung derzeit auf *ansa*-Metallocene der 4. Gruppe, insbesondere des Zirkoniums. Erst seit kurzem wächst das Interesse an *ansa*-Metallocenen der benachbarten Seltenerd- und Gruppe 5 Metallen. Ziel des Forschungsprojekts "*Synthesen nach modifizierten Amidrouten für Metallocene der 3. und 5. Nebengruppe*" ist es, das homogenkatalytische Potential dieser Verbindungen nutzbar zu machen. Dazu ist es notwendig sich mit folgenden Punkten zu befassen:

- Entwicklung einer neuen Syntheseroute für Gruppe 3 und Gruppe 5 *ansa*-Metallocene
- Derivatisierung der dargestellten Metallocene in Hinblick auf katalytische Anwendungen
- Untersuchung der katalytischen Aktivität der synthetisierten Verbindungen

Aufgrund der hohen *Lewis*-Acidität der frühen Übergangsmetalle erscheint deren Einsatz als *Diels-Alder*-Katalysatoren vielversprechend. Dies wird durch die jüngsten Erfolge mit kationischen Zirkonocenen in Hetero-*Diels-Alder* Zyklisierungen gestützt [3]. Entsprechend wurden zunächst kationische Seltenerd *ansa*-Metallocene dargestellt. Nachfolgend soll dann eine für den Einsatz in der Olefinpolymerisation geeignete Derivatisierung erfolgen, und eine entsprechende Entwicklung für Gruppe 5 Metallocene durchgeführt werden.

## 1. Seltenerd *ansa*-Metallocene

Metallocene der Seltenen Erden besitzen ein breites potentiell Anwendungsspektrum in der Homogenkatalyse, wie eine Anzahl kürzlich erschienener Übersichtsartikel zu diesem Thema belegt [4]. Doch um die aus der Lanthanoidenkontraktion resultierende einzigartige, graduelle Abstufung von Kationenradius, *Lewis*-Acidität und Elektrophilie, für eine exakte Optimierung der katalytischen Eigenschaften zu erschließen, ist es notwendig, das bisher stark eingeschränkte Ligandenspektrum dieser Metalle zu erweitern. Die besonders interessanten  $C_2$ -symmetrischen *ansa*-Bis(indenyl)komplexe sind über die herkömmliche Salzmetatheseroute nicht zugänglich. Daher war es zunächst notwendig, einen neuen synthetischen Zugang für diese Verbindungen zu etablieren.

## 1.1. Synthese von Seltenerd *ansa*-Metallocenamiden

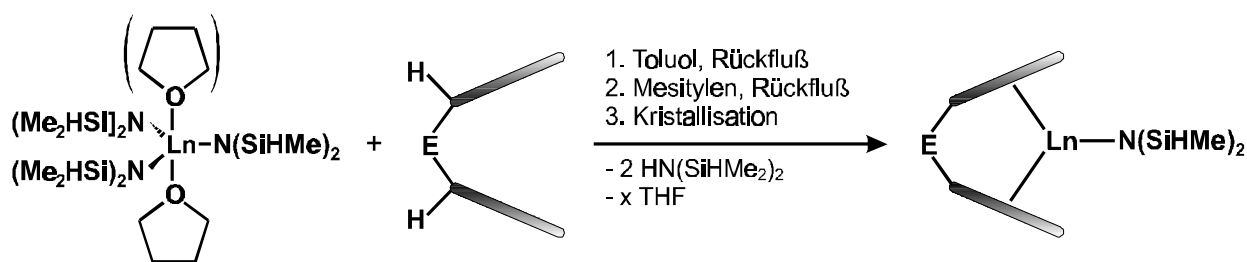
Die etablierte Silylamidroute zur Synthese von Alkoholaten, Phenolaten, Thiolaten, Acetylidene etc. der Seltenen Erden, die sich der vom 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan abgeleiteten Amide  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  bedient [5], eignet sich aufgrund des sterischen Anspruchs des Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden nicht zur Synthese von *ansa*-Cyclopentadienyl- oder -Indenyl-Komplexen. Die sterisch flexiblen Amide  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{thf})_2$  erlauben dagegen die Deprotonierung auch sterisch anspruchsvoller Liganden [6]. Ihre Synthese konnte auf Ausbeuten von 70 - 90 % über den gesamten Radienbereich der Seltenerdmetalle optimiert werden [7].


