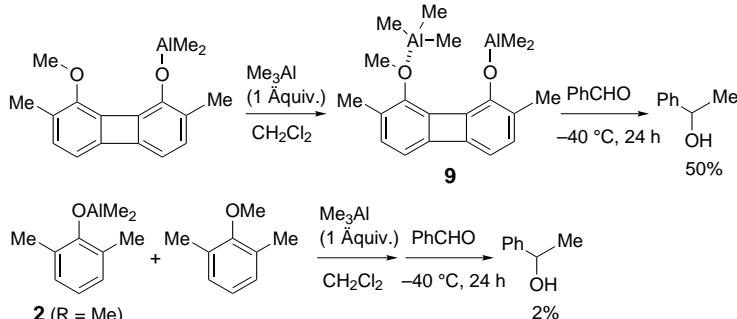
Schema 3. Alkylierung durch das Methylolithium-Addukt **9**. Chx = Cyclohexyl.Schema 4. Methylierung von Benzaldehyd nach Koordination von Me_3Al an Methyl-ether.

Um den Kern dieses Ansatzes zu belegen, stellten wir eine weitere Verbindung mit zwei Metallzentren (**9**) her (Schema 4). Dabei nahmen wir an, daß die räumliche Nähe der Aluminiumzentren, die sich durch die Koordinierung des Methylethers an Trimethylaluminium ergibt, zumindest in gewissem Maß die Geschwindigkeit der Carbonylalkylierung erhöhen könnte. Tatsächlich wird Benzaldehyd durch **9** bei -40°C in einer Ausbeute von 50% zu 1-Phenylethanol methyliert; die einfache Kombination der Monoaluminium-Verbindung **2** ($\text{R} = \text{Me}$) mit 2,6-Dimethylanisol verringerte dagegen unter gleichen Reaktionsbedingungen signifikant die Ausbeute am Methylierungsprodukt.

Die Suche nach weiteren Metallen und ein verfeinertes Design der Template sind Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen.

Experimentelles

Alkylierung von Benzaldehyd **3** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$) durch **1** ($\text{R} = \text{Me}$): Eine Suspension von 2,7-Dimethyl-1,8-biphenyldiol (106 mg, 0.5 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (5 mL) wurde vorsichtig entgast und unter Argon bei Raumtemperatur mit einer 2 M Lösung von Me_3Al in Hexan (0.5 mL, 1 mmol) versetzt. Die rote Lösung wurde 30 min lang gerührt. Nach Abkühlung auf -78°C wurde Benzaldehyd (51 μL , 0.5 mmol) zugetropft, die Lösung auf -20°C erwärmt, weitere 4 h gerührt und danach auf eisgekühlte 1 N HCl gegossen. Nach Extraktion mit Ether wurden die gesammelten etherischen Extrakte getrocknet (Na_2SO_4). Durch Abdampfen des Lösungsmittels und Reinigung des zurückbleibenden Öls durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) wurde 1-Phenylethanol **4** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Me}$; 52 mg, 0.43 mmol) als farbloses Öl erhalten (84% Ausbeute).

Eingegangen am 2. September 1997 [Z10880]

Stichwörter: Alkylierungen · Aluminium · Synthesemethoden · Templatzsynthese · Übergangszustände

- [1] Übersicht: E. C. Ashby, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 521.
[2] a) E. C. Ashby, R. B. Duke, H. M. Neuman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1964; b) E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 545.

- [3] Zur asymmetrischen Katalyse mit Zweizentrenverbindungen siehe: H. Steinhausen, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2339.

- [4] Übersichten zur aluminiumorganischen Chemie: a) T. Mole, E. A. Jeffery, *Organooluminum Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1972**; b) K. Maruoka, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 668; c) K. Maruoka in *Synthesis of Organometallic Compounds – A Practical Guide* (Hrsg.: S. Komiya), Wiley, New York, **1997**, Kap. 16, S. 364.

- [5] a) E. C. Ashby, J. Laemmle, H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5179; b) T. Mole, J. R. Surtees, *Aust. J. Chem.* **1964**, 17, 961.

