

(1982) 321; f) C. P. Rao, P. Balaram, *Biopolymers* 21 (1982) 2461; g) A. K. Francis, M. Iqbal, P. Balaram, M. Vijayan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1235; h) C. P. Rao, N. Shamala, R. Nagaraj, C. N. R. Rao, P. Balaram, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 103 (1981) 898; i) A. K. Francis, M. Iqbal, P. Balaram, M. Vijayan, *FEBS Lett.* 155 (1983) 230.

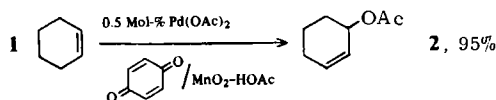
- [3] R. O. Fox Jr., F. M. Richards, *Nature* 300 (1982) 325.
 [4] a) T. Butters, P. Hütter, G. Jung, N. Pauls, H. Schmitt, G. M. Sheldrick, W. Winter, *Angew. Chem.* 93 (1981) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 889; b) H. Schmitt, W. Winter, R. Bosch, G. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1304.
 [5] E. Benedetti, C. Pedone, C. Toniolo, G. Némethy, M. S. Pottle, H. A. Scheraga, *Int. J. Pept. Protein Res.* 16 (1980) 156.
 [6] G. Jung, H. Brückner, R. Bosch, W. Winter, H. Schaal, J. Strähle, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1096; R. Bosch, G. Jung, K.-P. Voges, W. Winter, *ibid.* 1984, im Druck.
 [7] G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht; *SHELX, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge (England) 1976.
 [8] J. E. Hall, I. Vodyanov, T. M. Balasubramanian, G. R. Marshall, *Biophys. J.* 45 (1984) 233.
 [9] U. Bannerjee, F. P. Tsui, T. M. Balasubramanian, G. R. Marshall, S. I. Chan, *J. Mol. Biol.* 165 (1983) 757.

Oxidation mit Palladiumsalzen: Katalytische Herstellung von Allylacetaten aus Monoolefinen mit einem Dreikomponenten-Oxidationssystem**

Von Andreas Heumann* und Björn Åkermark*

Die Herstellung von Allylacetaten ist aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten zum Aufbau komplizierter organischer Verbindungen^[1] oder von Allylaminen^[2] ein aktuelles Problem, das jedoch nur teilweise gelöst ist^[3a]. Besonders die direkte, metallkatalysierte Oxidation von leicht zugänglichen Monoolefinen – an einer Reihe von Metallen intensiv untersucht^[3b] – läßt sich nicht selektiv durchführen und allgemein anwenden, obwohl einige Alkene sehr gezielt umgesetzt werden können^[3c].

Wir berichteten kürzlich, daß 4-Vinylcyclohexen-Derivate regio- und teilweise stereoselektiv in Gegenwart eines PdCl₂-CuCl₂-Oxidationskatalysators zu Allylacetaten reagieren^[4]. Eine vinylische Doppelbindung schien für den erfolgreichen und im Vergleich zu Cyclohexen^[5] sehr selektiven Reaktionsablauf notwendig zu sein (Stabilisierung durch intramolekulares Chelat). Wir fanden jetzt, daß auch einfache Monoolefine zu den Allylacetaten reagieren, wenn ein anderes – mit Pd^{II} kombiniertes – Redoxsystem eingesetzt wird^[6]. Einige experimentelle Details über die Umsetzung mit Cyclohexen 1 sind in Tabelle 1 aufgeführt^[7]. Andere Cycloalkene (C₅, C₇, C₈, C₁₂) können in et-



was geringeren Ausbeuten (60–90%) in Gegenwart von 5% Pd(OAc)₂ zu Allylacetaten umgesetzt werden. Ebenso reagieren offenkettige Alkene mit innenständiger Doppelbindung (z. B. *trans*-5-Decen: 87%), jedoch werden hier mehrere Regio- und Konfigurationsisomere erhalten.

