

- [7] C. Hubrich, C. Zetsch, F. Stuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 437 (1977).  
 [8] Katalysator COEX 0.3 (Dr. E. Dürrwächter DODUCO KG, D-6920 Sinsheim), 150°C.

## Katalytische Allylierung von Phenylhydrazenen<sup>[\*\*]</sup>

Von Ugo Bersellini, Gian Paolo Chiusoli und Giuseppe Salerno<sup>[\*]</sup>

Bei früheren Untersuchungen<sup>[1]</sup> fanden wir, daß Allylnickel-Komplexe, die in situ durch oxidative Addition von Allylestern an Nickel(0) entstehen, mit chelatisierten Doppelbindungen<sup>[2]</sup> und Alkinen<sup>[3]</sup> besonders leicht unter Insertion reagieren. Über die Umsetzung substituierter Hydrazone mit Dienen in Gegenwart von Nickel- oder Palladium-Komplexen zu C- oder N-alkylierten Produkten ist kürzlich berichtet worden<sup>[4, 5]</sup>. Bis(π-allyl)nickel oder -palladium werden dabei zwar als Zwischenstufe vermutet, doch ergaben Hydrazone mit Allylnickelhalogeniden nur geringe Ausbeuten an N-Alkyl-Derivaten. Wir beobachteten jetzt, daß Phenylhydrazone (1) katalytisch mit Allylacetaten in THF (Rückfluß, N<sub>2</sub>-Schutz) unter C-Substitution zu Azoverbindungen (2) reagieren (hier für die einfachste Allylverbindung formuliert). Tabelle 1 enthält Beispiele.

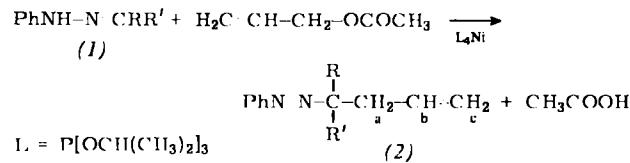
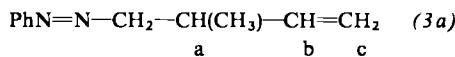


Tabelle 1. Umsetzung von Phenylhydrazenen (1) (1 mmol) mit Allylacetat (1 mmol) in 10 ml THF zu Azoverbindungen (2); Katalysator: Tetrakis(triisopropylphosphit)nickel(0) (0.05 mmol); 70°C, 15 h.

R	R'	Ausb. [%] [a]	mol (2)/mol L <sub>4</sub> Ni
(a)	H	51	10.2
(b)	H	63	12.5
(c)	H	59	11.7
(d)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	51	10.2
(e)	CH <sub>3</sub>	35	7.0

[a] Bezogen auf eingesetztes Phenylhydrazen (1). Nicht umgesetztes (1) wurde fast vollständig zurückgewonnen, Ausnahme: (1a) nur zu 75%.

Die auf eingesetztes (1) und auf eingesetzten Katalysator L<sub>4</sub>Ni bezogenen Ausbeuten nehmen ab, wenn man höhere Homologe des Allylacetats verwendet. So ergibt 2-Butenylacetat mit Formaldehyd-N-phenylhydrazen (1a) nur 20% (3a) bzw. 2 mol (3a)/mol L<sub>4</sub>Ni. Interessanterweise entsteht hier (in 98% Reinheit) das verzweigte Produkt.



Andere Donorsolventien verhalten sich wie THF. In Toluol oder Hexan überwiegen dagegen N-Substitutionsprodukte vom Typ (4) (für Allylacetat formuliert).



[\*] Dr. U. Bersellini, Prof. G. P. Chiusoli, Dr. G. Salerno  
 Istituto di Chimica Organica dell'Università  
 Via D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche unterstützt.

Arbeitet man mit Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) in Toluol, entstehen C-alkylierte Produkte, aber die Reaktion verliert ihren katalytischen Charakter.

Mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) überwiegt der katalytische Angriff am Stickstoff. So erhält man aus 40 mol Formaldehyd-N-phenylhydrazen (1a) und 40 mol Allylacetat pro mol Pd-Komplex in THF (75°C, 20 h) 68% (4a), R=R'=H; pro mol Katalysator entstehen 27 mol (4a).