- [6] Am Anfang der Reaktion bildet der Aldehyd **3** einen Chelat-Komplex mit **1** als zweizähniger Lewis-Säure, und dieser steht im Gleichgewicht mit einem anderen Komplex (**6**), in dem die freien Elektronenpaare der Carbonylgruppen und die Aluminium-Alkylsubstituenten an der Koordination beteiligt sind. In einem Chelat-Komplex sind die Alkylgruppen R durch die sp^3 -artige Konformation des Aluminiums weit entfernt vom Carbonylzentrums, und so erscheint der Transfer von R über einen unvorteilhaften viergliedrigen Übergangszustand vom Aluminium zum Carbonylzentrums unwahrscheinlich. Siehe: T. Ooi, M. Takahashi, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11307; T. Ooi, E. Tayama, M. Takahashi, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7403. Andere Beispiele für zweizähnige Lewis-Säuren: V. Sharma, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7931; M. Reilly, T. Oh, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 217; *ibid.* **1995**, 36, 221.

- [7] Für den vorgeschlagenen Mechanismus wird angenommen, daß eine Verdünnung die Geschwindigkeit der Alkylierung mit **1** nicht beeinflußt, wohl aber die Reaktion mit **2** weiter verlangsamt.

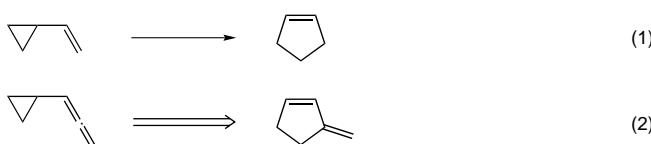
Eine Rhodium(I)-katalysierte regioselektive ringerweiternde Umlagerung von Allenylcyclopropanen zu Methylencyclopentenen**

Minoru Hayashi, Tadashi Ohmatsu, Yun-Ping Meng und Kazuhiko Saigo*

Die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung hat wegen ihres möglichen synthetischen Nutzens viel Aufmerksamkeit erregt.^[1–3] Die Ähnlichkeit des Gerüstaufbaus von Vinylcyclopropanen und Allenylcyclopropanen bewog uns, die Umlagerung von Allenylcyclopropanen zu Methylencyclopentenen zu untersuchen; über die selektive Umwandlung wurde bisher nicht berichtet (Schema 1).^[3–5] Wir beschreiben

[*] Prof. K. Saigo, Dr. M. Hayashi, T. Ohmatsu, Y.-P. Meng
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5802-3348
E-mail: saigo@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

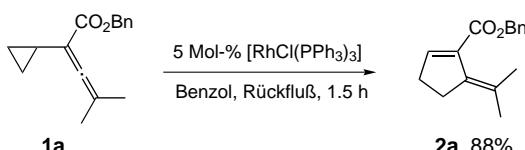
[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for General Science Research No. 09650932). M.H. dankt für die finanzielle Unterstützung durch die Nissan Science Foundation.



Schema 1. Ähnlichkeit der Gerüststrukturen von Vinylcyclopropanen und Allenylcyclopropanen.

hier die ersten Beispiele für die übergangsmetallkatalysierte selektive Umlagerung von Allenylcyclopropanen zu Methylen-cyclopenten.

Unsere Überprüfung der Hypothese begann mit dem Allenylcyclopropan **1a**, das sich leicht durch die palladium-katalysierte Carbonylierung des Benzylcarbonsäureesters von 2-Methyl-4-cyclopropyl-3-buten-2-ol herstellen ließ. Die ein- bis halbstündige Umsetzung von **1a** in siedendem Benzol in Gegenwart von 5 Mol-% [RhCl(PPh₃)₃] lieferte das Methylen-cyclopenten **2a** in 88 % Ausbeute (Schema 2).



Schema 2. Rhodium(I)-katalysierte Umlagerung des Cyclopropylallens **1a**.

