

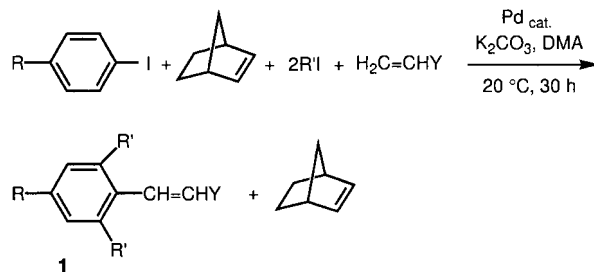
- [1] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Uson, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504.
- [2] M. L. Montero, I. Uson, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103.
- [3] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 381.
- [4] 2 und 3: 0.502 g (4.9 mmol) $\text{AlH}_2\text{O}(\text{tBu})_3$ in 28 mL Diethylether werden zu zwei Moläquivalenten $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in 32 mL Diethylether bei -60°C bzw. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in 5 mL Diethylether bei Raumtemperatur zugetropft und nach 2 h Rühren 6 h stehen gelassen, wobei Kristalle ausfallen. Ausbeute 2: 90%, 3: 58%. Korrekte Elementaranalysen. NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 296 K, TMS): 2: ^1H -NMR: $\delta = 1.10$ (s, 9H, CMe_3), 7.02–7.21 (m, 18H, C_6H_5 , m, p), 7.67–7.71 (m, 12H, C_6H_5 , o); ^{13}C -NMR: $\delta = 31.5$ (s, CMe_3), 78.3 (s, CMe_3), 127.5–138.0 (arom. C); ^{29}Si -NMR: $\delta = -21.9$ (s, SiPh_3). 3: ^1H -NMR: $\delta = 0.89$ (t, 24H, CH_2CH_3), 3.02 (q, 16H, CH_2CH_3), 6.17 (s, 4H, AlOH), 7.09–7.16 (m, 48H, C_6H_5 , m, p), 7.78–7.90 (m, 32H, C_6H_5 , o); ^{29}Si -NMR: $\delta = -44.1$ (s, SiPh_3).
- [5] Kristallstrukturdaten von 2: $\text{C}_{96}\text{H}_{78}\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}_4$, $M_r = 1301.79 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 978.3(2)$, $b = 1378.1(3)$, $c = 1536.6(3) \text{ pm}$, $\alpha = 64.34(3)$, $\beta = 76.92(3)$, $\gamma = 76.43(3)^\circ$, $V = 1796.7(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{calc}} = 1.203 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 684$, Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, $T = 293 \text{ K}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 4699 symmetrieunabhängige Reflexe, 4699 Daten, keine Restraints, 415 Parameter; Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS86), Verfeinerung (SHELXL93) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffpositionen geometrisch fixiert, $R_1 = 0.059$, $wR_2 = 0.139$. – Kristallstrukturdaten von 3: $\text{C}_{96}\text{H}_{84}\text{Al}_2\text{O}_{16}\text{Si}_8 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_4$, $M_r = 2122.75 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 1528.7(3)$, $b = 1607.4(3)$, $c = 2811.9(6) \text{ pm}$, $\alpha = 105.51(3)$, $\beta = 92.20(3)$, $\gamma = 116.14(3)^\circ$, $V = 5879(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.199 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 2240$, Stoe-IPDS-Image-Plate-System, $T = 293 \text{ K}$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 47567 Reflexe, davon 17555 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.076$), 17552 Daten, 3 Restraints, 1213 Parameter; Lösung und Verfeinerung siehe Angaben bei 2, $R_1 = 0.074$, $wR_2 = 0.233$, die C_2H_5 -Gruppe eines Ethermoleküls wurde geometrisch festgelegt. – Kristallstrukturdaten von 4: C_7H_8 : $[\text{C}_{96}\text{H}_{82}\text{Al}_2\text{O}_{16}\text{Si}_8]^{2-} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}^+ \cdot \text{C}_5\text{H}_8$, $M_r = 2120.79 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$, $a = 1962.0(4)$, $b = 2191.5(4)$, $c = 2839.7(6) \text{ pm}$, $V = 12210(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.154 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4472$, Stoe-IPDS-Image-Plate-System, $T = 293 \text{ K}$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 66624 Reflexe, davon 9327 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1075$), 9318 Daten, keine Restraints, 626 Parameter; Lösung und Verfeinerung siehe Angaben bei 2, $R_1 = 0.077$, $wR_2 = 0.208$. In einer größeren Cavität des Gitters ist pro Formeleinheit ein fehlgeordnetes Toluolmolekül vorhanden. Dies hat zur Folge, daß teilweise höhere Temperaturfaktoren speziell an den peripheren Kohlenstoffatomen der Cavität bestimmt werden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405887, CSD-405888 und CSD-405889 angefordert werden.
- [6] A. R. Barron, K. D. Dobbs, M. F. Franci, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 39.
- [7] N. N. Korneev, G. I. Shcherbakova, V. S. Kolesov, G. B. Sakharoskaya, E. I. Shevchenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1987**, *57*, 282.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 347.
- [9] 4: 0.845 g (0.398 mmol) $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{AlO}_4\text{H}]_4 \cdot 4 \text{Et}_2\text{O} \cdot 3$ in 10 mL Toluol werden mit 8 mmol Et_3N versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung fallen Kristalle aus. Ausbeute: 85%. Korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR: $\delta = 0.39$ (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.0 (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 6.99–7.10 (m, br., C_6H_5 , m, p), 7.91–8.04 (m, br., C_6H_5 , o); ^{13}C -NMR: $\delta = 8.1$ (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.1 (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 125.6–140.3 (br., arom. C); ^{29}Si -NMR: $\delta = -45.9$ (s, SiPh_2); Festkörper – ^{13}C -CP/MAS-NMR (50.3 MHz, TMS): $\delta = 7.7$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 44.4 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 124.4–141.9 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$); ^{29}Si -CP/MAS-NMR (39.7 MHz, TMS): $\delta = -47$ (drei oder vier überlagerte Signale).

