

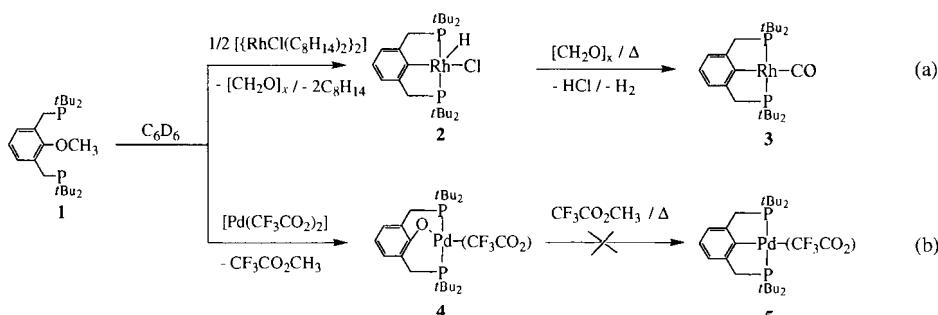
## Selektive Aktivierung von Alkyl- und Aryl-Sauerstoff-Einfachbindungen in Lösung mit Übergangsmetallkomplexen\*\*

Milko E. van der Boom, Shyh-Yeon Liou, Yehoshua Ben-David, Arkadi Vigalok und David Milstein\*

Die Aktivierung von C-O-Einfachbindungen durch Metallkomplexe wird als Schlüsselschritt bei der Hydrodesoxygenierung von Rohöl diskutiert und könnte zur Entwicklung von neuen katalytischen Reaktionen führen.<sup>[1]</sup> Bisher sind aber nur wenige eindeutige Beispiele für die Aktivierung von nicht gespannten Bindungen beschrieben worden.<sup>[2, 3, 4a]</sup>

Wir berichten hier von der ersten Metallinsertion in die starke Aryl-O-Bindung eines Arylethers unter milden Bedingungen in Lösung. Diese Reaktion erfolgt direkt, ohne intermediäre C-H-Aktivierung oder Insertion in eine benachbarte, schwächere Me-O-Bindung. Der C-O-Aktivierungsprozeß läßt sich sogar – über die Wahl des Metallkomplexes – gezielt auf die Aryl-O- oder Alkyl-O-Bindung lenken. Die Insertion von Metallkomplexen in Aryl-N-<sup>[4a]</sup> und Aryl-C-Bindungen<sup>[4b–e]</sup> wurde vor kurzem berichtet.

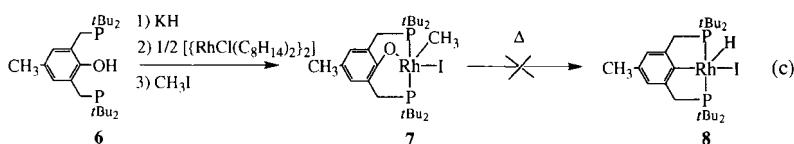
Um die Möglichkeit der Aktivierung von C-O-Bindungen zu untersuchen, synthetisierten wir den aromatischen Ether **1**, der das Metallatom in die Nähe dieser Bindungen zu dirigieren vermag.<sup>[5]</sup> Die Reaktion des Komplexes  $\{[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2\}$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = Cycloocten) mit zwei Äquivalenten **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $85^\circ\text{C}$  (3 h in einem geschlossenen Rohr) liefert quantitativ den bekannten Komplex **2**<sup>[6]</sup> [Gl. (a)], der NMR-spektroskopisch



charakterisiert wurde und identisch mit einer authentischen Probe war. Andere Komplexe wurden nicht gefunden. Die Reaktion läuft sogar bei Raumtemperatur ab (nach 24 h waren 20% **1** in **2** umgewandelt). Zwar wurde die Bildung von Formaldehyd bei dieser Reaktion nicht direkt nachgewiesen, aber es gibt einen Hinweis auf dessen Bildung: Erhitzt man die Produktlösung auf  $140^\circ\text{C}$  oder führt man die Reaktion bei dieser Temperatur durch, so entsteht der Komplex **3**<sup>[6]</sup> – vermutlich durch Decarbonylierung des anfänglich gebildeten Formaldehyds. Diese Vermutung wird experimentell durch folgenden Be-

fund gestützt: Erhitzt man den Komplex **2** mit Paraformaldehyd (10 Äquiv.), so entsteht unter Decarbonylierung Komplex **3** in quantitativer Ausbeute.