Die Effekte von Liganden und Substraten wurden unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen studiert. Ein Überschuß an Phenylhydrazen (1) vergrößert den katalytischen Effekt; so bilden sich 1.9 mol (2a)/mol L<sub>4</sub>Ni, wenn der Überschuß 5 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni beträgt, und 7.7 mol (2a)/mol L<sub>4</sub>Ni bei einem Überschuß von 12 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni. Die Ausbeute steigt von 38 auf 64%, fällt dann aber wieder und erreicht bei 20 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni 51%, während der katalytische Effekt sich weiter verstärkt (siehe Tabelle 1). Wird jedoch Triisopropylphosphit im Überschuß zugesetzt (40 mol/mol L<sub>4</sub>Ni), nimmt die Ausbeute nicht weiter ab, und man erhält 25 mol (2a)/mol L<sub>4</sub>Ni (Überschuß 50 mol (1a)/mol L<sub>4</sub>Ni).

Eine analoge Tendenz wurde bei Aceton-N-phenylhydrazen (1e) beobachtet. Überschüssiges Phosphit trägt also dazu bei, die Katalyse in Gang zu halten. Die Wirksamkeit der Liganden scheint wie folgt abzunehmen: Triisopropylphosphit ≈ Diisopropoxy(phenyl)phosphan > Triethylphosphit > Trimethylphosphit ≈ Triphenylphosphit > Triphenylphosphan.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Allylacetat und Phenylhydrazen (1) (unter N<sub>2</sub> synthetisiert und gelagert) werden in THF oder einem anderen etherischen oder amidischen Solvens gelöst und zusammen mit Tetrakis(phosphit)nickelkomplexen unter N<sub>2</sub> in ein Schlenckrohr gefüllt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 70°C unter Röhren wird das Produkt (2) durch Destillation abgetrennt, chromatographiert und durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 2) identifiziert.

Tabelle 2. Charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen (2a)–(2e) und (3a) [in CDCl<sub>3</sub>, TMS intern, a, b, c siehe Formel (2) und (3)].

(2a), $\delta = 2.6$ (q, $J = 7$ Hz, 2H <sub>a</sub> ), 4.1 (t, $J = 7$ Hz, 2 homoallyl. H), 4.85–5.25 (m, 2H <sub>c</sub> ), 5.5–6.2 (m, 1H <sub>b</sub> )
(2b), $\delta = 2.8$ (t, 2H <sub>a</sub> ), 4.5–5.2 (m, 1 benzyl. H), 4.5–5.2 (m, 2H <sub>c</sub> ), 5.3–5.9 (m, 1H <sub>b</sub> )
(2c), $\delta = 0.9$ –1.5 (br., 7H, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), 1.7–1.9 (br., CH <sub>2</sub> aus R'), 2.5 (t, J = 7 Hz, 2H <sub>a</sub> ), 3.6 (m, J = 7 Hz, 1 homoallyl. H), 4.7–5.15 (m, 2H <sub>c</sub> ), 5.3–6.0 (m, 1H <sub>b</sub> )
(2d), $\delta = 1.3$ –2.5 (br., 10H aus R und R'), 2.4 (d, J = 7 Hz, 2H <sub>a</sub> ), 4.7–5.1 (m, 2H <sub>c</sub> ), 5.3–5.9 (m, 1H <sub>b</sub> )
(2e), $\delta = 1.2$ (br. s, 2CH <sub>3</sub> ), 2.4 (d, J = 7 Hz, 2H <sub>a</sub> ), 4.7–5.2 (m, 2H <sub>c</sub> ), 5.35–6.0 (m, 1H <sub>b</sub> )
(3a), $\delta = 1.1$ (d, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.8 (m, 1H <sub>a</sub> ), 3.85 (dd, J = 7 Hz, J' = 1.5 Hz, 2 homoallyl. H), 4.8–5.2 (m, 2H <sub>c</sub> ), 5.35–6.2 (m, 1H <sub>b</sub> )

Eingegangen am 15. Dezember 1977,  
 in veränderter Form am 13. Februar 1978 [Z 938]

- [1] G. P. Chiusoli, L. Cassar in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal-Carbonyls. Vol. 2. Wiley, New York 1977, S. 297.  
 [2] G. P. Chiusoli, G. Salerno, F. Dallatomasina, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 793.  
 [3] M. Catellani, G. P. Chiusoli, G. Salerno, F. Dallatomasina, J. Organomet. Chem. 146, C19 (1978).  
 [4] R. Baker, S. Nobbs, D. T. Robinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 723; R. Baker, S. Nobbs, P. M. Winton, J. Organomet. Chem. 137, C43 (1977).  
 [5] H. U. Blaser, D. Reinehr, Helv. Chim. Acta 60, 208 (1977).