

5 kann als Produkt einer [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Dimethylbutadien an das bei der Dehydrierung zunächst gebildete **2** aufgefaßt werden. Hierfür spricht neben der guten Ausbeute an **5** vor allem die Beobachtung, daß die homologe Verbindung $(CO)_5CrPhP=PPhCr(CO)_5$ und freie Liganden $RP=PR^{[10]}$ Cycloadditionen mit Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien eingehen^[1b].

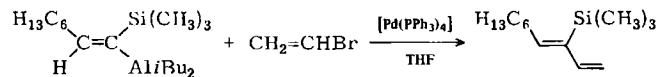
Eingegangen am 23. Mai 1984 [Z 848]

- [1] a) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477, zit. Lit.; b) G. Huttner, J. Borm, O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *ibid.* **105** (1983) 5506; C. Couret, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3625; C. Couret, J. Escudie, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *ibid.* **24** (1983) 2769; C. Couret, J. Escudie, J. Satge, *ibid.* **23** (1982) 4941; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 528; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, C. A. Stewart, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 3; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem.* **95** (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 639.
- [3] a) G. Huttner, H. G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* **88** (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 234; b) P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 747; J. M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) 31.
- [4] G. Huttner, H. G. Schmid, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3741.
- [5] 3a: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 1354.1(7)$, $b = 1624(1)$, $c = 2241(2)$ pm, $\beta = 128.97(4)^\circ$, $V = 3832 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, 3509 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 0.051$. – 3b: CH_2Cl_2 : Monoklin, $P2_1/c$, $a = 1355(1)$, $b = 1868.6(9)$, $c = 2221(2)$ pm, $\beta = 131.68(4)^\circ$, $V = 3786 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, 2389 Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 0.106$. – 4: CH_2Cl_2 : Monoklin, $P2_1/c$, $a = 1655(1)$, $b = 1279.4(7)$, $c = 1935(1)$ pm, $\beta = 108.49(5)^\circ$, $V = 3885 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, 2835 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 0.084$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50941, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [6] Die Koordination von Pd in **3** kann auch als verzerrt quadratisch planar beschrieben werden.
- [7] P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 281.
- [8] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.* **94**

Metall-katalysierte Carbonylierungen von Benzyl- und Arylbromiden in Gegenwart von Aluminiumalkoxiden, eine einfache Estersynthese**

Von Howard Alper*, Shlomo Antebi und James B. Woell

Organoübergangsmetallkomplexe werden immer häufiger als Katalysatoren in Reaktionen von Hauptgruppen-Organometallverbindungen eingesetzt^[1]. Negishi et al.^[2] z. B. haben $[Pd(PPh_3)_4]$ -katalysierte α -heteroatomsubstituierte Alkenylaluminium- (und -zink)reagentien mit Vinyl- und Arylhalogeniden gekuppelt^[3].



Wir berichten hier über die ersten Beispiele metall-katalysierter Reaktionen von Aluminiumalkoxiden, die preiswert und leicht zu handhaben sind; sie fanden schon bei vielen Synthesen Anwendung^[4-9]. Benzylische Bromide reagieren mit Kohlenmonoxid und Aluminiummethoxid in Heptan in Anwesenheit katalytischer Mengen an dimerem 1,5-Hexadienrhodium(I)-chlorid ($[(1,5\text{-hd})RhCl]_2$) zu den entsprechenden Ethylestern. Die Umsetzung ist einfach, verläuft unter milden Bedingungen ($75^\circ C$, Normaldruck) und gibt gute Ausbeuten (Tabelle 1). Während auch Aluminiumisopropoxid und -sec-butoxid verwendbar sind, konnte mit Aluminium-*tert*-butoxid nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Das Aluminiumalkoxid kann nicht durch den entsprechenden Alkohol ersetzt werden, und der Rhodiumkatalysator ist unerlässlich. Chloride sind wesentlich weniger reaktiv als Bromide: So entsteht Phenylsägsäureethylester aus Benzylchlorid in nur 21%, aus Benzylbromid dagegen in quantitativer Ausbeute.

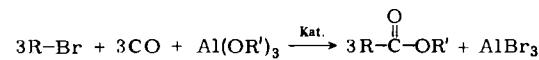


Tabelle 1. Katalytische Carbonylierung von Benzyl- und Arylbromiden mit CO und Aluminiumalkoxiden.

