

keln wurde 1 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Zur nunmehr braunen Lösung wurden 50 mL Hexan gegeben, das Produkt wurde als violettblaues Pulver erhalten. Nach der Diffusionsmethode (Dichlormethanlösung/Hexan) wurde ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten. Ausbeute 0.94 g (74 %); Schmp. 189 °C (Zers.); $C_{27}H_{33}F_3SbTe_2$; $M_r = 848.50 \text{ g mol}^{-1}$; ber. C 38.22, H 3.92; gef. C 38.37, H 4.03; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.05$ (2 H), 2.34 (6 H), 2.32 (3 H); $^{125}\text{Te-NMR}$: Signal aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht beobachtet; Positiv-Ionen-FAB-MS (NBA): m/z (%): 741 (5, $[\text{Mes}_3\text{Te}_3]^+$), 613 (40, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^+$), 494 (22, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^+$), 368 (100, $[\text{Mes}_2\text{Te}]^+$), 248 (24, $[\text{MesTe} - \text{H}]^+$), 119 (70, Mes^+); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z (%): 494 (7, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^-$), 472 (2.5, $[\text{Sb}_2\text{F}_{12}]^-$), 235 (100, $[\text{SbF}_6]^-$), 216 (2, $[\text{SbF}_5]^-$), 197 (2, $[\text{SbF}_4]^-$).

3: 0.43 g (0.5 mmol) 2 und 0.25 g (0.7 mmol) 1 wurden in 2 mL Dichlormethan unter Erwärmen aufgenommen und anschließend bei -18 °C kristallisiert, um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Nach dem Filtrieren zerfielen die durchsichtig-rotbraunen nadelförmigen Kristalle beim Trocknen im Vakuum zu einem braunen Pulver (Ausbeute, Schmelzpunkt und Elementaranalyse beziehen sich auf die lösungsmittelfreie Substanz). Ausbeute 0.45 g (74 %); Schmp. 169 °C (Zers.); $C_{45}H_{55}F_3SbTe_3$; $M_r = 1214.47 \text{ g mol}^{-1}$; ber. C 44.50, H 4.56; gef. C 44.64, H 4.48; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2/C_6D_6): $\delta = 7.04$ (2 H), 2.32 (6 H), 2.30 (3 H); $^{125}\text{Te-NMR}$ (CH_2Cl_2/C_6D_6): $\delta = 854$, 388 (20proz. Überschuss an 1: 842, 385); Positiv-Ionen FAB-MS (NBA) m/z (%): 741 (2, $[\text{Mes}_3\text{Te}_3]^+$), 613 (40, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^+$), 494 (14, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^+$), 368 (100, $[\text{Mes}_2\text{Te}]^+$), 248 (20, $[\text{MesTe} - \text{H}]^+$), 119 (55, Mes^+); Negativ-Ionen-FAB-MS: m/z (%): 494 (7, $[\text{Mes}_2\text{Te}_2]^-$), 472 (3, $[\text{Sb}_2\text{F}_{12}]^-$), 235 (100, $[\text{SbF}_6]^-$), 216 (2, $[\text{SbF}_5]^-$), 197 (2, $[\text{SbF}_4]^-$).

Eingegangen am 11. Februar,
veränderte Fassung am 16. Mai 1997 [Z 10101]