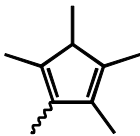
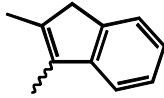
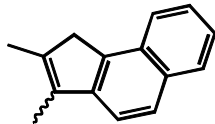
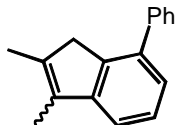
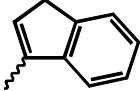
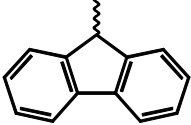
Die Umsetzung der Bis(dimethylsilyl)amide des Scandiums, Yttriums, Lanthans Neodyms und Lutetiums mit Bis(tetramethylcyclopentadienyl)dimethylsilan (**1**), Bis(2-methyl-1-indenyl)dimethylsilan (**2**) und Bis(2-methyl-1-[4,5]benzoindenyl)dimethylsilan (**3**) in Toluol bei 100 - 120 °C oder in Mesitylen bei 165 °C führt in guten Ausbeuten zu den jeweiligen *rac*-Formen der *ansa*-Metallocenamide (*Schema 1*). Die Reaktionen mit den sterisch anspruchsvolleren Liganden Bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)dimethylsilan (**4**) und 2,2-Bis(indenyl)propan (**5**) (problematisch aufgrund des kurzen Abstands der aciden Protonen zum Kohlenstoffatom der *ansa*-Brücke) führt zu mäßigen Ausbeuten. Die Synthese von Fluorenylkomplexen liefert dagegen nur stark verunreinigte Produkte, wie die Umsetzung mit Bis(fluorenyl)dimethylsilan (**6**) zeigt. Dies ist auf die verminderte CH-Acidität von Fluorenylssystemen zurückzuführen, wie sie eine  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert-Bestimmung nach der Methode von *Fraser* [8] ergab. Generell kann der Reaktionsverlauf über das freigesetzte Amin (GC-MS) sowie die Verlagerung der SiH-Schwingungsbande (IR-Spektroskopie) zu tieferen Frequenzen verfolgt werden. Im Falle der *ansa*-Indenyl-derivate gelingt die Kristallisation der reinen *rac*-Form bei -40 °C aus Toluol.

Die erhaltenen Komplexe konnten durch NMR-, IR- und massenspektrometrische Untersuchungen sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Dabei weisen sämtliche dieser Verbindungen als herausragendes Merkmal eine starke Hochfeldverschiebung der Si-H-Resonanzen sowie eine Abnahme der  $^1J_{(\text{Si,H})}$ -Kopplungskonstanten im  $^1\text{H}$ -NMR- und eine Verlagerung der Si-H-Streckschwingungsbande zu niedrigeren Energien im IR-Spektrum auf. Derartige Anzeichen für eine Schwächung der Si-H-Bindung werden als Hinweise auf **b**(Si-H)M-agostische Wechselwirkungen diskutiert [9]

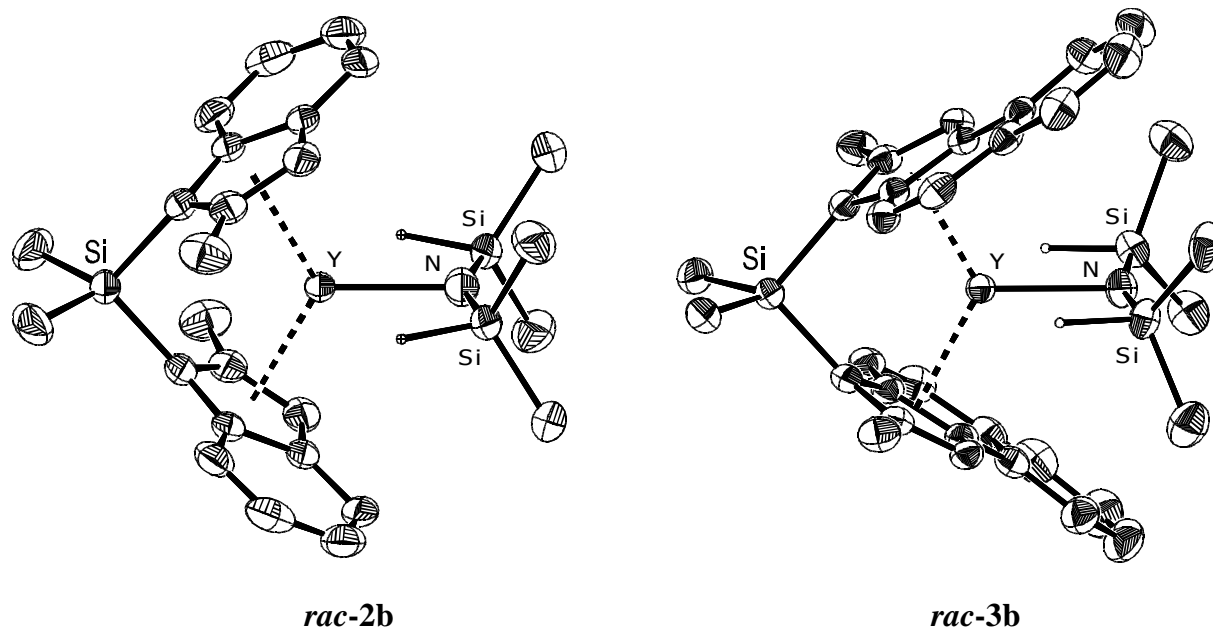
Die Festkörperstrukturen des Lanthanocens **1c**, der Yttrocene *rac*-**2b** und *rac*-**3b** sowie der Lutetocene *rac*-**2e** und *rac*-**3e** konnten röntgenographisch ermittelt werden. *Abb 1* erweist die  $C_2$ -symmetrische Koordinationsweise der *ansa*-Bis(indenyl)-Liganden in den exemplarisch dargestellten Yttrocenestrukturen. Darüberhinaus zeigen diese die auffällige Öffnung des Si-N-Si-Winkels auf bis zu 160°, welche auf eine in dieser Form bisher einmalige attraktive **b**(Si-H)Ln-diagostische Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Der Energiegewinn dieser Wechselwirkung konnte mit Dichte-Funktional-Methoden zu 24.7 kJ/mol abgeschätzt werden.