[*] Dr. A. Heumann
 Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS (LA 109)
 Université d'Aix-Marseille, Centre de St-Jérôme
 F-13013 Marseille (Frankreich)

Prof. Dr. B. Åkermark
 Department of Organic Chemistry, Royal Institute of Technology
 S-10044 Stockholm (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Austauschprogramms zwischen NFR (Schweden) und CNRS (Frankreich) während eines Aufenthalts von A. H. am Royal Institute of Technology ausgeführt.

Tabelle 1. Katalytische Herstellung von 2-Cyclohexenylacetat 2.

Katalysator	Mol-%	Reoxidans	T [°C]	t [h]	Ausb. 2 [%]
Pd(OAc) ₂	5	MnO ₂	60	72	5
	5	<i>p</i> -Benzochinon	60	17	29
	5	<i>p</i> -Benzochinon/MnO ₂ [a]	60	17	97
	0.5	<i>p</i> -Benzochinon/MnO ₂ [b]	60	48	95
	5	Chloranil/MnO ₂ [c]	25	70	72
PdCl ₂ /AgOAc	5/10	TeO ₂ /tBuOOH	25	72	32–44 [d]
PdCl ₂		CuCl ₂	75	2	88 [e]

[a] Pd: Benzochinon = 1:4. [b] Pd: Benzochinon = 1:10. [c] Pd: Chloranil = 1:2. [d] Lit. [6b]: Produkt enthält wechselnde Mengen an 2-Cyclohexen-1-on. [e] Lit. [8], Pd: Cu = 1:100, Reaktion bis zu einem Umsatz von 5% 1.

p-Benzochinon, ein bekanntes Reoxidationsreagens bei Pd^{II}-katalysierten Funktionalisierungen von konjugierten Dien^[9a], ist bei einfachen Cycloalkenen nur mit mäßigem Erfolg anwendbar^[9b]. Wie Bäckvall et al. bei der Oxidation von konjugierten Doppelbindungen fanden^[9a,c], kann durch Zugabe von MnO₂^[10], das unter den Reaktionsbedingungen nur das gebildete Hydrochinon, nicht aber Pd⁰ oder ein Alken zu oxidieren vermag, mit stark verringerten Anteilen an *p*-Benzochinon gearbeitet werden. Tabelle 1 zeigt, daß *p*-Benzochinon die Reaktion von Monoolefinen beträchtlich beschleunigt. Interessanterweise können auch substituierte Chinone eingesetzt werden. Der Vergleich mit anderen Pd-katalysierten Acetoxylierungsreaktionen ergibt bei Cyclohexen zumindest ähnliche, bei den anderen Cycloalkenen bedeutend höhere Selektivitäten^[5,6,8].

Wie häufig bei Palladium-katalysierten Oxidationen^[11] ist auch hier das Reoxidationssystem von ausschlaggebender Bedeutung. Sehr wahrscheinlich reagiert das Chinon als Ligand und als Reoxidans, und nur das zusätzliche Oxidationsmittel (MnO₂) verhindert – durch rasche Rückbildung des chinoiden Systems – eine Ablösung des Liganden vom Palladiumkatalysator und somit ein Abscheiden von Pd⁰.

Diese Art von kombinierten Oxidationssystemen, die häufig an biologischen Prozessen beteiligt sind und bei denen zwei (oder mehr) extrem langsam und unselektiv miteinander reagierende Verbindungen (Olefin und Essigsäure) durch eine Folge von mehreren Katalysatorreaktionen zur Umsetzung gebracht werden, scheint auch mehr und mehr für die organische Chemie an Bedeutung zu gewinnen^[12].