Stichwörter: Chalkogene · Hypervalente Verbindungen · Kationen

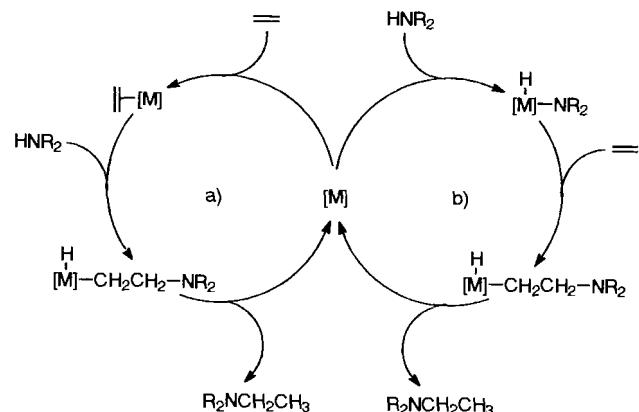
- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759–772.
- [2] D. Y. Valentine, O. B. Cavin, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 1389–1396.
- [3] M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2281–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2109–2111.
- [4] a) U. Müller, C. Grebe, B. Neumüller, B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 500–506; b) B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *ibid.* **1993**, *619*, 1414–1418.
- [5] a) M. A. Ansari, J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 231–232; b) D. M. Smith, L. C. Roof, M. A. Ansari, J. M. McConnachie, J. C. Bollinger, M. A. Pell, R. J. Salm, J. A. Ibers, *ibid.* **1996**, *35*, 4999–5006.
- [6] W. S. Sheldrick, M. Wachold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450–451.
- [7] Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 390–397.
- [8] W.-W. du Mont, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2822–2824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2653–2655.
- [9] T. P. Hilditch, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 1394–1399; D. J. Pettit, G. K. Helmckamp, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2932–2933.
- [10] a) G. Capozzi, O. De Lucchi, V. Lucchini, G. Modena, *Synthesis* **1976**, 677–678; b) B. M. Trost, T. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3225–3228, zit. Lit.
- [11] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1095–1100; R. Minkwitz, H. Prenzel, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 750–755.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: 2: $C_{27}H_{33}F_3SbTe_2$, $M_r = 848.48$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$: $a = 843.52(10)$, $b = 1424.2(2)$, $c = 2459.7(3)$ pm, $\beta = 90.977(5)$ °, $V = 2.9544(6)$ nm^3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.908 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K; Kristallgröße 0.52 × 0.40 × 0.40 mm; Siemens-R3-Diffraktometer, 20-Bereich 6–50°, 5931 Reflexe, 5189 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0156$). Absorptionskorrektur nach Psi-Scans. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS90); Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93). Wasserstoffatome mit Riding-Modell oder frei drehbaren Methylgruppen verfeinert. Endgültiger $wR2$ -Wert = 0.0713 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.0290$, 334 Parameter und 234 Restraints; max. $\Delta\rho = 701 \text{ enm}^{-3}$. 3: $C_{48}H_{61}Cl_6F_6SbTe_3$, $M_r = 1469.22$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$: $a = 818.1(2)$, $b = 2184.3(4)$, $c = 3158.4(6)$ pm; $V = 5.604(2)$ nm^3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.741 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 0.71073$ pm, $T = 173$ K; Kristallgröße 0.66 × 0.50 × 0.45 mm, 20-Bereich 6–50°, Psi-Scans, 12315 Reflexe, 9747 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0362$); Strukturlösung und -verfeinerung wie oben, $wR2 = 0.1855$, $R1 = 0.0645$, 574 Parameter und 429 Restraints; max. $\Delta\rho = 1701 \text{ enm}^{-3}$. Der relativ hohe Residualwert ist eine Folge der fehlgeordneten Dichlormethanmoleküle. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100-165“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [13] A. Edelmann, S. Brooker, N. Bertel, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 305–309.
- [14] „10-Te-4“ bedeutet: 10 Valenzelektronen am zentralen Te-Atom, an das 4 Substituenten gebunden sind: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7753–7759.
- [15] M. Bätscher, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49/50*, 147–150.
- [16] S. Hauge, O. Vikane, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1983**, *37*, 723–729.
- [17] W.-W. du Mont, H.-H. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 761–766.
- [18] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, *109*, 311–321.

Anti-Markownikow-Funktionalisierung von Olefinen: rhodiumkatalysierte oxidative Aminierungen von Styrolen**

Matthias Beller,* Martin Eichberger und Harald Trauthwein

Amine und deren Derivate sind als Naturstoffe, pharmakologische Wirkstoffe, Feinchemikalien und Farbstoffe von großer Bedeutung für die Organische Chemie. Trotz der zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten von Aminen ist die direkte Addition von Ammoniak sowie primären und sekundären Aminen an Olefine nur sehr wenig untersucht.^[1] Der Vorteil direkter Aminierungen von Olefinen gegenüber klassischen Verfahren^[2] ist, daß prinzipiell keine Koppelprodukte gebildet werden, d. h., alle Atome der Ausgangsmoleküle sind in den Produktmolekülen noch vorhanden (100 % Atomökonomie). Übergangsmetallkatalysierte Aminierungen von Olefinen können grundsätzlich auf zwei Wegen ablaufen (Schema 1):^[3] a) Koordinative Bindung eines Olefins, z. B. Ethen, an das Zentralatom eines elektronenarmen Metallkomplexes aktiviert das Olefin für einen