Regioselektive Synthese *o,o'*-disubstituierter Vinylarene über einen komplexen Katalysecyclus**

Marta Catellani*, Franco Frignani und Armando Rangoni

Aus mehreren Schritten bestehende Katalyseprozesse eingehen zu können ist eine der interessantesten Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen. Besonders intensiv untersucht sind Sequenzen aus palladiumkatalysierten Reaktionen.^[1] Die hier beschriebene, regioselektive Funktionalisierung aromatischer Verbindungen an den Positionen 1–3 basiert auf den unterschiedlichen Reaktivitäten von Palladium(0)-, -(II)- und -(IV)-Spezies, die während eines Katalysecyclus auftreten.

Der Prozeß besteht aus der Reaktion eines Iodarens und eines gespannten Olefins wie Norbornen mit einem aliphatischen Iodid und einem terminalen Olefin (Schema 1). Der Katalysator kann in jeder der in Schema 2 gezeigten Formen von Palladiumintermediaten oder deren Vorstufen eingeführt werden. Das gespannte Olefin ist für die Reaktion unabdingbar, obwohl es gegen Ende des Katalyseprozesses nicht mehr an der Reaktion teilnimmt, wie ein Templat, das nach vollständiger Synthese des Reaktionsproduktes nicht mehr benötigt wird. Es nimmt daher die Funktion eines Katalysators ein, obschon es für eine erfolgreiche Reaktion im Überschuß zugegeben werden muß. Um dies zu veranschaulichen, ist Norbornen auf beiden Seiten der in Schema 1 gezeigten Reaktionsgleichung abgebil-



Schema 1. Palladiumkatalysierte Synthese von *o,o'*-Dialkylvinylarenen.

det. In einem typischen Experiment wurden Iodobenzol, Norbornen, *n*-Butyliodid und Methylacrylat in Dimethylacetamid (DMA) bei 20°C 30 h mit dem *cis,exo*-2-Phenylnorbornenylpalladiumchlorid(PNP)-Dimer,^[2] der Vorstufe des monomeren Katalysators ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), umgesetzt. Dabei betrugen das Iodobenzol-Palladium- sowie das Norbornen-Palladium-Verhältnis jeweils 10:1, von Methylacrylat wurden 1.5 und von *n*-Butyliodid sowie von K_2CO_3 je 2 Moläquivalente verwendet. Nach herkömmlicher Reaktionsführung wurde (*E*)-2,6-Di-*n*-butylzimtsäuremethylester in erstaunlich hoher Ausbeute erhalten (93% bezogen auf eingesetztes Aren). Das im Überschuß eingesetzte aliphatische Halogenid wurde größtenteils in dieser Form und zu einem kleinen Teil als Dialkylcarbonat zurückerhalten. Die Cyclenzahl beträgt ca. 10 und wurde nicht optimiert.

[*] Prof. M. Catellani, Dr. F. Frignani, A. Rangoni
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università
V. le delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)
Telefax: Int. + 521/905472
E-mail: catell@ipr.univ.cce.unipr.it

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST, Rom) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom) unterstützt. Die Massen- und die NMR-Spektren wurden am Centro Interfacoltà dell'Università di Parma aufgenommen.

Bei 50 °C wurden keine großen Unterschiede bei Ausbeuten und Umsätzen festgestellt. Oberhalb von 50 °C nimmt die Selektivität infolge konkurrierender Reaktanten erwartungsgemäß stark ab. Andere Katalysatoren wie Pd⁰-Komplexe und Palladiumacetat – das unter den Reaktionsbedingungen zu Pd⁰-Komplexen reduziert wird – können ebenso verwendet werden, wenn die molaren Verhältnisse der Reagentien zweckmäßig gewählt werden. Bisher wurden die besten Ergebnisse allerdings mit dem PNP-Dimer erzielt.