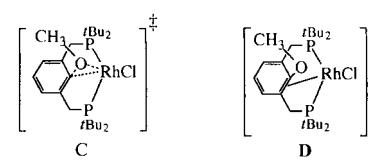
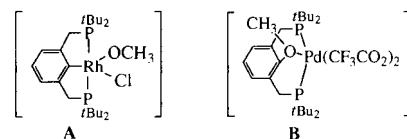
Ist die Aktivierung der schwächeren  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung (Bindungsdissoziationsenergie  $\text{Ph-OCH}_3 = 91$ ,  $\text{PhO-CH}_3 = 80 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> ein Zwischenschritt der beobachteten Ar-O-Aktivierung oder vielleicht eine reversible Parallelreaktion? Um diese Frage zu beantworten, synthetisierten wir Komplex **7**, das Iodid-Analogon des erwarteten Produkts der  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Insertion in die  $\text{ArO-CH}_3$ -Bindung [Gl. (c)]. Deprotonierung des neuen aro-



matischen Phosphinoalkohols **6** mit KH in THF<sup>[5]</sup> nachfolgende Reaktion mit  $\{[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2\}$  (0.5 Äquiv.) und oxidative Addition von  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$  (1 Äquiv.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt zur quantitativen Bildung von Komplex **7**, der NMR-spektroskopisch und mit Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) eindeutig charakterisiert wurde.<sup>[8]</sup> Unter Bedingungen, bei denen **1** glatt unter Ar-O-Spaltung mit  $\{[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2\}$  reagiert ( $85^\circ\text{C}$ , 1.5 h), ist Komplex **7** stabil, ein deutlicher Hinweis darauf, daß die  $\text{sp}^2\text{-sp}^3\text{-C-O}$ -Aktivierung mit  $\text{Rh}^{\text{I}}$  ein direkter Prozeß ist. Die Spaltung der  $\text{ArO-CH}_3$ -Bindung liegt weder auf der Reaktionskoordinate noch ist sie Nebengleichgewicht. Die Aryl-O-Aktivierung in Verbindung **1** durch  $\text{Rh}^{\text{I}}$  ist demnach gegenüber der Aktivierung der  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung kinetisch begünstigt. Die wahrscheinlich gebildete (nicht beobachtete)  $\text{Rh-OCH}_3$ -Zwischenstufe **A** zerfällt unter  $\beta$ -H-Eliminierung zu Komplex **3** und Formaldehyd.<sup>[9]</sup>

Interessanterweise kann der Aktivierungsprozeß mit dem geeigneten Metallkomplex auf die  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung gelenkt werden. So wird bei der Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$  mit stöchiometrischen Mengen **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $85^\circ\text{C}$ , 3 h) ausschließlich die  $\text{sp}^3\text{-sp}^3\text{-C-O}$ -Bindung aktiviert und quantitativ der Phenoxy-Palladium-Komplex **4** gebildet [Gl. (b)] (nach

24 h bei Raumtemperatur waren 40% **1** in **4** umgewandelt). Dieser Komplex konnte mit  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und FD-MS eindeutig charakterisiert werden;<sup>[10]</sup> er hat ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie der analoge Benzyl- oder der Phenoxy-Palladium-Komplex.<sup>[11]</sup> Das Nebenprodukt  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch



[\*] Prof. Dr. D. Milstein, Drs. Ing. M. E. van der Boom, Dr. S.-Y. Liou, Y. Ben-David, A. Vigalok

Weizmann Institute of Science

Department of Organic Chemistry

Rehovot 76100 (Israel)

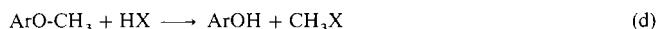
Telefax: Int. + 8/9344142

E-mail: comilst@weizmann.ac.il

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US-Israel Binational Science Foundation (Jerusalem, Israel) und der Minerva Stiftung (München, Deutschland) unterstützt. D. M. ist Inhaber des Israel Matz Professorial Chair in Organic Chemistry.

Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen. Komplex **5**, das erwartete Produkt einer Ar-O-Spaltung, bildete sich nicht,<sup>[12]</sup> selbst dann nicht, wenn man **4** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$  in zehnfachem Überschuß bei 85 °C behandelt. Im Gegensatz zur Reaktivität von  $\text{Rh}^{\text{I}}$  ist mit  $\text{Pd}^{\text{II}}$  die  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Aktivierung kinetisch (und möglicherweise auch thermodynamisch) gegenüber der Ar-O-Aktivierung begünstigt. Die Metallinsertion in die  $\text{ArO-CH}_3$ -Bindung wurde auch von Shaw, Tolman und Dunbar beschrieben.<sup>[3]</sup>

Aromatische Ether wie Anisol reagieren mit HI oder HBr bei erhöhter Temperatur zu Alkylhalogenid und aromatischem Alkohol [Gl. (d)].<sup>[13]</sup> Auch Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{BF}_3$  sind



wirksam. Im Verlauf der Reaktion wird das Sauerstoffatom protoniert (oder von der Lewis-Säure koordiniert) und die Alkylgruppe dann nucleophil vom Anion angegriffen, was zur ausschließlichen Spaltung der  $\text{sp}^3\text{-sp}^3\text{-C-O}$ -Bindung führt. Wahrscheinlich reagiert das elektrophile  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Zentrum – wie eine Lewis-Säure – über eine Zwischenstufe wie **B**.

Die Reaktion des  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexes scheint präzedenzlos zu sein. Die direkte Insertion des elektronenreichen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Zentrums in die starke Ar-O-Bindung könnte konzertiert über einen Übergangszustand **C** oder über einen  $\eta^2$ -Arenkomplex **D** und nachfolgende 1,2-Wanderung der Methoxygruppe erfolgen. Weitere Untersuchungen zur Klassifizierung des Mechanismus und zum Anwendungsbereich dieser neuartigen Umwandlung sind in Arbeit.

Wir haben hier erstmalig die Metallinsertion in die starke Aryl-Sauerstoff-Einfachbindung eines aromatischen Ethers unter milden Bedingungen in Lösung beschrieben. Die Insertion erfolgt direkt, ohne vorherige Aktivierung der erheblich schwächeren  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung. Die Selektivität bei der C-O-Aktivierung hängt auffällig vom eingesetzten Metallkomplex ab. Obwohl in beiden untersuchten Fällen ein  $d^8$ -Metall beteiligt ist, aktiviert der nucleophile  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplex die Ar-O-Bindung, die elektrophilere  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Verbindung dagegen spaltet die  $\text{CH}_3\text{-O}$ -Bindung.

Eingegangen am 19. September,  
ergänzte Fassung am 13. November 1996 [Z 9569]

**Stichworte:** C-O-Aktivierung · Homogene Katalyse · Insertionen · Palladium · Rhodium

- [1] a) E. Furimsky, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, *25*, 421; b) J. H. Gary, G. E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 3rd Ed., Marcel Dekker, New York, 1993; c) J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1983; d) T. E. Caldwell, I. M. Abdelrehim, D. P. Land, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 907–908.
- [2] a) D. B. Grotjahn, C. Joubran, *Organometallics* **1995**, *14*, 5171; b) A. Yamamoto, *Adv. Organometal. Chem.* **1992**, *34*, 111, zit. Litt.; c) T. Yamamoto, O. Saito, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5600; d) T. Yamamoto, J. Ishizu, T. Kohara, S. Komiya, A. Yamamoto, *ibid.* **1980**, *102*, 3758; e) D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *Organometallics* **1996**, *15*, 2860.
- [3] a) C. E. Jones, B. L. Shaw, B. L. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 992; b) H. D. Empsall, E. M. Hyde, C. E. Jones, B. L. Shaw, *ibid.* **1974**, 1980; c) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577; d) C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English, J. P. Jesson, *ibid.* **1979**, *101*, 1742; e) K. R. Dunbar, S. C. Haefner, C. E. Uzelmeizer, A. Howard, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 527.
- [4] a) J. B. Bonanno, T. P. Henry, D. R. Neithamer, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5132–5133; b) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699–701; c) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *ibid.* **1994**, *370*, 42–44; d) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9774–9775; e) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1965–1966; f) M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167–2168.