Schema 1. Übergangsmetallkatalysierte Aminierung von Olefinen am Beispiel von Ethen. a) Erster Schritt ist die koordinative Bindung des Olefins an das Metallzentrum. b) Erster Schritt ist die Insertion eines Metallkomplexes in die N-H-Bindung.

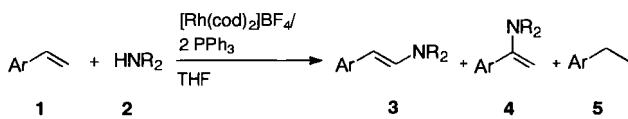
[*] Prof. Dr. M. Beller, Dipl.-Chem. M. Eichberger, Dipl.-Chem. H. Trauthwein Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-13473
E-mail: mbeller@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Anti-Markownikow-Funktionalisierungen von ungesättigten Verbindungen, 1. Mitteilung. Wir danken den Firmen Degussa AG, Heraeus AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. Für Anregungen und Diskussionen danken wir den Herren Dr. J. Herwig, Dr. H. Geißler, Dr. R. Fischer und Prof. Dr. K. Kühlein (alle Hoechst AG, Frankfurt). Harald Trauthwein dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

direkten Angriff des Amins; b) oxidative Insertion eines elektronenreichen Metallkomplexes in die N-H-Bindung eines Amins führt zum entsprechenden Amidohydridokomplex mit nachfolgender Insertion eines Olefins in die Metall-Stickstoff-Bindung.

Beide Wege weisen zahlreiche Probleme auf, so daß es bis heute keine breit anwendbare Methode zur katalytischen Aminierung von Olefinen gibt. Bekannt sind rhodiumkatalysierte Aminierungen von Ethen und Norbornen,^[4-6] palladiumkatalysierte intramolekulare Aminierungen von Aminen und Aminen^[7] sowie kürzlich entwickelte Hydroaminierungen in Gegenwart von Lanthanoidkomplexen.^[8] Die bisher zur übergangsmetallkatalysierten Aminierung eingesetzten Metallkomplexe sind nicht sehr aktiv, und die Aminierungen laufen zum Teil nur intramolekular ab. Außerdem werden aus unsymmetrischen Olefinen bevorzugt die Markownikow-Produkte gebildet. Eine Ausnahme ist die intramolekulare oxidative Aminierung von *o*-Aminostyrol, bei der aus Gründen der Ringspannung des Produktes nur ein terminaler Angriff möglich ist.^[9]

Hier berichten wir über ein Katalysatorsystem, das erstmals regioselektiv intermolekulare oxidative Anti-Markownikow-Aminierungen unterschiedlicher Olefine mit sekundären Aminen ermöglicht. Wegen der Bedeutung der pharmakologisch wichtigen Struktureinheit $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ ^[10] untersuchten wir die Reaktion von Styrol mit Aminen. Im Verlauf eines Katalysatorscreenings stellten wir dabei fest, daß Rhodiumkomplexe der allgemeinen Formel $[\text{RhL}_4]\text{X}^-$ (L = Olefin, Phosphoran; X^- = BF_4^-) erstaunlicherweise die selektive Bildung der Enamine **3**, also des Anti-Markownikow-Produkts, katalysieren (Schema 2)!



Schema 2. Rhodiumkatalysierte regioselektive oxidative Aminierung von Styrolen. Ar = Aryl; R = Alkyl, Aryl; cod = (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien.