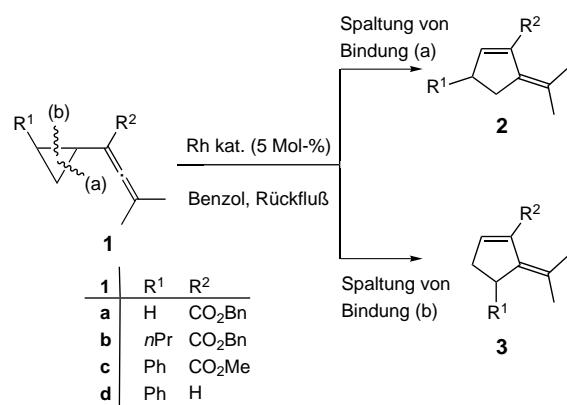
Wender und Mitarbeiter haben berichtet, daß ein kationischer Rhodium(I)-komplex die [5+2]-Cycloaddition von Vinylcyclopropanen an Alkine effizienter katalysiert als ein neutraler Rhodiumkomplex.^[6] In unserem Fall jedoch erforderte der kationische Rhodiumkomplex [Rh(cod)₂]⁺BF₄⁻ (cod = 1,5,-Cyclooctadien) zur vollständigen Umlagerung eine längere Reaktionszeit als [RhCl(PPh₃)₃], obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit zu Anfang größer war (Tabelle 1, Nr. 1, 2). Diese Reaktionen sind das erste Beispiel für die selektive Umlagerung eines Allenylcyclopropanes in das entsprechende Methylen-cyclopenten.

Tabelle 1. Rhodium(I)-katalysierte Umlagerung von Allenylcyclopropanen.

| Nr. | 1 | Kat. ^[a] | t [h] | Prod. ^[b] | Ausb. [%] ^[c] | 2:3 ^[d] |
|-----|-----------|---------------------|-------|----------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | 1a | A | 1.5 | 2a | 88 | — |
| 2 | 1a | B | 3 | 2a | 88 | — |
| 3 | 1b | A | 1 | 2b/3b | 89 | 88:12 |
| 4 | 1b | C | 3 | 2b/3b | 98 | >99:1 |
| 5 | 1b | B | 10 | 2b/3b | 89 | >99:1 |
| 6 | 1c | A | 3 | 2c/3c | 99 | 69:31 |
| 7 | 1c | C | 0.8 | 2c/3c | 98 | 92:8 |
| 8 | 1c | B | 14 | 2c/3c | 95 | 5:95 |
| 9 | 1d | A | 12 | 2d/3d | 73 | 56:44 |
| 10 | 1d | D | 12 | 2d/3d | 79 | 15:85 |
| 11 | 1d | B | 12 | 2d/3d | 78 | 3:97 |

[a] Katalysator A: [RhCl(PPh₃)₃], B: [Rh(cod)₂]⁺BF₄⁻, C: [Rh(PPh₃)₃]⁺BF₄⁻ (in situ hergestellt aus einer äquimolaren Mischung aus [RhCl(PPh₃)₃] und AgBF₄), D: [Rh(cod)(PPh₃)₂]⁺BF₄⁻. [b] Zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten wurden für alle hier aufgeführten Produkte erhalten. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Das Isomerenverhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Weist der Cyclopropanring des Allenylcyclopropanes einen Substituenten auf, so können durch die Umlagerung zwei Isomere entstehen, da es hier zwei unterschiedliche Möglichkeiten für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltung gibt (Schema 3). Die Bindungsspaltung (a) liefert ein Methylen-cyclopenten **2**, während die Spaltung (b) zur Bildung des anderen Regioisomers **3** führt.

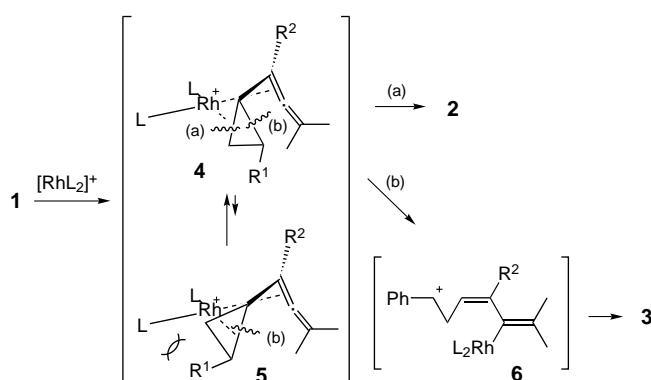


Schema 3. Mögliche Ringöffnungen des Cyclopropanes.