RBr	R' in $\text{Al}(\text{OR}')_3$	Kat. [a]	Produkt [b]	Ausb. [%]
PhCH ₂ Br	C ₂ H ₅	Rh	PhCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	100
	CH(CH ₃) ₂	Rh	PhCH ₂ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	52
	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Rh	PhCH ₂ CO ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	68
p-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	C ₂ H ₅	Rh	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	63
m-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	C ₂ H ₅	Rh	m-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	82
o-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	C ₂ H ₅	Rh	o-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	75
2-NpCH ₂ Br [d]	C ₂ H ₅	Rh	2-NpCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	70
	CH(CH ₃) ₂	Rh	2-NpCH ₂ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	50
	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Rh	2-NpCH ₂ CO ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	91
PhCH=CHBr	C ₂ H ₅	Rh	PhCH=CHCO ₂ C ₂ H ₅	25
	C ₂ H ₅	Rh/Pd	PhCH=CHCO ₂ C ₂ H ₅	66
PhBr	C ₂ H ₅	Rh/Pd	PhCO ₂ C ₂ H ₅	80
1-NpBr [d]	C ₂ H ₅	Rh/Pd	1-NpCO ₂ C ₂ H ₅	78
	CH(CH ₃) ₂	Rh/Pd	1-NpCO ₂ CH(CH ₃) ₂	60

[a] Rh = $[(1,5\text{-hd})RhCl]_2$ (1,5-hd = 1,5-Hexadien); Pd = $[Pd(PPh_3)_4]$. [b] Die Produkte wurden durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit denen authentischer Proben identifiziert. [c] An gereinigten Produkten. [d] Np = Naphthyl.

- (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 411.
- [9] N. J. Coville, M. O. Albers, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 96; *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) C13.
- [10] J. Escudie, C. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) C76; E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 155.

[*] Prof. Dr. H. Alper, Dr. S. Antebi, Dr. J. B. Woell
Ottawa-Carleton Institute for Research and Graduate Studies
in Chemistry
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario K1N 6N5 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Firma British Petroleum unterstützt.

β -Bromstyrol wird mit Aluminiummethoxid in Gegenwart des Rh-Katalysators nur mit 25% Ausbeute zu Zimtsäureethylester carbonyliert; mit dem Bimetall-Katalysator $[(1,5\text{-hd})\text{RhCl}]_2/[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}]$ (1.5 : 1.0) und einer Temperaturhöhung auf 150°C kann die Ausbeute auf 66% verbessert werden. Dieser Bimetall-Katalysator ermöglicht auch die Synthese der Ester aus Arylbromiden wie 1-Bromnaphthalin oder Brombenzol (Tabelle 1), die mit einfachen Rhodium(I)- oder Palladium(0)-Katalysatoren nicht reagieren. Bei Alkylbromiden wie 1-Bromheptan versagt jedoch auch diese Methode.

Arbeitsvorschrift

In 3 mL einer Heptanolösung von 2.0 mmol Halogenid, 2.5 mmol Aluminiumalkoxid und 0.22 mmol Rh-Katalysator wird CO eingeleitet. Nach 14 h Rühren bei 75°C wird auf 0°C abgekühlt und mit 10 mL Ether und 5 mL 1 N NaOH versetzt. Die Mischung wird über Celite filtriert. Der Ester wird mit Ether extrahiert und durch Flash-Chromatographie gereinigt. – Bei Verwendung des Bimetall-Katalysators wurden 0.22 mmol $[(1,5\text{-hd})\text{RhCl}]_2$ und 0.15 mmol $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}]$ verwendet.

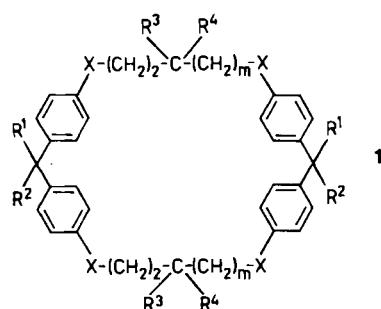
Eingegangen am 28. Mai 1984 [Z 854]

- [1] H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg: *New Pathways for Organic Synthesis*, Plenum, New York 1984.
- [2] E. I. Negishi, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2333, zit. Lit.
- [3] E. I. Negishi, F. T. Luo, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1560.
- [4] R. K. Mackie, D. M. Smith: *Guidebook to Organic Synthesis*, Longman, New York 1982.
- [5] E. H. Eschinasi, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1598.
- [6] S. Terao, M. Shiraishi, K. Kato, *Synthesis* 1979, 467.
- [7] D. H. Picker, N. H. Andersen, E. M. K. Leovey, *Synth. Commun.* 5 (1975) 451.
- [8] V. Hach, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 293.
- [9] Man kann auch Boratester zur Reaktion mit Bromiden benutzen; J. B. Woell, H. Alper, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

Neuartige Wirtstrukturen zum selektiven Einschluß aromatischer und aliphatischer Gäste in wässriger Lösung**

Von Fritz Vöggle* und Walter M. Müller

Vierfache Ammoniumsalze des [n.1.n.1]Cyclophan-Typs 1 ($n=1\text{-}3$, R^1, R^2 und R^3, R^4 oder X enthalten je ein N^{+}) mit zwei von Diphenylmethan abgeleiteten Einheiten bilden einen länglichen Hohlraum und eignen sich als wasserlösliche Wirtstrukturen für ungeladene aromatische Gastmoleküle^[1].