Die Reaktion ist breit anwendbar: Substituierte aromatische Iodide, primäre aliphatische Iodide und terminale Olefine, die elektronenziehende oder -liefernde Gruppen aufweisen, können verwendet werden. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele verdeutlichen das Synthesepotential dieser Reaktion. Die Bausteine, Iodarene, Iodalkane und Olefine, können stark variiert werden, so daß sich diese Methode zur Herstellung 1,2,3-trisubstituierter Arene, die nach herkömmlichen Verfahren nicht leicht regioselektiv zugänglich sind, als sehr vielseitig erweist. Die Selektivitäten sind sehr hoch, während die Umsätze je nach verwendetem terminalen Olefin variieren.

Tabelle 1. Reaktion aromatischer sowie aliphatischer Iodide mit Norbornen, terminalen Olefinen und K₂CO₃ in Gegenwart des PNP-Dimers [a].

Nr.	R	R'	Y	Produkt [b]	Umsatz [%] [c]	Selektivität [%] [d]
1	H	<i>n</i> Bu	CO ₂ Me	1a	100	93
2	H	<i>n</i> Oct	CO ₂ Me	1b	86	95
3	H	CH ₂ CH ₂ Ph	CO ₂ Me	1c	33	95
4	Me	<i>n</i> Bu	CO ₂ Me	1d [e]	44	93
5	CO ₂ Me	<i>n</i> Bu	CO ₂ Me	1e [e]	82	89
6	H	<i>n</i> Bu	COMe	1f	42	90
7	H	<i>n</i> Bu	Ph	1g	31	91
8	H	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Hex	1h-H₂ [f]	43	90

[a] Molares Verhältnis der Reagentien 1:4:1:1.5:3; das Verhältnis des PNP-Dimers zum Aryliodid betrug 0.05:1 (20 °C, 30 h, N₂). [b] **1a–1g** sind (*E*)-konfiguriert. [c] Gaschromatographisch bestimmt, bezogen auf eingesetztes Aryliodid. [d] Bezogen auf isoliertes Produkt. [e] Wie erwartet wird daneben durch Reaktion der Phenylgruppe des Katalysators **1a** zu 10% erhalten. [f] Hydrierte Verbindung aus einer Mischung linearer ungesättigter Produkte.

Alle neuen, in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden vollständig IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch, durch ¹H-, ¹³C-, ¹H-Korrelations-NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch charakterisiert (Tabelle 2). In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1** (R = H) bilden die Signale der aromatischen Protonen ein AB₂-System, wie es für einen 1,2,3-trisubstituierten Benzolring erwartet wird, während die Spektren von **1d** und **1e** ein Singulett enthalten.

Die vier in Schema 1 gezeigten, anfangs vorliegenden organischen Reaktionspartner können selektiv in der Koordinationsphäre des Palladiumkomplexes miteinander wechselwirken, wie auf Basis experimenteller Befunde zum Verhalten von Pd⁰-, Pd^{II}- und Pd^{IV}-Spezies an einer Serie von Einzelschritten gezeigt werden konnte (Schema 2; Dissoziation, Ligandentausch und Umlagerungen, die bei der Bildung eines Komplexes aus dessen Vorstufe auftreten, sind nicht dargestellt).

Besonders folgende Schritte sind untersucht worden:

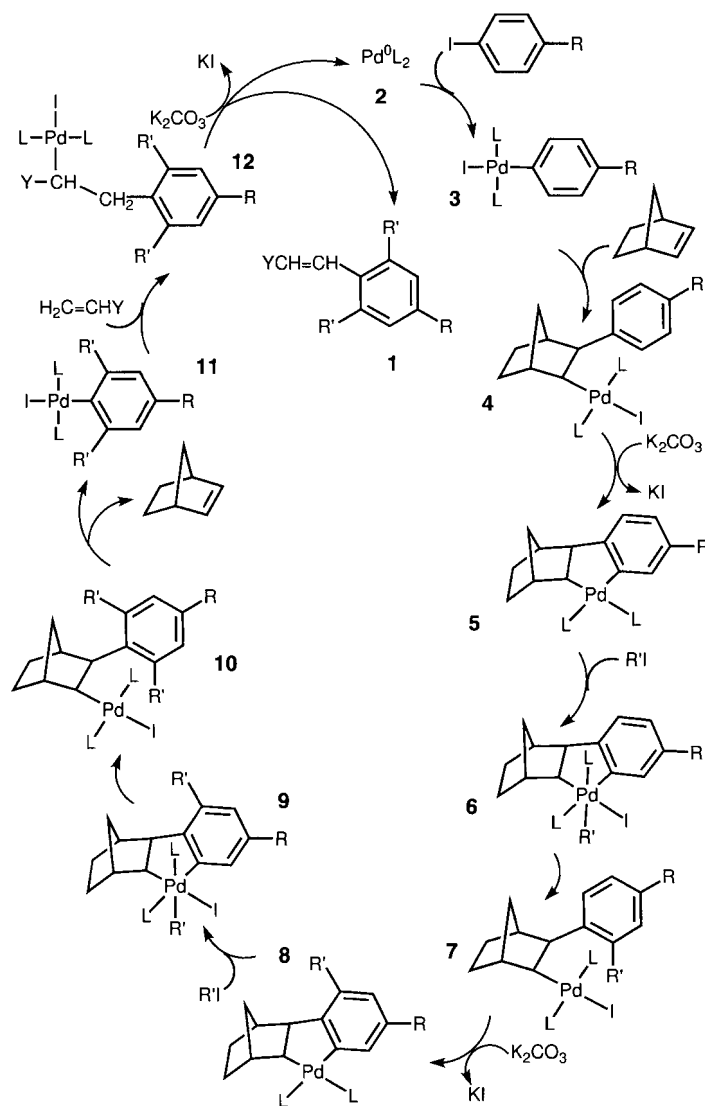
a) Pd⁰ → Pd^{II} (**2** → **5**): Bekanntermaßen addieren Palladium(0)-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden – hauptsächlich tertiären Phosphanen – oxidativ Aryliodide bei Raumtemperatur unter Bildung von **3**,^[3] in das Norbornen inseriert werden kann, wobei *cis,exo-4* entsteht.^[2,4] Dieser Komplex reagiert sogar bei niedrigen Temperaturen zum Metallacyclus **5**,^[6,7] statt eine schwierige β-H-Eliminierung einzugehen.^[5] Um