Sie leistet damit einen wichtigen Beitrag bei der Verdrängung von Donorlösungsmitteln vom Lewis-aciden Metallzentrum.



	E	Abkürzung (Ligand)	Ln (Ausbeute)	Nr.
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(Cp*H) <sub>2</sub> (1)	Y (82 %) La (96 %)	<b>1b</b> <b>1c</b>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-MeIndH) <sub>2</sub> (2)	<i>rac</i> -Sc (20 %) <i>rac</i> -Y (52 %) <i>rac</i> -La (49 %) <i>rac</i> -Nd (44 %) <i>rac</i> -Lu (32 %)	<b><i>rac</i>-2a</b> <b><i>rac</i>-2b</b> <b><i>rac</i>-2c</b> <b><i>rac</i>-2d</b> <b><i>rac</i>-2e</b>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenz-IndH) <sub>2</sub> (3)	<i>rac</i> -Y (72 %) <i>rac</i> -La (47 %) <i>rac</i> -Lu (54 %)	<b><i>rac</i>-3b</b> <b><i>rac</i>-3c</b> <b><i>rac</i>-3e</b>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-Me,4-PhIndH) <sub>2</sub> (4)	Y (11 %) <sup>a)</sup> <i>rac</i> -La (13 %)	<b>4b</b> <b><i>rac</i>-4c</b>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	Me <sub>2</sub> C(IndH) <sub>2</sub> (5)	<i>rac</i> -Y (14 %)	<b><i>rac</i>-5b</b>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(FluoH) <sub>2</sub> (6)	Y (7 %) <sup>b)</sup>	<b><i>rac</i>-6b</b>

**Schema 1:** Über die erweiterte Silylamidroute zugängliche Seltenerd *ansa*-Metalloene und die erzielten Ausbeuten. <sup>a)</sup> Nur mono-Koordination des *ansa*-Ligand detektiert; <sup>b)</sup> Verbindung konnte nur im NMR nachgewiesen werden.



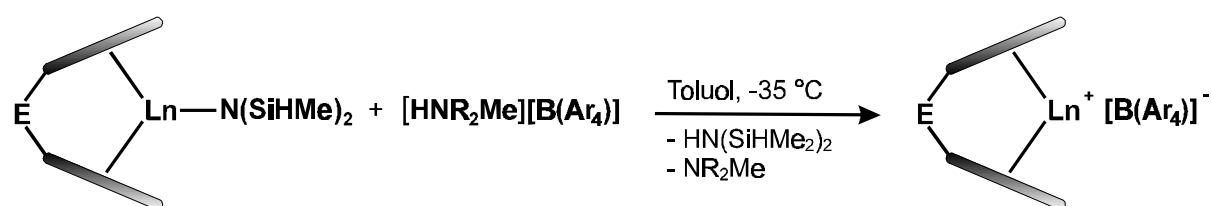
**Abb. 1:** PLATON-Darstellung der Festkörperstruktur der Yttrocene **rac-2b** und **rac-3b**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nicht-verfeinerte Wasserstoffatome wurden der bessern Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt


