

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)<sub>5</sub>CrPhP=PPhCr(CO)<sub>5</sub> und freie Liganden RP=PR<sup>[10]</sup> Cycloadditionen mit Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien eingehen<sup>[1b]</sup>.

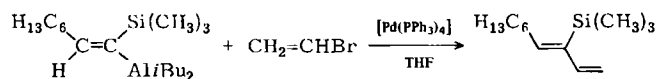
Eingegangen am 23. Mai 1984 [Z 848]

- [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<sub>1</sub>/c, a = 1354.1(7), b = 1624(1), c = 2241(2) pm, β = 128.97(4)°, V = 3832 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, 3509 unabhängige Reflexe (I > 2σ), R<sub>1</sub> = 0.051. - 3b · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Monoklin, P2<sub>1</sub>/c, a = 1355(1), b = 1868.6(9), c = 2221(2) pm, β = 131.68(4)°, V = 3786 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, 2389 Reflexe (I > 2σ), R<sub>1</sub> = 0.106. - 4 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Monoklin, P2<sub>1</sub>/c, a = 1655(1), b = 1279.4(7), c = 1935(1) pm, β = 108.49(5)°, V = 3885 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, 2835 unabhängige Reflexe (I > 2σ), R<sub>1</sub> = 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 Zeitschriftenzitats 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. Scheidsteger, *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<sup>[1]</sup>. Negishi et al.<sup>[2]</sup> z. B. haben [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-katalysierte α-heteroatomsubstituierte Alkenylaluminium- (und -zink)reagentien mit Vinyl- und Arylhalogeniden gekuppelt<sup>[3]</sup>.



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<sup>[4-9]</sup>. Benzylische Bromide reagieren mit Kohlenmonoxid und Aluminiummethoxid in Heptan in Anwesenheit katalytischer Mengen an dimerem 1,5-Hexadienrhodium(I)-chlorid ((1,5-hd)RhCl)<sub>2</sub> zu den entsprechenden Ethylestern. Die Umsetzung ist einfach, verläuft unter milden Bedingungen (75°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 Phenyllessigsäureethylester aus Benzylchlorid in nur 21%, aus Benzylbromid dagegen in quantitativer Ausbeute.

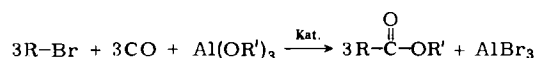


Tabelle 1. Katalytische Carbonylierung von Benzyl- und Arylbromiden mit CO und Aluminiumalkoxiden.

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

[a] Rh = [(1,5-hd)RhCl]<sub>2</sub> (1,5-hd = 1,5-Hexadien); Pd = [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. [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.

$\beta$ -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 Temperaturerhöhung 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 Heptanlösung 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.

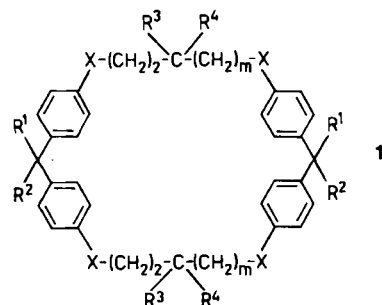
Eingegangen am 28. Mai 1984 [Z 854]

- [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. Eschinas, *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 Vögtle\* und Walter M. Müller

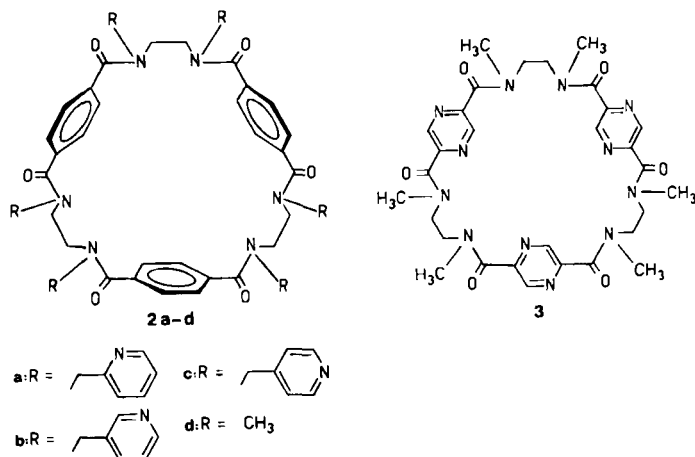
Vierfache Ammoniumsalze des  $[n.1.n.1]$ Cyclophan-Typs 1 ( $m = 1-3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$ ,  $R^4$  oder X enthalten je ein  $N^+$ ) mit zwei von Diphenylmethan abgeleiteten Einheiten bilden einen länglichen Hohlraum und eignen sich als wasserlösliche Wirtstrukturen für ungeladene aromatische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



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, Ethylendiamin, Pyridincarbaldehyd – auszeichnen.

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, 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  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pyridylmethyl-Seitenarmen<sup>[2]</sup> zeigen in saurer wäßriger Lösung (z. B.  $pD = 1.2$ ) ähnliche Gastbindungseigenschaften wie Wirte des Typs 1, jedoch andere Substratelektivität (siehe unten). Die starken Hochfeldverschiebungen von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen der aromatischen Gastmoleküle (Resorcin, 2,6- und 2,7-Naphthalindiol) und der Wirtprotonen stehen denen kaum nach, die durch die Wirte 1 hervorgerufen werden<sup>[3]</sup>. 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 Wirte 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 dürften unter anderem auf die verschiedene räumliche Entfernung der sechs Pyridin-Stickstoffatome vom formal gleichartigen Hohlraum in 2a-c zurückzuführen sein, sowie auf nach Molekülmodellen mögliche H-Brücken zwischen den OH-Gruppen der Naphthalindiole und den Stickstoffatomen der Pyridinringe.

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

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Hochfeldverschiebungen  $\Delta\delta$  von Gastprotonen durch die Wirtverbindungen 2a-d und 3 (400 MHz, in  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ , bei  $pD = 1.2$  und 21°C. Standard definiert auf HDO bei  $\delta = 4.8$ . Konzentrationen: Wirt  $2.5 \times 10^{-2}$  M, Gast:  $1.25 \times 10^{-2}$  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