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1a–1g** und **1h-H₂** [a].

1a : ¹ H-NMR: δ = 7.88 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHAr), 7.16, 7.05 (AB ₂ -System, <i>J</i> = 7.5 Hz, 3H, H4, H3, H5), 6.00 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHCO ₂ Me), 3.81 (s, 3H, OMe), 2.60 (m, 4H, 2CH ₂ Ar), 1.49 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ Me), 1.35 (sext., <i>J</i> = 7.1 Hz, 4H, 2CH ₂ Me), 0.90 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 6H, 2Me); ¹³ C-NMR: δ = 166.9 (C=O), 144.2 (=CHAr), 141.0 (C2, C6), 133.6 (C1), 128.0 (C4), 126.9 (C3, C5), 123.7 (=CHCO ₂ Me), 51.7 (OMe), 33.4 (2CH ₂ Ar), 33.3 (2CH ₂ CH ₂ Me), 22.5 (2CH ₂ Me), 13.9 (2Me); IR (Film): ν̄ = 1724, 1636, 986 cm ⁻¹
1b : ¹ H-NMR: δ = 7.89 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHAr), 7.18, 7.06 (AB ₂ -System, <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, H4, H3, H5), 6.02 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHCO ₂ Me), 3.83 (s, 3H, OMe), 2.60 (m, 4H, 2CH ₂ Ar), 1.53 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ Ar), 1.40–1.19 (m, 20H, 10CH ₂), 0.88 (m, 6H, 2Me); ¹³ C-NMR: δ = 166.9 (C=O), 144.1 (=CHAr), 141.0 (C2, C6), 133.6 (C1), 128.0 (C4), 126.8 (C3, C5), 123.7 (=CHCO ₂ Me), 51.6 (OMe), 33.7 (2CH ₂ Ar), 31.8 (2CH ₂), 31.1 (2CH ₂ CH ₂ Ar), 29.5 (CH ₂), 29.3 (CH ₂), 29.2 (CH ₂), 22.6 (2CH ₂ Me), 14.1 (2Me); IR (Film): ν̄ = 1726, 1642, 986 cm ⁻¹
1c : ¹ H-NMR: δ = 7.78 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHAr), 7.27 (m, 4H, 2H3(Ph), 2H5(Ph)), 7.23–7.17 (m, 3H, H4, 2H4(Ph)), 7.13 (m, 4H, 2H2(Ph), 2H6(Ph)), 7.10 (B ₂ -Teil eines AB ₂ -Systems, 2H, H3, H5), 5.96 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHCO ₂ Me), 3.83 (s, 3H, OMe), 2.90, 2.83 (2AA'BB'-Systeme, 8H, 2CH ₂ Ar, 2CH ₂ Ph); ¹³ C-NMR: δ = 166.6 (C=O), 143.7 (=CHAr), 141.4 (C2, C6), 139.7 (2C1(Ph)), 134.1 (C1), 128.4 (2C2(Ph), 2C6(Ph)), 128.3 (2C3(Ph), 2C5(Ph)), 128.2 (C4), 127.3 (C3, C5), 125.9 (2C4(Ph)), 124.2 (=CHCO ₂ Me), 51.7 (OMe), 37.4 (2CH ₂ Ph), 35.9 (2CH ₂ Ar); IR (Film): ν̄ = 1720, 1639, 985 cm ⁻¹
1d : ¹ H-NMR: δ = 7.87 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHAr), 6.88 (s, 2H, H3, H5), 5.99 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHCO ₂ Me), 3.81 (s, 3H, OMe), 2.58 (m, 4H, 2CH ₂ Ar), 2.30 (s, 3H, MeAr), 1.51 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ Me), 1.34 (sext., <i>J</i> = 7.3 Hz, 4H, 2CH ₂ Me), 0.90 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 6H, 2Me); ¹³ C-NMR: δ = 167.1 (C=O), 144.1 (=CHAr), 141.2 (C2, C6), 137.9 (C4), 130.6 (C1), 127.8 (C3, C5), 123.1 (=CHCO ₂ Me), 51.7 (OMe), 33.4 (2CH ₂ Ar, 2CH ₂ CH ₂ Me), 22.6 (2CH ₂ Me), 21.2 (MeAr), 13.9 (2Me); IR (Film): ν̄ = 1725, 1635, 986 cm ⁻¹