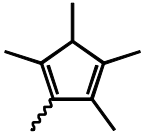
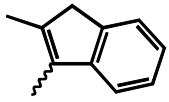
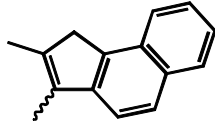
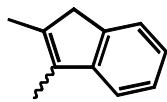
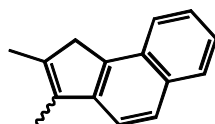
## 1.2. Synthese kationischer Seltenerd *ansa*-Metallocene

Bisher existieren bisher nur wenige Berichte über kationische Lanthanidocenkomplexe [10]. Zu den verschiedenen Routen, die zur Synthese dieser Verbindungen entwickelt wurden, zählen die Halogenidabstraktion durch Umsetzung mit Silbersalzen [10a], die Oxidation zweiwertiger Zentralmetalle [10b] und die Protolyse von Alkyl- [10c,d] und Amidkomplexen [10e]. Eine weitere Möglichkeit ist die Abstraktion des dritten Liganden durch Zusatz härterer *Lewis*-Säuren wie sie das Trityl-Kation oder perfluorierte Phenylborane darstellen [10f].

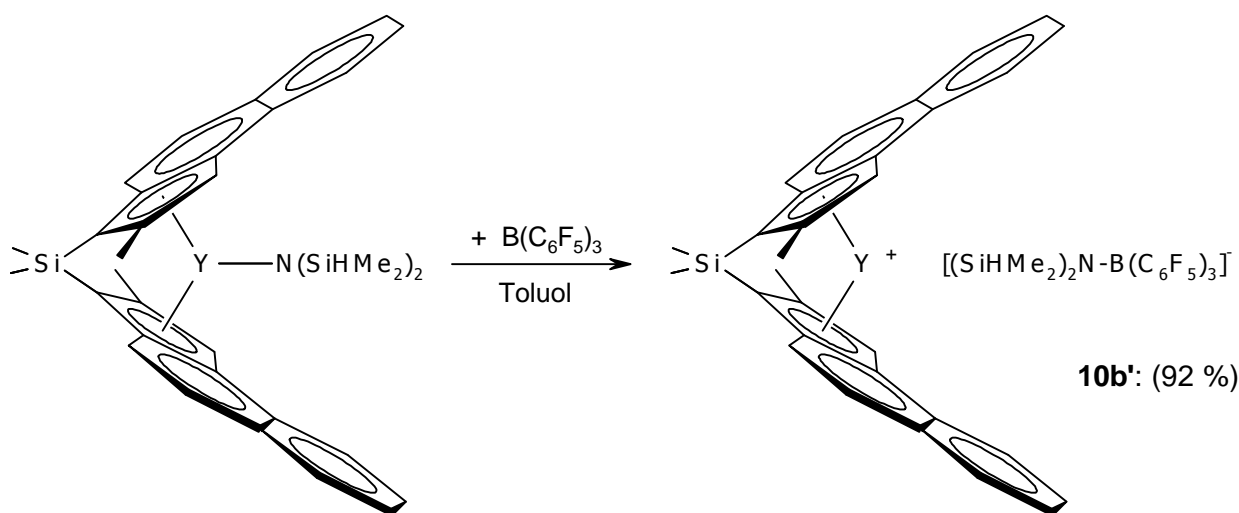
Da als Ausgangsverbindungen zur Synthese der kationischen Seltenerd *ansa*-Metallocenen Amidkomplexe zur Verfügung standen, kamen nur eine Protolyse oder Boranolyse der Ln-N-Bindung als erfolgversprechende Strategien in Frage. Um die ganze Bandbreite der Möglichkeiten abzudecken, wurde die Eignung dreier Reagentien mit unterschiedlicher Charakteristik untersucht. Zur Protonolyse wurde das in organischen Solventien kaum lösliche Ammoniumsalz  $[\text{HNMe}_3][\text{BPh}_4]$  mit dem mäßig löslichen Aniliniumsalz des perfluorierten Tetraphenylborats  $[\text{HNPhMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  verglichen (**Schema 2**). Die Boranolyse wurde unter Verwendung des perfluorierten Triphenylborans  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durchgeführt (**Schema 3**). Um die Solventfreiheit der über die Erweiterte Silylamidroute zugänglichen Metallocengrundkörper ausnützen zu können, erfolgten sämtliche Synthesen in Toluol. Die Beschränkung auf Donorfremie Lösungsmittel führte allerdings zu Problemen bei der Aufarbeitung der Produkte.