Formal handelt es sich um eine Oxidation des Olefins, ähnlich der Wacker-Oxidation.^[11] Durch Hydrolyse der Enamine entstehen die zu den Produkten der Wacker-Oxidation regioisomeren Phenylacetaldehyde. An der Modellreaktion von Styrol mit Piperidin wurden die Reaktionsbedingungen optimiert. In Gegenwart von 2.5 Mol-% $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ und 2 Äquiv. Triphenylphosphoran in THF entsteht das gewünschte Produkt *N*-Styrylpiperidin **3** (Ar = Ph, R₂ = Pentan-1,5-diyl) nach 20 h in 55% Ausbeute. Dem ¹H-NMR-Spektrum nach wird ausschließlich das *E*-Isomer gebildet (³J = 14 Hz). Als weiteres Hauptprodukt entsteht durch Hydrierung von Styrol Ethylbenzol **5**. Das andere mögliche Aminierungsprodukt, das Markownikow-Regiosomeren **4**, wurde nicht detektiert. Brunet et al. erhielten bei der Umsetzung von Styrol mit Anilin in Gegenwart von $[(\text{RhCl}(\text{PEt}_3)_2)_2]/\text{Lithiumanilid}$ neben dem Hydroaminierungsprodukt das Markownikow-Produkt der oxidativen Aminierung als Hauptprodukt.^[12]

Die Umsetzung von Piperidin mit Styrol wird nicht nur durch $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, sondern auch durch den entsprechenden Norbornadien(nbd)-Komplex $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$ katalysiert. Stärker koordinierende Anionen wie Halogenidionen unterdrücken die Enaminbildung. Ebenso findet mit $[(\text{RhCl}(\text{cod})_2)_2]/2\text{PPh}_3$ als Katalysator keine Reaktion statt. Der Zusatz des Phosphans zum kationischen Diolefinrhodiumkomplex ist essentiell, da die Reaktion ohne PPh_3 nur zu Spuren des Produkts führt. Das Optimum des Phosphoran-Rhodium-Verhältnisses ist 2:1. Neben Triphenylphosphoran sind elektronenreiche, sterisch weniger an-

spruchsvolle Phosphane wie Tri-*n*-butylphosphan oder Tri-*p*-tolylphosphan sehr gut geeignet als Katalysatorliganden. Dagegen hemmen chelatisierende Phosphor- und Aminliganden die Reaktion vollständig. Auch das Lösungsmittel ist für die Produktivität des Katalysesystems entscheidend. Die besten Ergebnisse konnten in THF erzielt werden. Bei Verwendung von polaren und koordinierenden Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylacetamid wird erwartungsgemäß die Aktivität deutlich herabgesetzt.

Zur Untersuchung der Anwendungsbreite der Methode wurden verschiedene Amine und Olefine unter optimierten Bedingungen umgesetzt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß eine Reihe

Tabelle 1. Oxidative Aminierungen von Styrol [a].

Amin	Enamin	Ausb. [%]	Ethylbenzol
Diethylamin	40	54	
Di- <i>n</i> -butylamin	48	44	
Piperidin	55	57	
Hexahydroazepin	45	80	
<i>N</i> -Methylanilin	9	9	

[a] Verhältnis Styrol:Amin 4:1, 2.5 Mol-% $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/2\text{PPh}_3$ bezüglich Amin, 20 h Rückfluß in THF.

von sekundären Aminen zur oxidativen Aminierung eingesetzt werden kann. Am besten reagieren cyclische und acyclische aliphatische Amine, aber auch *N*-Methylanilin, dessen Nucleophilie aufgrund des Phenylringes stark herabgesetzt ist, kann zur Reaktion gebracht werden.

Erstaunlicherweise wird durch elektronisch unterschiedliche Substituenten am Arylring die Ausbeute signifikant verändert (Tabelle 2). So erhöht eine Methylgruppe die Ausbeute deutlich,

Tabelle 2. Variation der Olefine bei der Umsetzung mit Piperidin [a].