Bei unserem ersten Versuch mit dem Wilkinson-Komplex als Katalysator gab das Allenylcyclopropan **1b**, das eine Propylgruppe am Cyclopropanring aufweist, die entsprechenden umgelagerten Produkten in 89 % Ausbeute als ein Gemisch aus den beiden Regioisomeren **2b** und **3b** (Tabelle 1, Nr. 3). Dagegen wurde mit einem in situ aus dem Wilkinson-Katalysator und Silber-tetrafluoroborat hergestellten kationischen Rhodiumkatalysator hohe Regioselektivität zugunsten von **2b** erzielt (Nr. 4). Ein anderer kationischer Rhodiumkomplex ohne Phosphanliganden lieferte ebenso **2b** in hervorragender Ausbeute und Selektivität (Nr. 5). Diese Resultate weisen darauf hin, daß die Umlagerung alkylsubstituierter Allenylcyclopropane vorzugsweise über eine Spaltung der Bindung (a) des Cyclopropanrings abläuft, wenn ein kationischer Rhodiumkatalysator benutzt wird.

Ein ganz anderes Ergebnis wurde für die phenylsubstituierten Allenylcyclopropane **1c** und **1d** erhalten. Die Umlagerung von **1c** in Gegenwart von [Rh(PPh₃)₃]⁺BF₄⁻ lieferte das umgelagerte Produkt **2c** mit der gleichen Regioselektivität, die für **1b** beobachtet wurde (Nr. 7). Mit [Rh(cod)₂]⁺BF₄⁻ als Katalysator wurde allerdings das Methylen-cyclopenten **3c** selektiv und unter vollständiger Umkehr der Regioselektivität erhalten (Nr. 8).^[7] Kationische Rhodiumkatalysatoren mit oder ohne Phosphanliganden gaben ausgehend von **1d** vorzugsweise **3d** (Nr. 10, 11). Folglich hängt die Regioselektivität der Umlagerung phenylsubstituierter Allenylcyclopropane nicht nur vom kationischen Charakter des Katalysators, sondern auch von der Elektronendichte der Allenylgruppe des Substrats ab.

Zwar haben wir keinen direkten Beweis für den Mechanismus der vorliegenden Umlagerung, doch läßt sich die Regioselektivität wie folgt erklären (Schema 4): Das Produkt **2** kann durch Spaltung der Bindung (a) in **4** gebildet werden, das gegenüber **5** wegen der räumlichen Abstoßung zwischen



Schema 4. Zum Mechanismus der Rhodium(I)-katalysierten Umlagerung von Cyclopropylallen.

dem Substituenten am Cyclopropanring und den Liganden des Katalysators sehr stark bevorzugt ist (Nr. 4, 5). Allerdings kann man die selektive Bildung von **3** aus den phenylsubstituierten Allenylcyclopropanen **1c** und **1d** der ionischen Ringöffnung unter Spaltung der Bindung (b) zuschreiben, wobei der Spaltung der oxidative Einschub des Metalls unter Bildung des phenylstabilisierten Kations **6** folgt (Nr. 8, 10, 11). Wegen der relativ geringen Elektronendichte der Allenylgruppe in **1c** ist der kationische Katalysator mit Phosphanliganden möglicherweise nicht genügend positiv, um die Bindung (b) in **1c** zu spalten, dies hat wegen der sterischen Abstoßung die bevorzugte Bildung von **2c** zur Folge (Nr. 7). Die geringe Regioselektivität der durch $[RhCl(PPh_3)_3]$ katalysierten Reaktionen (Nr. 3, 6, 9) kann mit der Bildung einer trigonal-bipyramidalen Zwischenstufe erklärt werden,^[8] in der beide Bindungen (a) und (b) mit dem Rhodiumzentrum wechselwirken, so daß ein Gemisch aus **2** und **3** resultiert.

Die übergangsmetallvermittelte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung ist ein bewährtes Verfahren,^[2, 9] in dem einfache Vinylcyclopropane bekanntlich konjugierte Diene geben.^[10, 11] Dagegen lieferte die vorliegende Umlagerung von Allenylcyclopropanen ausschließlich die ringerweiterten Produkte, konjugierte Diene wurden nicht nachgewiesen.

Da Allenylcyclopropane, die einen oder mehrere Substituenten am Cyclopropanring und/oder am Allenylfragment aufweisen, leicht zugänglich sind, sollte die vorliegende Umlagerung zur Synthese mehrfach funktionalisierter Verbindungen eingesetzt werden können. So haben die resultierenden Methylenyclopentene eine Exomethyleneinheit sowie weitere funktionelle Gruppen und können in Methylenyclopentane oder Cyclopantanone umgewandelt werden.