Durch Umsetzung der jeweiligen Metallocenamide mit dem Ammoniumsalz  $[\text{HNMe}_3][\text{BPh}_4]$  konnten die kationischen Komplexe **7c**, **8b** und **9b** nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Tetraphenylborat-Anion führt zu einer vom *ansa*-Liganden unabhängigen, sehr geringen Löslichkeit der Produkte. Dies erleichterte die Isolierung der Verbindungen, machte es allerdings unmöglich, zur röntgenographischen Strukturermittlung geeignete Kristalle zu erhalten. Thermische Belastung der Borate führt zur Bildung gut löslicher Zersetzungsprodukte, die vermutlich durch Übertragung einer Phenylgruppe vom Bor- auf das Ln-Atom entstehen.



	E	Abkürzung (Ligand)	Ln (Ausbeute)	Nr.
A) $[\text{HNR}_2\text{Me}][\text{B}(\text{Ar})_4] = [\text{HNMe}_3][\text{BPh}_4]$				
	(Me) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(Cp*H) <sub>2</sub> (1)	La (92 %)	<b>7c</b>
	(Me) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-MeIndH) <sub>2</sub> (2)	Y (82 %)	<b>8b</b>
	(Me) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzIndH) <sub>2</sub> (3)	Y (98 %)	<b>9b</b>
B) $[\text{HNR}_2\text{Me}][\text{B}(\text{Ar})_4] = [\text{HNPhMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ <sup>a)</sup>				
	(Me) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-MeIndH) <sub>2</sub> (2)	Sc (71 %) Y (38 %) Lu (45 %)	<b>8a<sup>F</sup></b> <b>8b<sup>F</sup></b> <b>8f<sup>F</sup></b>
	(Me) <sub>2</sub> Si	Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzIndH) <sub>2</sub> (3)	Y (62 %)	<b>9b<sup>F</sup></b>

**Schema 2:** Durch Protonolyse dargestellte kationische Seltenerd *ansa*-Metallocene und die erzielten Ausbeuten. <sup>a)</sup> Komplexe werden als Dimethylanilin-Addukt isoliert.



**Schema 3:** Darstellung des kationischen Seltenerd *ansa*-Metallocens **10b'** durch Abstraktion des Amidliganden vom Metallocenamid **3b** mittels der harten *Lewis*-Säure  $B(C_6F_5)_3$ .

Der Einsatz des Aniliniumsalz  $[HNPhMe_2][B(C_6F_5)_4]$  resultiert in einer deutlich erhöhten Löslichkeit der Produkte. Diese führt zu Problemen bei der Abtrennung des entstehenden Dimethylanilins, welches nicht ausgewaschen werden kann. Die Verwendung dieses Reagenz führt darüber hinaus zu einer Reduzierung der Ausbeuten. Diese fallen mit zunehmendem Radius des  $Ln^{3+}$ -Zentrums drastisch ab, wie der Vergleich der vom Bis(2-Methylindenyl)-Liganden **2** abgeleiteten Metallocenen **8a<sup>F</sup>, b<sup>F</sup>, f<sup>F</sup>** zeigt.

Die Löslichkeit des formal als Boranaddukt aufzufassenden Komplexes **10b'** zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Entsprechend konnte dieses Produkt, nach nahezu quantitativ erfolgter Umsetzung, durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt werden. Der problemlosen Synthese steht bei dieser Darstellungsmethode allerdings gegenüber, daß der im Produkt verbleibende Silylamidrest über daß Stickstoffatom in gewissem Maße noch an das  $Ln^{3+}$ -Zentrum koordinieren kann, was die *Lewis*-Acidität der Produkte reduziert. Darüber hinaus kann das Silylierungspotentials des Silylamin-Fragments zu unerwünschten Nebenreaktionen in homogenkatalytischen Anwendungen führen.

Alle erhaltenen Komplexe konnten durch NMR-, IR- und massenspektrometrische Untersuchungen sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Nur beim Einsatz des schnell löslichen Aniliniumsalzes wurde in untergeordnetem Maße die partielle Ablösung des *ansa*-Liganden beobachtet. Darüberhinaus trat in diesem Fall auch eine starke Epimerisierung der Komplexe auf. Insgesamt kann aus diesen Befunden abgeleitet werden, daß die Ln-N-Bindung mit Abstand die reaktivste Stelle in den *ansa*-Metallocenamiden darstellt.

