

- [1] K. H. Dötz, B. Trenkle, U. Schubert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 287.
[4] K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1449.
[5] Wir danken Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt und Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme der NMR-Spektren ([D₆]-Toluol, rel. int. TMS) und des Massenspektrums (EI-Quelle).
[6] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.
[9] K. H. Pannell, A. R. Bassindale, J. W. Fitch, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C 65.

Synthese unter hohem Druck: Mannich-Reaktion von Ketonen und Estern mit Dichlormethan und sekundären Aminen**

Von Kiyoshi Matsumoto*

Die Mannich-Reaktion, die auch als Teilschritt der Biosynthese von Alkaloiden von Bedeutung ist, wird zur Herstellung einer Vielzahl von Aminomethylverbindungen (Mannich-Basen) genutzt, die z. B. als Synthesebausteine oder Pharmaka interessant sind^[1]. Ist die Carbonylverbindung oder das Amin verzweigt, wie z. B. im Falle von Alkyl- oder Arylmalonsäurediethylestern, so mißlingt die klassische Mannich-Reaktion, und es müssen neuere Varianten verwendet werden^[2]. Bei der Untersuchung der Michael-Addition unter hohem Druck^[3] fanden wir, daß sich CH₂Cl₂ mit Et₃N in einer Menschutkin-Reaktion zu (CICH₂)NEt₃Cl⁺ umsetzt. Dies veranlaßte uns, zu untersuchen, ob sich CH₂Cl₂ als C₁-Baustein verwenden läßt^[4]; wir berichten hier über die Mannich-Reaktion von Carbonylverbindungen mit CH₂Cl₂ und sekundären Aminen unter einem Druck von 6–9 kbar^[5] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeute und Reaktionsbedingungen der Synthese von Mannich-Basen aus Carbonylverbindungen, CH₂Cl₂ und sekundären Aminen [a].

Carbonyl-verbindung [b]	Amin	P [kbar]	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] [c]
PhCOCH ₃	Pyrrolidin	9	20	72	34 (81)
PhCOCH ₃	Piperidin	8	40	24	86 (93)
PhCOCH ₂ CH ₃	(Et) ₂ NH	9	22	43	30 (51)
PhCOCH ₂ CH ₃	(iPr) ₂ NH	8	40	39	14 (78) [d]
PhCOCH(CH ₃) ₂	Pyrrolidin	9	40	48	56 (83) [e]
PhCOCH(CH ₃) ₂	(iPr) ₂ NH	9	48	72	14 (100)
rBuCOCH ₃	(Et) ₂ NH	6	40	48	30 (65) [f]
CH ₃ CH(CO ₂ Et) ₂	(Et) ₂ NH	6	48	61	71 (86)
PhCH(CO ₂ Et) ₂	(Et) ₂ NH	9	48	48	12 (44)
CH ₃ CO ₂ —nBu	Pyrrolidin	9	48	72	32 [g]
Cyclohexanon	(Et) ₂ NH	9	22	48	26 [h]

[a] Die Mannich-Basen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (¹³C- und ¹H-NMR sowie IR) charakterisiert. [b] Die Aminomethylierung findet am kurativ gesetzten C-Atom (bei Cyclohexanon in α -Stellung zur Carbonylgruppe) statt. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt (nicht optimiert); in Klammern: Ausbeute bezogen auf umgesetzte Carbonylverbindung. [d] Mit CH₂I₂ wurde 1.6% Ausbeute erhalten [4]. [e] Mit CH₂ClI entstand nur eine Spur der Mannich-Base. [f] Mit CH₂Br₂ entstand ein teerartiges Produkt, die Carbonylverbindung wurde dabei vollständig umgesetzt. [g] Die Umsetzung gelang nicht nach der in [4] beschriebenen Methode. [h] Bei höherer Temperatur (z. B. 40 °C) findet eine doppelte Aminomethylierung statt.

Diese Methode ergibt nach einfacher Aufarbeitung^[5] praktisch reine Mannich-Basen; Destillation, die häufig zu thermischer Zersetzung der Produkte führt, ist nicht notwendig. Daher sind auch thermisch sehr empfindliche Produkte, z. B. aus Pinakolin, zugänglich. Das relativ sperrige

[*] Prof. Dr. K. Matsumoto
College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University
Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungministerium unterstützt (Nr. 56430008).

Substituenten enthaltende Phenylisopropylketon reagiert problemlos, und es bildet selbst mit Diisopropylamin die erwartete Mannich-Base. Auch Methyl- und Phenylmalonsäurediethylester zeigen die normale Mannich-Reaktion. Die Methode ermöglicht also eine Aminomethylierung bei niedriger Temperatur und ergibt auch bei sterisch anspruchsvollen Edukten gute Ausbeuten.