1e : ¹ H-NMR: δ = 7.86 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHAr), 7.72 (s, 2H, H3, H5), 6.03 (d, <i>J</i> = 16.3 Hz, 1H, =CHCO ₂ Me), 3.91 (s, 3H, CO ₂ Me), 3.83 (s, 3H, CO ₂ Me), 2.63 (m, 4H, 2CH ₂ Ar), 1.53 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ Me), 1.34 (sext., <i>J</i> = 7.3 Hz, 4H, 2CH ₂ Me), 0.91 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 6H, 2Me); ¹³ C-NMR: δ = 167.0 (C=O), 166.5 (C=O), 143.2 (=CHAr), 141.3 (C2, C6), 138.5 (C1*), 129.4 (C4*), 127.8 (C3, C5), 124.6 (=CHCO ₂ Me), 52.1 (CO ₂ Me), 51.8 (CO ₂ Me), 33.3 (2CH ₂ Ar), 33.1 (2CH ₂ CH ₂ Me), 22.5 (2CH ₂ Me), 13.8 (2Me); IR (Film): ν̄ = 1725, 1646 cm ⁻¹
1f : ¹ H-NMR: δ = 7.69 (d, <i>J</i> = 16.6 Hz, 1H, =CHAr), 7.16, 7.04 (AB ₂ -System, <i>J</i> = 7.5 Hz, 3H, H4, H3, H5), 6.25 (d, <i>J</i> = 16.6 Hz, 1H, =CHCO ₂ Me), 2.58 (m, 4H, 2CH ₂ Ar), 2.37 (s, 3H, COMe), 1.48 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ Me), 1.31 (sext., <i>J</i> = 7.3 Hz, 4H, 2CH ₂ Me), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 6H, 2Me); ¹³ C-NMR: δ = 198.0 (C=O), 142.5 (=CHAr), 140.8 (C2, C6), 133.5 (C1), 133.2 (=CHCOMe), 128.1 (C4), 126.9 (C3, C5), 33.4 (2CH ₂ Ar), 33.2 (2CH ₂ CH ₂ Me), 27.3 (MeCO), 22.5 (2CH ₂ Me), 13.8 (2Me); IR (Film): ν̄ = 1616 cm ⁻¹
1g : ¹ H-NMR: δ = 7.50 (m, 2H, H2(Ph), H6(Ph)), 7.39 (m, 2H, H3(Ph), H5(Ph)), 7.29 (m, 1H, H4(Ph)), 7.20–7.11 (m, 2H, H4, =CHPh zentriert bei 7.16, <i>J</i> = 16.6 Hz), 7.08 (B ₂ -Teil eines AB ₂ -Systems, 2H, H3, H5), 6.55 (d, <i>J</i> = 16.6 Hz, 2H, =CHAr), 2.68 (m, 4H, CH ₂ Ar), 1.56 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ Me), 1.35 (sext., <i>J</i> = 7.3 Hz, 4H, 2CH ₂ Me), 0.90 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 6H, 2Me); ¹³ C-NMR: δ = 141.2 (C2, C6), 137.7 (C1*), 136.6 (C1(Ph)*), 133.7 (=CHAr), 128.7 (C3(Ph), C5(Ph)), 127.4 (C4(Ph)), 126.8 (C4, =CHPh), 126.6 (C3, C5), 126.3 (C2(Ph), C6(Ph)), 33.6 (2CH ₂ Ar), 33.3 (2CH ₂ CH ₂ Me), 22.7 (2CH ₂ Me), 14.0 (2Me)
1h-H₂ : ¹ H-NMR: δ = 7.05, 6.99 (AB ₂ -System, <i>J</i> = 7.7 Hz, 3H, H4, H3, H5), 2.60 (m, 6H, 3CH ₂ Ar), 1.63–1.50 (m, 6H, 3CH ₂ CH ₂ Ar), 1.50–1.22 (m, 14H, 7CH ₂), 0.96 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 6H, 2Me), 0.90 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H, Me); ¹³ C-NMR: δ = 140.9 (C2, C6), 138.5 (C1), 126.9 (C3, C5), 125.4 (C4), 33.9 (CH ₂), 32.8 (CH ₂), 31.9 (CH ₂), 31.1 (CH ₂), 30.3 (CH ₂), 29.4 (CH ₂), 29.3 (CH ₂), 28.7 (CH ₂), 23.0 (2CH ₂ Me), 22.7 (CH ₂ Me), 14.1 (Me), 14.0 (2Me)