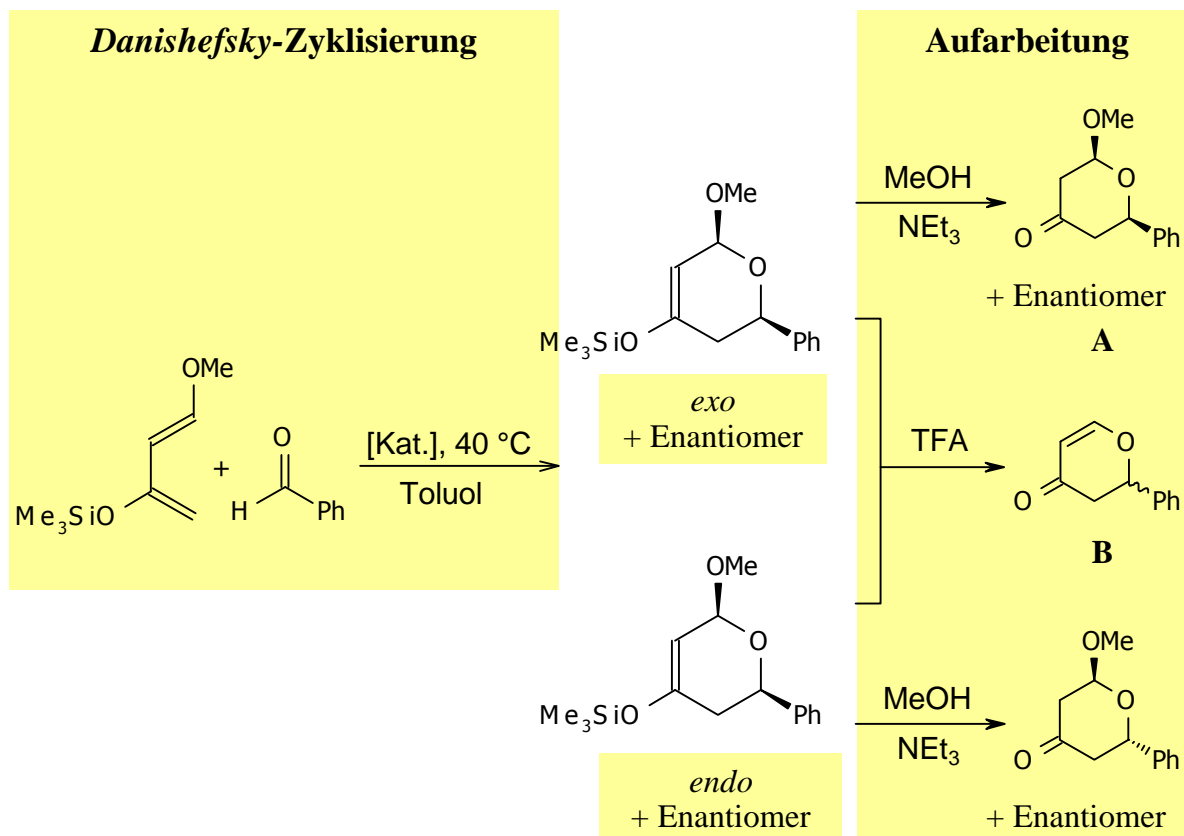
### 1.3. *Danishefsky Hetero-Diels-Alder Transformation*

Bei der durch Seltenerdverbindungen katalysierten Umsetzung des *Danishefsky*-Diens (*trans*-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien) mit Benzaldehyd, wird das noch alle funktionelle Gruppen enthaltende Produkt erhalten. Durch basische oder saure Aufarbeitung können daraus die Produkte **A** und **B** erhalten werden (*Schema 4*). Trotz der vorteilhaften Eigenschaften der  $\text{Ln}^{3+}$ -Kationen wurden bisher nur wenige Versuche unternommen, den gesamten Radienbereich der Lanthaniden auszunützen, oder das Ligandenspektrum über die üblichen **b**-Diketonate hinaus zu erweitern.