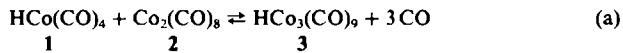
Eingegangen am 5. August 1982 [Z 122]

- [1] Übersichten: F. F. Blick, *Org. React.* 1 (1942) 303; H. Hellmann, G. Opitz: *a-Aminoalkylierung*, Verlag Chemie, Weinheim 1960; M. Tramontini, *Synthesis* 1973, 703; K. Matsumoto, *Jiken Kagaku Koza*, Vol. 14-III, Tokio, Maruzen 1978, S. 1373 ff.
[2] Siehe z. B.: J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 83 (1971) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 330; T. A. Bryson, G. H. Bonitz, C. J. Reichel, R. E. Dardis, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 524.
[3] K. Matsumoto, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1013; 93 (1981) 803 bzw. 20 (1981) 770.
[4] Mannich-Reaktion unter Verwendung von CH₂ClI; S. Miyano, A. Mori, H. Hokori, K. Ohta, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1331.
[5] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 10 mmol Carbonylverbindung, 20 mmol CH₂Cl₂ und 30 mmol Amin in 10 mL Methanol wird unter hohem Druck 24–72 h (Tabelle 1) in einer Teflonkapsel gehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 100 mL 1 N Salzsäure verdünnt und mehrmals mit n-Hexan extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit NaOH alkalisiert und dreimal mit jeweils 20 mL Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden sukzessive mit 2 M Na₂CO₃ und mit gesättigter NaCl-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über CaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren von Solvens und unumgesetztem Amin bleibt die reine Mannich-Base zurück.

Die HCo₃(CO)₉-katalysierte Olefin-Isomerisierung**

Von Giuseppe Fachinetti* und Annibale Stefani

Bei Reaktionen mit katalytischen Mengen HCo(CO)₄ 1 ist immer auch Co₂(CO)₈ 2 zugegen^[1]; kürzlich fanden wir^[6], daß 1 und 2 mit dem dreikernigen 46e-Cluster HCo₃(CO)₉ 3 im Gleichgewicht stehen [Gl. (a)].



Wir berichten nun darüber, daß 3 bei der durch 1 und 2 katalysierten Olefin-Isomerisierung entscheidend beteiligt ist. Reine n-Hexene isomerisieren in Gegenwart von 3 bei 0 °C (Molverhältnis n-Hexen : 3 = 5 · 10³ : 1) sehr rasch; dabei reagiert 1-Hexen am schnellsten und (Z)-2-Hexen schneller als (E)-2-Hexen (Tabelle 1). Dies war zu erwarten, falls der Primärsschritt die Bildung eines π-Komplexes ist.

Aus 1-Hexen entstehen in Gegenwart von 3 (Molverhältnis 2 · 10³ : 1) bei –35 °C innerhalb von 3 min bei einem Umsatz von 20% gleiche Anteile (Z)- und (E)-2-Hexen; das thermodynamische Gleichgewicht liegt jedoch weit auf der Seite von (E)-2-Hexen. In Cyclohexen als Lösungsmittel ist die Isomerisierung von 1-Hexen verlangsamt, denn Solvens und Substrat konkurrieren im ersten Schritt der Reaktion. Bis zu einem Umsatz von 55% läßt

[*] Dr. G. Fachinetti
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Dr. A. Stefani
ETH Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium
Universitätstraße 6, CH-8006 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Prof. P. Pino danken wir für Diskussionsbeiträge.

Tabelle 1. Die $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ -katalysierte Isomerisierung von reinen *n*-Hexenen bei 0 °C (Katalysator : Substrat = 1 : 5 · 10⁻³).

Substrat	<i>t</i> [min]	Zusammensetzung des Produktgemischs [a]			
		1-Hexen	(<i>Z</i>)-2-Hexen	(<i>E</i>)-2-Hexen	3-Hexen [b]
1-Hexen	ca. 0.5	3	30	59	8
(Z)-2-Hexen	3	<0.5	22	60	18
	18	<0.5	15	64	20
(E)-2-Hexen	3	<0.1	12	82	6
	10	<0.5	15	71	14
	40	<0.5	15	71	14
(E)-3-Hexen	3	<0.1	11	25	64
	10	<0.5	14	54	31
	40	<0.5	15	64	21

[a] Gaschromatographisch bestimmt. [b] Es entsteht immer ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-3-Hexen, der Anteil von (*Z*)-3-Hexen ist jedoch nie höher als 3%.

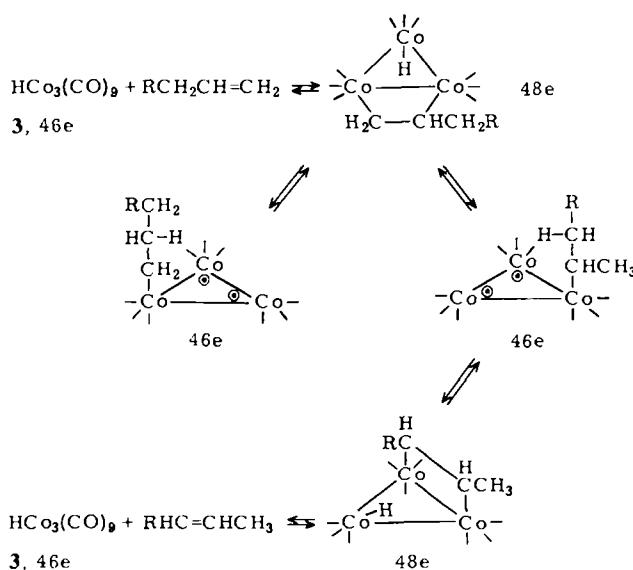
sich 1-Hexen selektiv in die isomeren 2-Hexene umwandeln.