Olefin	Enamin [b]	Ausbeute [%]	Ethylbenzol	Amin nach Hydrierung [c]
Styrol	55	57	55	
4-Methylstyrol	75	65	69	
3-Methylstyrol	75	94	42	
4-Methoxystyrol	55	49	45 (33)	
3,4-Dimethoxystyrol	44	64	44 (35)	
2-Vinylnaphthalin	99	99	99	
4-Vinylbiphenyl	24	8	16	
4-Fluorstyrol	18	13	18 (10)	
4-Trifluoromethylstyrol	14	6	14	
Acrylamid	18	— [d]	—	—

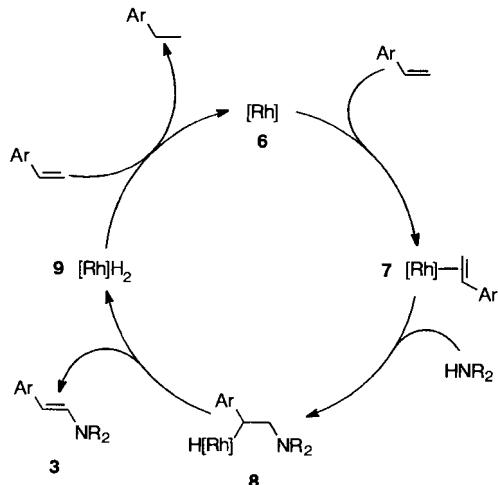
[a] Verhältnis Styrol:Amin 4:1, 2.5 Mol-% $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/2\text{PPh}_3$ bezüglich Amin, 20 h Rückfluß in THF. [b] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch über Flächenprozente bestimmt. [c] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch mit internem Standard bestimmt. Die Werte in Klammern entsprechen Ausbeuten an isoliertem Produkt. [d] Ausbeute des hydrierten Produkts konnte GC-analytisch nicht bestimmt werden, da die Retentionszeit mit der von Acrylamid übereinstimmt.

während eine Methoxygruppe in 4-Stellung die Ausbeute erniedrigt. Eine weitere Methoxygruppe in 3-Stellung verändert die Ausbeute nur unwesentlich. Deutlich geringere Ausbeuten an Enamin erhält man mit elektronenarmen Styrolen. Es scheinen also auch elektronische Gründe für die geringe Reaktivität des 4-Vinylbiphenyls verantwortlich zu sein.

Erste Versuche zur Erweiterung des Spektrums einsetzbarer Olefine ergaben, daß auch funktionalisierte Olefine die Reaktion eingehen. Acrylamid, das ohne Katalysator selektiv in einer

Michael-Reaktion zum Hydroaminierungsprodukt reagiert, läßt sich beispielsweise in 18% Ausbeute zum Enamin umsetzen, allerdings wird auch das Hydroaminierungsprodukt nachgewiesen. Prinzipiell sollten weitere funktionalisierte aliphatische Olefine in Enamine umwandelbar sein.

Die oxidative Aminierung und die gleichzeitige Hydrierung eines weiteren Olefinmoleküls läßt einen Mechanismus ähnlich dem der oxidativen Silylierung plausibel erscheinen (Schema 3).^[13] Wir postulieren, daß die katalytisch aktive Spezies 6



Schema 3. Postulierter Mechanismus der oxidativen Aminierung. Ar = Aryl; R = Alkyl, Aryl.

mit dem Olefin unter Bildung des η^2 -Komplexes 7 reagiert. Durch nucleophilen Angriff des Amins an das so aktivierte Olefin entsteht die Rh-Alkylaminverbindung 8, β -H-Eliminierung führt dann zur Rh-H-Spezies 9 und dem Enamin 3. Aus 9 und einem weiteren Olefinmolekül wird die aktive Spezies 6 zurückgebildet. Interessanterweise wird nur das Styrol hydriert, was mit dessen leichter Hydrierbarkeit erklärt wird.^[14] Anders als bei der palladiumkatalysierten oxidativen Aminierung mit Benzochinon als Oxidationsmittel wirkt hier das im Überschuß eingesetzte Olefin als Oxidans. Die Ausbeute an Enamin wird mit abnehmendem Styrol-Amin-Verhältnis geringer.

Wir haben also eine Methode entwickelt, die erstmals oxidative Aminierungen einfacher Olefine ermöglicht. Die resultierenden Enamine lassen sich als reaktive Zwischenprodukte weiter umsetzen,^[15] so daß neue Kaskadenprozesse möglich sein sollten. Von besonderer Bedeutung ist die ausgezeichnete Regioselektivität der Reaktion, die einen Anhaltspunkt dafür liefert, daß übergangsmetallkatalysierte Reaktionen einfacher Olefine mit Nucleophilen im Anti-Markownikow-Sinn möglich sind.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Chemikalien wurden nach üblichen Vorschriften getrocknet und unter N_2 oder Ar aufbewahrt. $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4]$ wurde gemäß Lit. [16] hergestellt.