Der Einsatz von kationischen Seltenerdmetallocenen ist vielversprechende. Wie aus *Tab. 1* hervorgeht, sind die erreichten Umsatzraten z. T: deutlich höher als für die Standardsysteme  $\text{Ln}(\text{fod})_3$  [11]. Besonders die Aktivität der Komplexe mit perfluorierten Borat-Anionen ist bemerkenswert. Die für Tetraphenylborat-Gegenionen beobachtete Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit, ist darauf zurückzuführen, daß wegen der verminderten Löslichkeit hier eine Suspension vorliegt, und somit ein Teil des eingesetzten Katalysators nicht zur Verfügung steht. Die Umsatzraten steigen mit Verringerung des Kationenradius in der Reihenfolge **7c** (La) < **8b<sup>F</sup>** (Y) < **8f<sup>F</sup>** (Lu) < **8a<sup>F</sup>** (Sc) Die Natur des Gegenanions beeinflußt nicht nur die zu beobachtende katalytische Aktivität der Verbindungen, sondern auch deren Produktselektivität. So wird mit den Komplexen, deren Anionen perfluorierte Phenylrest enthalten, bei vollständigem Umsatz des eingesetzten Diens nur eine mäßige Ausbeute erreicht. Mit den Tetraphenylboraten werden dagegen Ausbeuten von über 80 % erzielt. Im Falle des kationischen Lanthanocens **7c** konnten nach beendeter Reaktion sieben mal erneut die Edukte zugesetzt werden, ohne daß ein Aktivitätsverlust feststellbar gewesen wäre. Der Zusatz des chiralen Oxazolindonors zu **9b** verlangsamt wie zu erwarten die Umsetzung und resultiert in einer nahezu quantitative Ausbeute des *Diels-Alder* Produktes. Daneben wird eine geringe Enantioselektivität von 2% beobachtet.

Im Gegensatz zur gewöhnlich beobachteten *endo*-Präferenz [11] wird bei der Katalyse durch *ansa*-Lanthanidocene meist das *exo*-Produkt bevorzugt gebildet, im Falle von Komplexen, deren Anionen perfluorierte Phenylrest enthalten sogar mit einer Selektivität von  $\geq 98$  %. Im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen konnte durch theoretische Berechnungen eine energetische Bevorzugung von 9.5 kJ/mol für den *exo*-Übergangszustand abgeschätzt werden. Erklärbar ist dieser Unterschied damit, daß der Z-förmig *exo*-Übergangszustand besser die  $C_2$ -Symmetrie des Ligandengerüsts widerspiegelt als der U-förmige *endo*-Übergangszustand, und somit geringere sterische Wechselwirkungen auftreten. Zusätzlich scheint die Koordination des externen Bisoxazolin-Donors zum Yttrocen **34b** erhöht die *exo*-Selektivität von  $de = 56$  % auf  $de = 72$  %. Dies würde auch die Selektivitätssteigerung beim Übergang von Tetraphenylboraten zu den anilinhaltigen, perfluorierten Derivaten erklären.





**Schema 4:** Danishesky Hetero-Diels-Alder Zyklisierung sowie die unterschiedlichen Aufarbeitungsmöglichkeiten des Zwischenprodukts.

**Tab. 1:** Zusammenfassung der Katalyseergebnisse.

Nr.	Katalysator	Zeit [h] <sup>c)</sup>	Ausbeute	de [%]
1 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(Cp <sup>''</sup> ) <sub>2</sub> ]La[BPh <sub>4</sub> ] ( <b>7c</b> )	9.2	82 %	20 <i>exo</i> <sup>d)</sup>
3 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(Cp <sup>''</sup> ) <sub>2</sub> ]Y[BPh <sub>4</sub> ] ( <b>7b<sup>F</sup></b> )	0.6	40 %	≥ 98 <i>endo</i>
3 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]Sc[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>8a<sup>F</sup></b> )	0.25	34 % <sup>e)</sup>	≥ 98 <i>exo</i>
4 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]Y[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>8b<sup>F</sup></b> )	0.6	32 % <sup>e)</sup>	≥ 98 <i>exo</i>
5 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]Lu[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>8f<sup>F</sup></b> )	0.33	43 % <sup>e)</sup>	≥ 98 <i>exo</i>
6 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]Y[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>9b<sup>F</sup></b> )	0.25	41 % <sup>e)</sup>	≥ 98 <i>exo</i>
7 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]Y[bdsaB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>10b<sup>1</sup></b> )	0.85	45 % <sup>e)</sup>	≥ 98 <i>exo</i>
8 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]Y[BPh <sub>4</sub> ] ( <b>9b</b> )	1.4 <sup>f)</sup>	81 %	56 <i>exo</i>
9 <sup>a)</sup>	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]Y[BPh <sub>4</sub> ] ( <b>9b</b> ) + oxaz <sup>g)</sup>	6.1 <sup>f)</sup>	98 %	72 <i>exo</i> <sup>h)</sup>
10 <sup>b)</sup>	Y(fod) <sub>3</sub> [2,9]	1.8	60 %	41 <i>endo</i>