Eingegangen am 29. Dezember 1983,
 ergänzt am 3. April 1984 [Z 676]

- [1] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* 11 (1980) 453; J. Tsuji in M. Tsutsui, Y. Ishii, H. Yaozeng: *Fundamental Research in Organometallic Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York 1982, S. 327.
 [2] Die direkte katalytische Aminierung von Alkenen gelingt nur in Ausnahmefällen: B. Åkermark, J. E. Bäckvall, K. Zetterberg, *Acta Chem. Scand. B* 36 (1982) 577.
 [3] a) H. Kropf in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie, Band 6/1a, Teil 1*, Thieme, Stuttgart 1979, S. 1; b) M. Hirano, K. Nakamura, T. Morino, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 817, zit. Lit.; c) C. Walling, A. A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2084.
 [4] A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem.* 94 (1982) 397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 366; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 922.
 [5] J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980, S. 19.
 [6] a) S. Uemura, S. R. Patil, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4353; b) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, *ibid.* 23 (1982) 87.
 [7] Arbeitsvorschrift: Eine Mischung von 2.24 mg (0.01 mmol) Pd(OAc)₂, 10.8 mg (0.1 mmol) *p*-Benzochinon (Merck) und 174 mg (2 mmol) MnO₂ (aktiviert Merck), in 10 mL Eisessig wird mit 164 mg (2 mmol) 1 versetzt und unter intensivem Rühren 48 h auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von

5–10 mL Wasser wird 3– bis 4mal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden gewaschen (2 × 2 M NaOH, 2 × H₂O) und getrocknet (MgSO₄); Pentan wird im Rotavapor abgezogen. Das sehr reine (200 MHz-¹H-NMR) und nahezu farblose Rohprodukt (250 mg) enthält mehr als 95% **2**. Versuche im 100 mmol-Maßstab (70 h) ergaben 95% Umsatz (GC: SE30, 80–160°C, 4°C/min) und ca. 80% Ausbeute an destilliertem **2** (K_p = 69–70°C/16 Torr).

- [8] P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7305.
 [9] a) J. E. Bäckvall, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1669; b) R. G. Brown, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1321; c) J. E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4959; J. E. Bäckvall, S. E. Byström, R. E. Nordberg, unveröffentlicht.
 [10] J. R. Gilmore, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2355.
 [11] P. M. Henry: *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1980.
 [12] C. H. Wong, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3542.

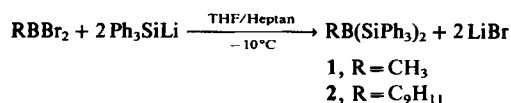
Photochemische Erzeugung von Triphenylsilylborandiyl (C₆H₅)₃SiB: aus Organosilylboranen**

Von Bernd Pachaly und Robert West*

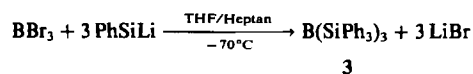
Organoborandiyle („Organoborylene“) interessieren unter dem Aspekt der chemischen Bindung in hypovalenten Molekülen sowie als reaktive Spezies. Sie wurden als Zwischenstufen bei der Photolyse von Tri-1-naphthylboran^[1] und bei der Dehalogenierung von Methylbordibromid^[2] postuliert.

Durch Photolyse von Organobis(triphenylsilyl)boranen wie **1** und **2** oder von Tris(triphenylsilyl)boran **3** in einer Kohlenwasserstoffmatrix bei –196°C ist es uns gelungen, Triphenylsilylborandiyl zu erzeugen und durch Folgereaktionen nachzuweisen. Diese Methode hatte sich bereits für die Herstellung hypovalenter Spezies in der Siliciumchemie bewährt^[3].

Methyl- **1** und Mesityl-bis(triphenylsilyl)boran **2** sind durch Umsetzung der entsprechenden Organobordibromide mit Triphenylsilyllithium erhältlich.



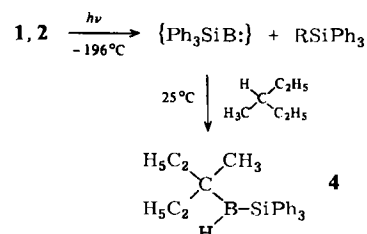
Tris(triphenylsilyl)boran **3** konnte auf analoge Weise gewonnen werden^[4].