Unter den gleichen Bedingungen ist weder 1 noch 2 katalytisch aktiv; Olefine isomerisieren bei 0 °C nur, wenn 1 in höherer Konzentration in Gegenwart von 2 in einer Inertgasatmosphäre vorliegt. Da sich unter diesen Bedingungen das in Gl. (a) beschriebene Gleichgewicht einstellt, ist wahrscheinlich, daß der Cluster 3 der eigentliche Kata-

lysatoren bei der Isomerisierung von Olefinen in Lösung, die 1 und 2 enthalten, ist^[1].

Eingegangen am 25. Februar,
in veränderter Fassung am 11. Oktober 1982 [Z 401]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1967–1973

- [1] M. Orchin, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 259, zit. Lit.
[6] G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco, M. Venturini, *Angew. Chem.* 93 (1981) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 204.
[8] W. T. Hendrix, J. L. von Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4850.
[9] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4023.
[10] J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Gazz. Chim. Ital.* 109 (1979) 271.



Schema 2. Mechanismus der $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ -katalysierten Olefin-Isomerisierung.

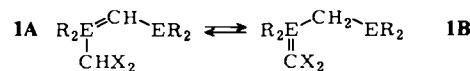
lysator bei der Isomerisierung von Olefinen in Lösung, die 1 und 2 enthalten, ist^[1].

Schon früher war gezeigt worden^[8], daß die Cobalt-katalysierte Olefin-Isomerisierung eine Folge von Additions- und Eliminierungsreaktion eines Hydridokomplexes mit dem Olefin ist; in Einklang mit den Ergebnissen von Heck und Breslow^[9] erklärte man die Aktivierung der C—H-Bindungen mit der 16e–18e-Addition des einkernigen, ungesättigten Hydridocarbonylkomplexes $\text{HCo}(\text{CO})_3$ an die Doppelbindung des Olefins. Der dreikernige Komplex 3 könnte jedoch ebenso reagieren (Schema 2), wobei dann eine 46e–48e-Addition^[10] stattfindet; die C—H-Bindung würde durch zwei benachbarte 17e-Cobaltatome aktiviert. Der in Schema 2 formulierte Mechanismus erinnert an den von Horiuti und Polanyi für die heterogen-katalysierte Ole-

Koordinationschemische Stabilisierung der instabilen Tautomere phosphino- und arsinosubstituierter Ylide**

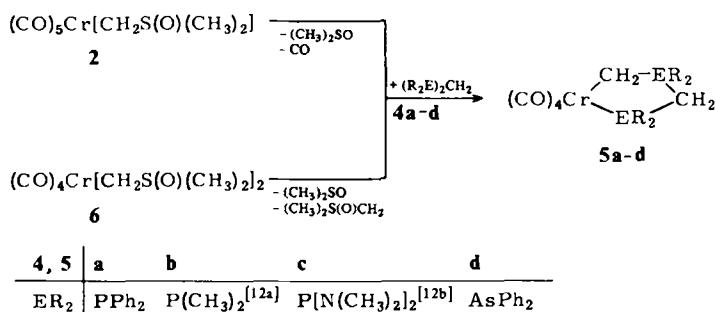
Von Lothar Weber*, Roland Boese und Wolfgang Meyer

Von den phosphino- und arsinosubstituierten Yliden des Typs 1 lassen sich die Tautomere 1A und 1B formulieren, wobei das Gleichgewicht für X=H bei Raumtemperatur völlig auf der Seite von 1A liegt^[1].



E = P, As; X = H, mesomeriefähige Substituenten
R = Alkyl, Aryl

Mesomeriefähige Substituenten X stabilisieren 1B, das sich als Komplexligand fixieren läßt^[2]. Es gelang uns nun, auch für X=H das Tautomer 1B koordinationschemisch zu stabilisieren. Bei der Reaktion der Schwefel-Ylidkomplexe 2^[9] und 6^[11] mit den Methylenbisphosphanen 4a–4c und dem Methylenbisarsan 4d wird jeweils das instabile



Ylid-Tautomer als Ligand am Übergangsmetall aufgebaut. Formal betrachtet wird hierbei der Baustein $(\text{CO})_4\text{CrCH}_2$ aus 2 oder 6 in einer Substitutionsreaktion auf 4a–4d übertragen.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dr. R. Boese, W. Meyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: L. Weber, D. Wewers, *Chem. Ber.*, im Druck.