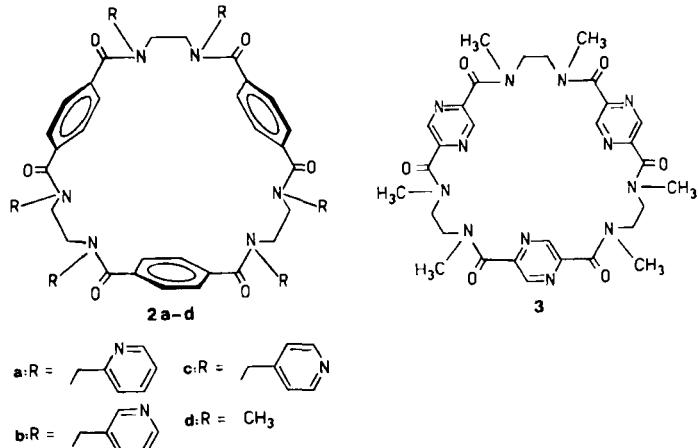


Wir berichten nun über davon grundlegend abweichende, ebenso wirksame Wirtstrukturen 2a–c, die sich durch günstige und variationsfähige Synthesen – ausgehend von üblichen Chemikalien wie Terephthalsäuredichlorid, Ethylen diamin, Pyridincarbaldehyd – auszeichnen.

[*] Prof. Dr. F. Vöggle, W. M. Müller

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Wir danken Frau U. Werner für Mithilfe.



Die für Rezeptor- und Enzymmodell-Studien relevanten 30gliedrigen sechsfachen Säureamide 2a–c des [6.6.6]Paracyclophan-Typs mit jeweils sechs α -, β - und γ -Pyridylmethyl-Seitenarmen^[2] zeigen in saurer wässriger Lösung (z. B. $pD=1.2$) ähnliche Gastbindungs-eigenschaften wie Werte des Typs 1, jedoch andere Substratselektivität (siehe unten). Die starken Hochfeldverschiebungen von ¹H-NMR-Signalen der aromatischen *Gast*moleküle (Resorcin, 2,6- und 2,7-Naphthalindiol) und der *Wirt*protonen stehen denen kaum nach, die durch die Werte 1 hervorgerufen werden^[3]. In Tabelle 1 sind auch die gleichfalls als Wirtverbindungen fungierenden neuen Makrocyclen 2d und 3 – letzteres mit Pyrazin-Strukturelementen – aufgenommen.

2b induziert unter analogen Bedingungen die stärksten Hochfeldverschiebungen. In einem 1:1-Gemisch der Werte 2b und 2c mit dem Gast 2,6-Naphthalindiol erhält man überwiegend das charakteristische Hochfeldverschiebungs-Muster des 2b-Komplexes. Diese (qualitativen) Unterschiede in der Wirt/Gast-Bindung dürfen unter anderem auf die verschiedene räumliche Entfernung der sechs Pyridin-Stickstoffatome vom formal gleichartigen Hohlräum in 2a–c zurückzuführen sein, sowie auf nach Molekülmodellen mögliche H-Brücken zwischen den OH-Gruppen der Naphthalindiole und den Stickstoffatomen der Pyridinringen.

Untersuchungen mit Vergleichsstoffen untermauern die Schlussfolgerung, daß die Hochfeldverschiebungen wie im System 1 den molekularen Gast-Einschluß in wässriger Lösung anzeigen: Die gleichfalls protoniert wasserlösli-

Tabelle 1. ¹H-NMR-Hochfeldverschiebungen $\Delta\delta$ von Gastprotonen durch die Wirtverbindungen 2a–d und 3 (400 MHz, in D₂O/DCl, bei $pD=1.2$ und 21°C. Standard definiert auf HDO bei $\delta=4.8$). Konzentrationen: Wirt 2.5×10^{-2} M, Gast: 1.25×10^{-2} M). Die chemischen Verschiebungen für die Gäste betragen: 2,6-Naphthalindiol: $\delta=7.13$ (H-1), 7.06 (H-3), 7.61 (H-4); 2,7-Naphthalindiol: $\delta=7.03$ (H-1), 6.93 (H-3), 7.69 (H-4); Resorcin: $\delta=6.35$ (H-2), 6.42 (H-4), 7.11 (H-5).

Wirt	Gäste								
	H-1	H-3	H-4	H-1	H-3	H-4	H-2	H-4	H-5
2a	0.61	0.44	0.58	0.52	0.20	0.41	0.27	0.23	0.25
2b	0.76	0.54	0.78	0.64	0.35	0.53	0.42	0.36	0.38
2c	0.61	0.32	0.60	0.63	0.21	0.42	0.26	0.19	0.20
2d	0.34	0.23	0.23	0.26	0.24	0.25	0.21	0.19	0.20
3	0.26	0.26	0.24	0.31	0.30	0.31	0.32	0.32	0.32