<sup>a)</sup> Bedingungen: 1 mmol Danishesky-Dien, 1.1 mmol Benzaldehyd, 0.38 mmol *n*-Dodecan (interner Standard), 0.02 mmol Katalysator, Solvent: Toluol; <sup>b)</sup> Doppelte Ansatzmenge, Solvent: *n*-Hexan; <sup>c)</sup> Zeit, nach der 90% der Gesamtausbeute erreicht sind; <sup>d)</sup> nach 1.6 h: de = 67 % *exo* (Ausbeute 13 %); <sup>e)</sup> Dien komplett verbraucht, polymere Nebenprodukte; <sup>f)</sup> geringe Katalysatorkonzentration aufgrund geringer Löslichkeit; <sup>g)</sup> Zusatz von 1 Equiv. 2,2'-Methylen-bis[(4S)-4-phenyl-2-oxazolin]; <sup>h)</sup> ee = 2 %.

Die C<sub>s</sub>-symmetrischen Verbindungen zeigen eine im Falle des Lanthanocens **7c** eine geringe *exo*-Präferenz (de = 20 %), im Falle des Yttrocens **7b<sup>F</sup>** dagegen eine deutliche *endo*-Selektivität (de ≥ 98 %) auf. Eine analoge Umkehrung der Selektivitäten bei Verringerung des Kationenradius wurde schon für die *Danishefsky*-Transformation donorfunktionalisierter Benzaldehyde beschrieben. Es ist somit also möglich, die Diastereoselektivitäten durch die gezielte Auswahl von Zentralmetall/Ligand-Kombinationen zu steuern.

## **Danksagung**

Wir danken dem Bayrischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT) für die fortwährend Unterstützung, Frau Gisela Gerstberger für die Durchführung der *Diels-Alder* Katalysen, Herrn Wolfgang Hieringer für die theoretischen Rechnungen und Herrn Dr. Reiner Anwänder für hilfreiche Diskussionen.

- [1] H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, L. Zolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233-247.
- [2] (a) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507-508; (b) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355-6364.
- [3] (a) S. Collins, B. E. Koene, R. Ramachandran, N. J. Taylor, *Organometallics* **1991**, 10, 2092; (b) T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5464; (c) T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, 11, 2754; (d) Y. Hong, A. Kuntz, S. Collins, *Organometallics*, **1993**, 12, 964; (e) J. B. Jaquith, J. Guan, S. Wang, S. Collins, *Organometallics* **1995**, 14, 1079
- [4] (a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51; (b) Z. Shen, J. Ouyang in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Eds.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam **1987**, Kap. 61; (c) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29; (d) H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1097; (e) F. T. Edelman, *Scandium, Yttrium and the Lanthanides and Actinides Excluding their Zero Oxidation State Complexes in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson.), Elsevier Science, New York **1995**, S. 113-130; (f) B. J. Burger, W. D. Cotter, E.

B. Coughlin, S. T. Chacon, S. Hajela, T. A. Herzog, R. Köhn, J. Mitchell, W. E. Piers, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw in *Ziegler Catalysts* (Eds.: G. Fink, R. Mühlhaupt, H. H. Brintzinger), Springer-Verlag, Berlin **1995**, 317; (g) R. Anwander in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH Publishers, Weinheim **1996**, 866; (h) G. A. Molander, *Chemtracts-Org. Chem.* **1998**, *11*, 237.

[5] R. Anwander, *Topics in Current Chemistry* **1996**, *179*, 33-112.

[6] O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1385-1386.

[7] (a) W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1789-1797; (b) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847.

[8] R. R. Fraser, M. Besse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 620-621.

[9] (a) W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1405; (b) W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch. Teil B* **1994**, *49*, 1789; (c) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177; (d) O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *Chem. Commun.* **1996**, 1385; (e) W. S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 419; (f) W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 682

[10] (a) P. N. Harzin, J. W. Bruno, G. K. Schulte, *Organometallics* **1990**, *9*, 416; (b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, Jr., *Organometallics*, **1990**, *9*, 2124; (c) F. Juan, Q. Shen, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 241; (d) H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 351; (e) W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1114; (f) X. Song, M. Thornton-Prett, M. Bochmann, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1004; (g) D. Deng, X. Zheng, C. Quian, J. Sun, A. Dormond, D. Baudry, M. Visseaux, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1665.

[11] G. Gerstberger, C. Palm, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 534.