Experimentelles

Die Umlagerungen wurden im 0.2–0.3 mmol-Maßstab durchgeführt. Zu einer Lösung des Katalysators (5 Mol-%) in Benzol (20 mL mmol⁻¹ des Substrats) wurde **1** hinzugefügt, die Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen war (DC-Kontrolle). Nachdem die Reaktionsmischung mit Hexan verdünnt wurde (mit etwa dem gleichen Volumen wie vom verwendeten Lösungsmittel), wurde die Mischung durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Laufmittel: AcOEt/Hexan 10/09–30/70), um den Katalysator zu entfernen. Reinigung durch Säulenchromatographie oder präparative Dünnschichtchromatographie lieferte **2** und/oder **3**. Wurde $[Rh(PPh_3)_3]^+BF_4^-$ verwendet, so wurde vor

der Zugabe des Substrats der Katalysator *in situ* durch Mischen des Wilkinson-Komplexes mit Silbertetrafluoroborat (1:1) hergestellt.

Eingegangen am 22. Oktober 1997 [Z 10891]

Stichwörter: Allene • Carbocyclen • Kleine Ringe • Rhodium • Umlagerungen

- [1] Übersichten: T. Hudlicky, J. W. Reed in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 899–970.
- [2] Beispiele für die übergangsmetallvermittelte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung: a) V. Aris, J. M. Brown, J. A. Conneely, B. T. Golding, D. H. Williamson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 4–10; b) N. W. Alcock, J. M. Brown, J. A. Conneely, D. H. Williamson, *ibid.* **1975**, 962–971; c) M. Murakami, S. Nishida, *Chem. Lett.* **1979**, 927–930; d) T. Hudlicky, F. L. Koszyk, T. M. Kutchan, J. P. Sheth, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5020–5027; e) Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2871–2874.
- [3] a) T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. M. Naqvi, *Org. React.* **1985**, 33, 247–335; b) H. Hopf, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed., Vol. E17c, **1997**, S. 2526–2537.
- [4] Die Pyrolyse eines Allenylcyclopropan führte zur Bildung einer Mischung aus 5- und 6gliedrigen Ringsprodukten, wobei keine Regioselektivität zugunsten der Ringspaltung des Cyclopropans beobachtet wurde: D. E. Minter, G. J. Fonken, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1717–1720.
- [5] Zu Reaktionen von Allenylcyclopropanerivaten siehe: a) M. J. S. Dewar, G. J. Fonken, S. Kirschner, D. E. Minter, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6750–6753; b) W. R. Roth, T. Schmidt, H. Humbert, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2171–2175; c) M. J. S. Dewar, G. J. Fonken, T. B. Jones, D. E. Minter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 764–767; d) D. E. Minter, G. J. Fonken, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 4149–4152; e) D. E. Minter, G. J. Fonken, F. T. Cook, *ibid.* **1979**, 20, 711–714; f) Z. Komiya, S. Nishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 429–430; g) L. P. Olson, J. J. Gajewski, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2895–2898; h) N. Iwasawa, Y. Owada, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **1995**, 115–116.
- [6] P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4720–4721.
- [7] Die Struktur von **3c** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse von 5-Isopropyliden-4-phenyl-1-cyclopentenylmethyl-3,5-dinitrobenzoat bestätigt, das durch Reduktion von **3c** und anschließende Veresterung erhalten wurde.
- [8] Eine trigonal-bipyramidal Struktur wurde für einen aus dem Wilkinson-Komplex und einem Vinylallen erhaltenem Rhodacyclus bestimmt: M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11672–11673.
- [9] a) Z. Goldschmidt, B. Cramer, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 229–267; b) R. I. Khusnutdinov, U. M. Dzhemilev, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 1.
- [10] Die Substrate der Umlagerung erfordern außer einer Vinylgruppe eine zusätzliche aktivierende Gruppe, z.B. eine elektronenziehende Gruppe oder eine Vinylgruppe am Ring und/oder am Olefin.^[2]
- [11] a) P. A. Pinke, R. D. Stauffer, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4229–4234; b) R. G. Salomon, M. F. Salomon, J. L. C. Kachinski, *ibid.* **1977**, 99, 1043–1054.