[a] Alle NMR-Spektren wurden in CDCl₃ bei 20 °C aufgenommen; ¹H-NMR: 300.1 MHz (400.1 MHz bei **1c**); ¹³C-NMR: 75.4 MHz; das Lösungsmittel wurde als innerer Standard verwendet. * = austauschbare Zuordnungen.

zu vermeiden, daß einige Intermediate zu stark stabilisiert werden, müssen die verwendeten Liganden schwach sein (wie das als Lösungsmittel verwendete DMA). Es ist auch bekannt, daß die oxidative Addition in DMF unter milden Bedingungen eintritt, z. B. bei der Heck-Reaktion.^[8] Wir stellten nun fest, daß aus **3** (R = H) durch Insertion von Norbornen bei 20 °C in DMF sowie in DMA in Gegenwart von K₂CO₃ der Komplex **4** (R = H) gebildet wird, der zu **5** (R = H) reagiert. Komplex **5** (L = 1,9-Phenanthrolin) wurde nach Zugabe von 1,9-Phenanthrolin in 52% Ausbeute isoliert.^[6a] Norbornen wurde dabei ausschließlich in **3** inseriert, auch wenn ein terminales Olefin in



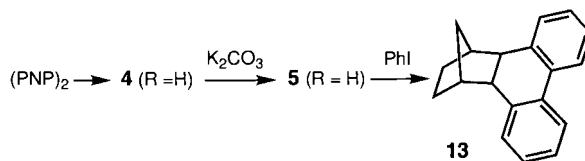
Schema 2. Postulierter Katalysezyklus der Arenfunktionalisierung mit Komplexen von Palladium in verschiedenen Oxidationsstufen (L = DMA; R, R', Y siehe Tabelle 1).

großem Überschuß vorhanden war. Wie bereits erwähnt, wurde **4** als Katalysator verwendet, wobei das PNP-Dimer als Katalysatorvorstufe in die Reaktionsmischung gegeben wurde. Dies erwies sich als günstig, weil so keine unerwünschten Liganden in die Reaktionslösung gelangen und weil das PNP-Dimer dazu neigt, unter Öffnung der Halogenbrücke das Monomer zu bilden. In Gegenwart von *n*-Butyliodid im Überschuß wurde dieses nicht vom Palladium(0)-Komplex **2** oder den Palladium(II)-Verbindungen **3** und **4** oxidativ addiert. Die Reaktion ging aber nach der Bildung von **5** weiter, wie im folgenden ausgeführt wird.

b) $\text{Pd}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pd}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$ (**6** → **10**): Wie wir bereits zeigten,^[6a, 10c, 9] kann **5** (L = Phenanthrolin) einige reaktive organische Halogenide wie Methyl-, Allyl- und Benzylhalogenide unter Bildung des Palladium(IV)-Komplexes **6**^[10] oxidativ addieren, der unter reduktiver Eliminierung zu **7** reagiert.^[9] Diese Umsetzung verläuft auch bei niedriger Temperatur (−20 °C) glatt. Unter diesen Bedingungen reagieren andere aliphatische Iodide nicht; ohne Phenanthrolin und in DMA als Lösungsmittel reagieren sie dagegen leicht bei Raumtemperatur. Analog zur Bildung von **5** verläuft die des Metallacyclus **8**. Er reagiert in einer neuartigen oxidativen Addition des aliphatischen Halo-

genids zuerst unter Bildung des Palladium(IV)-Komplexes **9**, der in einer nachfolgenden reduktiven Eliminierung zu **10** umgesetzt wird.^[11]

Es wurde demgegenüber vorgeschlagen, daß auch bei Reaktionen mit aromatischen Iodiden Palladium(II)-Komplexe auftreten.^[12] Da sie in der Reaktionslösung vorliegen, untersuchten wir ihre Reaktivität am Beispiel des Metallacyclus **5** (R = H, L = DMA), der in situ aus der Vorstufe von **4** (R = H; PNP-Dimer) in Gegenwart von K_2CO_3 hergestellt wurde. Nach Zugabe von Iodbenzol wurde **13** in 72% Ausbeute erhalten (Schema 3).^[12a]



Schema 3. Reaktion von Iodbenzol mit **5** (R = H; 20 °C, 6 h).

Aliphatische Iodide werden gegenüber aromatischen stark bevorzugt. So entstand aus dem gleichen, wie oben in situ hergestellten Metallacyclus **5** (R = H, L = DMA) unter den beschriebenen Bedingungen auch in Gegenwart von Iodbenzol ausschließlich **1**, d.h. unter diesen Bedingungen sind aliphatische Iodide deutlich reaktiver als aromatische.