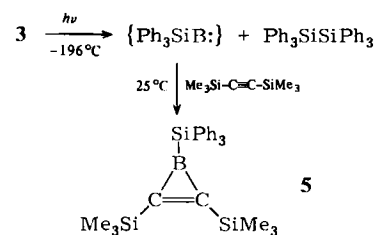
Die Organosilylborane **1–3** sind farblose, feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die erst oberhalb ihres Zersetzungspunktes (ca. 200°C) schmelzen. Sie zeigen im IR-Spektrum charakteristische Valenzschwingungsbanden für die B–Si-Bindung um 500 cm⁻¹^[5]. In den Massenspektren^[6] erscheinen für alle drei Verbindungen Molekül- und/oder Parentpeaks. Schrittweise Hydrolyse von **1** führt zunächst zur Spaltung der B–C-Bindung und danach zur Spaltung der ersten B–Si-Bindung, während im Falle von

2 unter Spaltung beider B–Si-Bindungen Mesitylborsäure gebildet wird; bei der Hydrolyse von **3** entsteht Borsäure.

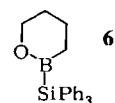
Die Belichtung von **1** und **2** wurde in einer 3-Methylpentan-Matrix bei –196°C mit λ = 254 nm durchgeführt. Die Absorptionsspektren der belichteten Matrix zeigten keine charakteristischen neuen Banden, ausgenommen eine schwache neue Bande um 250 nm. Als Reaktionsprodukt wurde in beiden Fällen das Insertionsprodukt 3-Methylpentyl(triphenylsilyl)boran **4** isoliert und charakterisiert^[6].



In Gegenwart von Abfangreagentien wurde **3** belichtet^[7]. Bei der Cophotolyse mit Bis(trimethylsilyl)acetylen läßt sich als Reaktionsprodukt 1-Triphenylsilyl-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren **5** isolieren^[6,8,9].



Die analoge Photolyse von **3** in Gegenwart von Tetrahydrofuran ergibt das Insertionsprodukt 2-Triphenylsilyl-1,2-oxaborinan **6**^[6].



Das Reaktionsverhalten von Silylborandiylen zeigt, daß sie nicht zur Dimerisierung neigen, sondern sich bei Abwesenheit von Abfangreagentien in z. B. C–H- oder C–O-Bindungen von Solvensmolekülen einschleiben. Die photochemische Erzeugung dieser Spezies könnte für die Synthese von Organoboranen, möglicherweise mit Bor-Element-Doppelbindungen, nützlich werden – wie die Herstellung des Borirens **5** und des Oxaborinans **6** andeutet.

Eingegangen am 9. Februar,
ergänzt am 24. April 1984 [Z 703]

[*] Prof. Dr. R. West
Department of Chemistry, University of Wisconsin
1101 University Avenue, Madison, WI 53706 (USA)
Dr. B. Pachaly
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium des Wissenschaftsausschusses der NATO über den DAAD unterstützt. Ein Teil der Ergebnisse wurde beim XVIII. Organosilicon Symposium in Schenectady, NY, am 4.–5. April 1984 vorgetragen.

[1] B. G. Ramsey, D. M. Anjo, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3182.
 [2] S. M. van der Kerk, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4765.
 [3] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **214** (1981) 1343.
 [4] Arbeitsvorschrift: Zur Lösung aus 13.25 g (0.045 mol) Chlortriphenylsilylan und 3.15 g (0.45 mol) Lithium in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) – entsprechend etwa 0.04 mol Ph₃SiLi – werden bei –70°C 2.97 g (0.012 mol) BBr₃ in 40 mL Heptan getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen, der Rückstand in 150 mL heißem Heptan aufgenommen und filtriert. Bei Abkühlen des Filtrats auf –15°C scheiden sich 6.0 g (64%) **3** als weißer Feststoff ab, der mehrmals aus Heptan umkristallisiert wird, bis die Flammenprobe ein Li-freies Pro-