- [5] Die neuen Phosphane **1** und **6** wurden wie andere Phosph-Substrate [6a] hergestellt und  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )- und  $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert.
- [6] a) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020; b) S. Nemeth, C. Jensen, E. Binamira-Soria, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442.
- [7] a) A. Gordon, A. Ford, *The Chemist's Companion*, Wiley, New York, 1972; b) *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1976–1977.
- [8] Spektroskopische Daten für **7**:  $^1\text{H}$ -NMR (400.19 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.85$  (*s*, 2 H, ArH), 3.65 (ddt,  $J(\text{C},\text{H}) = 142.0$  Hz,  $J(\text{Rh},\text{H}) = 3.0$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 3.9$  Hz, 3 H,  $\text{RhCH}_3$ ), 3.52 (dvt,  $J(\text{H},\text{H}) = 12.8$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 4.2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ , linker Teil von ABq), 2.57 (dvt,  $J(\text{H},\text{H}) = 12.8$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 3.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ , rechter Teil von ABq), 2.20 (*s*, 3 H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.26 (*m*,  $J(\text{Rh},\text{H}) = 11.4$  Hz, 36 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR (161.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58.0$  (*d*,  $J(\text{Rh},\text{P}) = 118.7$  Hz); ausgewählte  $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR-Daten (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.0$  (*d*,  $J(\text{Rh},\text{C}) = 27.4$  Hz,  $\text{RhCH}_3$ ). Zuordnung der Signale mit  $^1\text{H}$ ( $^{31}\text{P}$ )- und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektroskopie sowie mit  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ . FD-MS:  $m/z$  668 ( $M^+$ ), korrekte Isotopenmuster. Einzelheiten zur Synthese werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [9] Zur Zeit ist noch unklar, ob auch die anfängliche oxidative Ar-O-Addition der thermodynamisch begünstigte Prozeß ist.
- [10] Spektroskopische Daten für **4** [11]:  $^1\text{H}$ -NMR (400.19 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.90$  (*d*,  $J(\text{H},\text{H}) = 7.2$  Hz, 2 H, ArH), 6.69 (*t*,  $J(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz, 1 H, ArH), 2.96 (*d*,  $J(\text{H},\text{H}) = 13.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ , linker Teil von ABq), 2.39 (dvt,  $J(\text{H},\text{H}) = 13.5$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 4.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ , rechter Teil von ABq), 1.35 (vt,  $J(\text{P},\text{H}) = 6.8$  Hz, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.04 (vt,  $J(\text{P},\text{H}) = 6.6$  Hz, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )-NMR (161.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 101.1$  (*s*). Zuordnung der Signale mit  $^1\text{H}$ ( $^{31}\text{P}$ )-NMR-Spektroskopie. FD-MS:  $m/z$  628 ( $M^+$ ), korrektes Isotopenmuster.
- [11] Kürzlich wurden zwei analoge Verbindungen – ein Benzyl- und ein Phenoxy-Palladium(II)-Komplex – mit NMR- und Röntgenbeugungsexperimenten eindeutig charakterisiert; das Triflat-Ion ist end-on an das Metallzentrum koordiniert. M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, unveröffentlicht.
- [12] Shaw et al. haben die Bildung des Chlorid-Analogons von **5** beschrieben [6].
- [13] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249.

## Synthese und Struktur eines dimeren, peralkylierten Hexaaminobenzols: ein Hexakis(dimethylamino)hexaaza[6<sub>3</sub>]-[1,3,5]cyclophan\*\*

J. Jens Wolff,\* Andreas Zietsch, Hermann Irngartinger und Thomas Oeser

Professor Rolf Gleiter zum 60. Geburtstag gewidmet

Die experimentelle Überprüfung von Theorien zur Kinetik des Elektronentransfers (ET)<sup>[1]</sup> setzt die Verfügbarkeit von Verbindungen mit bekannter und definierter Struktur voraus. Hierzu eignen sich besonders solche Moleküle, die aus zwei identischen Untereinheiten bestehen, die über einen möglichst starren Abstandshalter symmetrisch miteinander verknüpft sind. Neutralmolekül sowie oxidierte und reduzierte Form müssen stabil sein. Die meisten organischen Verbindungen, die diese Voraussetzungen erfüllen,<sup>[2]</sup> zeigen aber bereits für den intermolekularen Fall einen so schnellen ET, daß dessen exakte Messung für den intramolekularen Fall aufwendig und mit Schwierigkeiten behaftet ist. Außerdem müssen die Vorhersagen der Theorie für langsame und schnelle ET-Prozesse nicht gleichermaßen zutreffen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Wolff, Dipl.-Chem. A. Zietsch, Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. T. Oeser  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/544205  
E-mail: Wolff@donar.oci.uni-heidelberg.de  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.