Bemerkenswert ist darüber hinaus, daß die zum Olefin führende β -H-Eliminierung, die bei Reaktionen von Alkylpalladium(II)-Komplexen bekanntermaßen auftritt,^[13] nicht mit den Alkylpalladium(IV)-iodiden **6** und **9** eintritt, bei denen die Alkylgruppe als solche unter Bildung von **7** bzw. **10** auf das Aren übertragen wird.

c) $\text{Pd}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pd}^0$ (**11** → **12**): Wie wir bereits berichteten,^[11] entsteht **11** durch Norbornenabspaltung unter C-C-Bindungsspaltung aus **10**.^[14] Jetzt stellten wir fest, daß in **11** ein Olefin inseriert werden kann: Außer Methylacrylat bilden auch Methylvinylketon, Styrol und 1-Octen den Komplex **12**, der in einer der Heck-Reaktion ähnelnden Umsetzung durch β -H-Eliminierung zu den *o,o'*-dialkylsubstituierten Vinylarenen **1** reagiert (Tabelle 1; die Umsätze spiegeln die höheren Reaktivitäten von Olefinen mit elektronenziehenden Substituenten wider).^[15] So ist die Situation in den letzten Schritten des Katalysezyklus anders als bei der ersten Insertion, wo Norbornen gegenüber terminalen Olefinen stark bevorzugt war. Diese werden nun ausschließlich inseriert. Dieser umgekehrte Trend ist den sterischen Einflüssen der *ortho*-Alkylgruppen zuzuschreiben. Ebenso scheint der Angriff der Arylgruppe auf die terminale Position des Olefins bei der Reaktion von **11** zu **12** sterisch kontrolliert zu werden, so daß hauptsächlich die (*E*)-Isomere gebildet werden.

Zwar können die in Schema 2 gezeigten Reaktionen wie beschrieben durchgeführt werden, wobei die Bedingungen zu Vergleichszwecken konstant gehalten wurden, doch müssen die Mengenverhältnisse der Reaktanten zweckmäßig gewählt werden, um zu erreichen, daß der Katalysezyklus vollständig durchlaufen wird. Mit Methylacrylat im großen Überschuß (zwei Moläquivalente) ist beispielsweise die Ausbeute an **1a** deutlich niedriger (25%), was wahrscheinlich von der Stabilisierung eines Pd^0 -Komplexes herrührt. Weiterhin wird der Katalysezyklus mit Substraten wie Benzyl- und Allylhalogeniden nicht vollständig durchlaufen, da die hierbei entstehenden Komplexe zu stabil sind.

Trotz des komplexen Mechanismus ist die vorliegende Synthese auch unter präparativen Gesichtspunkten recht einfach. Es ist überraschend, daß die gezeigten Schritte unter milden

Bedingungen ablaufen, noch überraschender aber ist, daß der Katalysator die Substrate präzise erkennt, auch wenn ähnliche Verbindungen wie aromatische und aliphatische Halogenide oder Norbornen und andere Olefine nebeneinander vorliegen. Dies liegt im wesentlichen an den unterschiedlichen Eigenschaften des in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegenden Metallzentrums und an den sterischen Einflüssen der palladiumgebundenen Substrate.

Experimentelles

Allgemeine Synthesevorschrift mit Iodobenzol, *n*-Butyliodid, Norbornen und Methylacrylat: Zu 11 mg (0.017 mmol) des *cis,exo*-2-PNP-Dimers und 146 mg (1.05 mmol) K_2CO_3 wurden unter Stickstoff 71 mg (0.35 mmol) Iodobenzol, 258 mg (1.40 mmol) *n*-Butyliodid, 30 mg (0.32 mmol) Norbornen und 45 mg (0.52 mmol) Methylacrylat in 7.0 mL DMA zugegeben. Man rührte 30 h bei 20 °C, gab dann 5proz. H_2SO_4 hinzu und extrahierte mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und zur Trockne eingengt, wobei nahezu reines Produkt zurückblieb. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (9/1) als Eluens erhielt man 98 mg reines (*E*)-**1a** (93% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Aren, Phenylgruppen des Katalysators eingeschlossen). Die GC-Analyse (SE-30-Säule) der flüchtigen Bestandteile, die im Vakuum entfernt und bei –196 °C kondensiert wurden, ergab, daß Norbornen nahezu quantitativ sowie *n*-Butyliodid zu 49 und als Di-*n*-butylcarbonat (23%) zurückgewonnen werden können.

5 (R = H, L = 1,9-Phenanthrolin, phen): 50 mg (0.08 mmol) des PNP-Dimers und 22 mg (0.16 mmol) K_2CO_3 , gelöst in 3 mL DMA, wurden unter Stickstoff 5 h bei 20 °C gerührt. Danach wurden 29 mg (0.16 mmol) 1,9-Phenanthrolin zugegeben, und nach 10 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die resultierende Suspension durch Celite filtriert. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan lieferten 38 mg **5** (52% Ausbeute; R = H, L = phen) [6a].

13: Zu 44 mg (0.07 mmol) PNP-Dimer und 21 mg (0.015 mmol) K_2CO_3 wurden 28 mg (0.14 mmol) Iodobenzol in 2 mL DMA gegeben und die Lösung 6 h bei 20 °C gerührt. Nach herkömmlicher Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat, 98/2) wurden 25 mg **13** [12a] (72% Ausbeute) erhalten.