Durchführung der Katalyseversuche: 45.0 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4]$ und 58.0 mg (0.22 mmol) PPh_3 werden unter Argon in 10.0 mL THF suspendiert. Durch Zugabe von 4.40 mmol des Amins entsteht eine gelbe Lösung, zu der das Olefin gegeben wird. Anschließend wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsansätze werden destillativ aufgearbeitet oder zu den entsprechenden Alkylaminen hydriert (48 h, 1 bar H_2 , 0.5 g fünfproz. Pd/C). Nach Abfiltrieren vom Hydrierkatalysator wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20.0 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach Ausschütteln mit fünfproz. Salzsäure ($3 \times 20.0 \text{ mL}$) werden die vereinigten wäßrigen Phasen mit NaOH-Plätzchen vorsichtig auf pH 9 gebracht und mit Dichlormethan ($3 \times 200 \text{ mL}$) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach

Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte wurden durch $^1\text{H-NMR}$ - und (DEPT)- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie GC-MS charakterisiert. Die Ausbeute (bezogen auf das Amin) wurde gaschromatographisch mit Hexadecan als internem Standard bestimmt.

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10246]

Stichwörter: Aminierungen · Enamine · Homogene Katalyse · Oxidationen · Rhodium

- [1] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1.
- [2] G. Heiler, H. J. Mercker, D. Frank, R. A. Reck, R. Jäckh in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2 (Hrsg.: W. Gerhartz), 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**, S. 1.
- [3] R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 507.
- [4] D. R. Coulson (Du Pont), US 3.758.586, **1973** [*Chem. Abstr.* **1973**, 79, P125808g]; *Tetrahedron Lett.* **1971**, 429.
- [5] D. Steinborn, B. Thies, I. Wagner, R. Taube, *Z. Chem.* **1989**, 29, 333.
- [6] A. L. Casalnuovo, J. L. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738.
- [7] L. S. Hegedus, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1113.
- [8] M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275.
- [9] R. C. Larock, T. R. Hightower, L. A. Hasvold, K. P. Peterson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3584.
- [10] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 6. Aufl., Wiss. Verlagsges., Stuttgart, 1991; W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, K. Starke, *Pharmakologie und Toxikologie*, 6. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, **1992**.
- [11] J. Tsuji in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 449.
- [12] J.-J. Brunet, D. Neibecker, K. Philippot, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3877.
- [13] R. Takeuchi, H. Yasue, *Organometallics* **1996**, 15, 2098.
- [14] H. Takaya, R. Noyori in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 443.
- [15] P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1975.
- [16] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3089.

Zum Mechanismus der McMurry-Reaktion**

Martin Stahl, Ulrich Pidun und Gernot Frenking*

Reduktive Kupplungen von Carbonylverbindungen mit niedervalenten Titanspezies sind eine bedeutende Synthesemethode in der Organischen Chemie. Die eindrucksvolle Vielfalt von Alkenen, die auf diese Weise zugänglich sind, stand lange Zeit im Kontrast zu geringen Kenntnissen über den Reaktionsmechanismus. Erst in den letzten Jahren wurden Experimente durchgeführt, die neue Ansatzpunkte für ein mechanistisches Verständnis geben. Der aktuelle Stand der Forschung auf diesem Gebiet ist kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt worden.^[1]

In der Regel wird die Reaktion mit TiCl_3 und einem Reduktionsmittel wie LiAlH_4 , Zn/Cu oder Mg durchgeführt. Man nahm lange Zeit an, daß sich zunächst hochdisperse Ti^0 -Partikel bilden, auf deren Oberfläche nach Zugabe der Carbonylkomponente Ketylradikale entstehen und miteinander kuppeln sollten.^[2-4] Arbeiten von Fürstner et al. und Bogdanović et al. lie-

[*] Prof. Dr. G. Frenking, Dr. M. Stahl, Dr. U. Pidun
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Theoretische Untersuchungen metallorganischer Verbindungen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 26. Mitteilung: R. K. Szilagyi, G. Frenking, *Organometallics*, im Druck.