Eingegangen am 20. Mai,
veränderte Fassung am 26. Juli 1996 [Z9135]

Stichworte: Arene • Homogene Katalyse • Palladium

- [1] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081; B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34; W. Oppolzer, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1941; E. Negishi, *ibid.* **1992**, *64*, 323; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131; R. C. Larock, E. K. Yum, K. Yang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 305; S. Laschat, F. Narjes, L. E. Overman, *ibid.* **1994**, *50*, 347; R. Grigg, P. Fretwell, C. Meerholtz, V. Sridharan, *ibid.* **1994**, *50*, 359; M. Catellani, G. P. Chiusoli, M. Costa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 69.
- [2] H. Horino, M. Arai, N. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 647.
- [3] P. Fitton, E. A. Ric, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 287.
- [4] C.-S. Li, D.-C. Jou, C.-H. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710; C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Organometallics* **1993**, *12*, 3945; B. A. Markies, K. A. N. Verkerk, M. H. P. Rietveld, J. Boersma, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1317; M. Portnoy, Y. Ben-David, I. Rouso, D. Milstein, *Organometallics* **1994**, *13*, 3465; R. van Asselt, E. E. C. G. Gielsens, R. E. Rülke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977.
- [5] J. Sicher, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 200.
- [6] a) M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C27; b) *ibid.* **1992**, *425*, 151.
- [7] Zur Bildung von Palladacyclen siehe: G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 113; M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73; G. Erker, K. Kropf, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 45; G. Ingrosso in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 639; A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403; E. Carmona, P. Palma, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Gutierrez Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6424; J. Càmpera, E. Gutierrez, A. Monge, P. Palma, M. L. Poveda, C. Ruiz, E. Carmona, *Organometallics* **1994**, *13*, 1728; C.-H. Liu, C.-S. Li, C.-H. Cheng, *ibid.* **1994**, *13*, 18; G. Dyker, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1023; *ibid.* **1994**, *106*, 117 bzw. **1994**, *33*, 103; D. J. Cárdenas, C. Mateo, A. M. Echavarren, *ibid.* **1994**, *106*, 2529 bzw. **1994**, *33*, 2445; W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *ibid.* **1995**, *107*, 1989 bzw. **1995**, *34*, 1844; M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *ibid.* **1995**, *107*, 1992 bzw. **1995**, *34*, 1848.

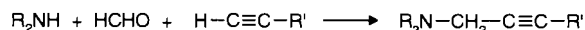
- [8] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3051; T. Jeffery, J.-C. Galland, *ibid.* **1994**, *35*, 4103.
- [9] G. Bocelli, M. Catellani, S. Ghelli, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C12.
- [10] Palladium(IV)-Chemie: a) R. Uson, J. Fornies, R. J. Navarro, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 307; b) P. K. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1722; c) A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83, zit. Lit.; d) W. de Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907; e) M. Catellani, B. E. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 251; f) R. van Asselt, E. Rijnberg, C. Elsevier, *Organometallics* **1994**, *13*, 706; g) A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 225.
- [11] M. Catellani, M. C. Fagnola, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2421.
- [12] a) M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C13; b) M. Catellani, G. P. Chiusoli, C. Castagnoli, *ibid.* **1991**, *407*, C30; c) O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1037; d) K. Albrecht, O. Reiser, M. Weber, B. Knieriem, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 383.
- [13] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [14] T. Hosokawa, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3238; M. C. Gallazzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 131; M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699; M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *ibid.* **1994**, *370*, 42.
- [15] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**; A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2; F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2436.

En-Reaktionen von Alkinen zur stereoselektiven Synthese von Allylaminen**

Armin R. Ofial und Herbert Mayr*

Professor Rolf Gleiter zum 60. Geburtstag gewidmet

Bereits in den dreißiger Jahren berichtete Mannich erstmals über die Umsetzung terminaler Acetylene mit Formaldehyd und sekundären Aminen,^[1] die über die Stufe intermediärer Iminium-Ionen zu Propargylaminen führte (Schema 1). Später



Schema 1. Synthese von Propargylaminen aus einem sekundären Amin, Formaldehyd und einem terminalen Acetylen.

stellte man fest, daß diese Reaktionen häufig durch den Zusatz von Kupfer-Salzen erleichtert werden.^[2] Dialkylsubstituierte Acetylene werden in intramolekularen Reaktionen nur dann von in situ gebildeten Iminium-Ionen angegriffen, wenn externe Nucleophile (z. B. I^-) unterstützend in die Reaktion eingreifen.^[3] Die reaktiveren Propargylsilane lassen sich auch ohne Nucleophil-Unterstützung unter den klassischen Mannich-Bedingungen in einer S_E2' -Reaktion aminomethylieren,^[4, 5] wobei Homoallenylamine entstehen.

[*] Prof. Dr. H. Mayr
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-254
E-mail: hmy@org.chemie.uni-muenchen.de
Dipl.-Ing. A. R. Ofial
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.