

- [4] R. G. Taylor, H. L. Levy, R. R. McInnes, *Mol. Biol. Med.* **1991**, 8, 101–116.
 [5] R. B. Wickner, *J. Biol. Chem.* **1969**, 244, 6550–6552.
 [6] J. L. Givot, T. A. Smith, R. H. Abeles, *J. Biol. Chem.* **1969**, 244, 6341–6353.
 [7] K. R. Hanson, E. A. Havar, *Arch. Biochem. Biophys.* **1970**, 141, 1–17.
 [8] M. Langer, G. Reck, J. Reed, J. Rétey, *Biochemistry* **1994**, 33, 6462–6467.
 [9] M. Langer, A. Lieber, J. Rétey, *Biochemistry* **1994**, 33, 14034–14038.
 [10] B. Schuster, J. Rétey, *FEBS Lett.* **1994**, 349, 252–254.
 [11] T. F. Schwede, J. Rétey, G. E. Schulz, *Biochemistry* **1999**, 38, 5355–5361.
 [12] C. B. Klee, *J. Biol. Chem.* **1970**, 245, 3143–3152.
 [13] a) D. Merkel, J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1151–1160; b) F. Campagna, A. Carotti, G. J. Casini, *Heterocycl. Chem.* **1990**, 27, 1973–1977.
 [14] M. Langer, A. Pauling, J. Rétey, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1585–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1464–1465.
 [15] B. Schuster, J. Rétey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 8433–8437.
 [16] M. Baedeker, G. E. Schulz, *FEBS Lett.* **1999**, 457, 57–60.
 [17] C. Papworth, J. Braman, D. A. Wright, *Strategies* **1996**, 9, 3–4.
 [18] F. Sanger, S. Nicklen, A. Coulson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 78, 177–181.
 [19] A. H. Mehler, H. Tabor, *J. Biol. Chem.* **1953**, 201, 775–784.
 [20] A. Zimmermann, K. Hahlbrock, *Arch. Biochem. Biophys.* **1975**, 166, 54–62.
 [21] O. Warburg, W. Christian, *Biochem. Z.* **1942**, 310, 384–421.
 [22] E. Layne, *Methods Enzymol.* **1957**, 3, 447–454.

Halogen-Magnesium-Austausch mit Trialkylmagnesaten zur Herstellung von Aryl- und Alkenylmagnesium-Reagentien**

Kazuya Kitagawa, Atsushi Inoue, Hiroshi Shinokubo und Koichiro Oshima*

Metallorganische at-Komplexe wie R_2CuLi , R_3ZnLi oder R_4AlLi sind beliebte Reagenzien in der organischen Synthese und in zahllosen Arbeiten hat man sich mit der Entwicklung neuer Methoden unter Verwendung von at-Komplexen beschäftigt. Neuerdings wurden auch mehrere Synthesemethoden beschrieben, in denen R_3MnLi eingesetzt wird.^[1] Es ist bekannt, dass diese at-Komplexe in einigen Fällen einen Halogen-Metall-Austausch induzieren.^[2]

Knochel et al. haben kürzlich gezeigt, dass polyfunktionelle Aryl- und Alkenylmagnesium-Reagentien über einen Iod-Magnesium-Austausch mit $RMgX$ hergestellt werden können.^[3, 4] Uns schien, dass für einen solchen Halogen-Magnesium-Austausch ein Magnesium-at-Komplex (R_3MgLi)^[5] besser geeignet sein könnte als ein Alkylmagnesiumhalogenid ($RMgX$). Tatsächlich liefert die Umsetzung von Arylhalogeniden oder Alkenyliodiden mit Trialkylmagnesaten, die aus $RMgX$ und zwei Äquivalenten Alkylolithium gebildet worden waren, die entsprechenden Organomagnesiumreagentien in

[*] Prof. Dr. K. Oshima, K. Kitagawa, A. Inoue, Dr. H. Shinokubo
 Department of Material Chemistry
 Graduate School of Engineering, Kyoto University
 Kyoto 606–8501 (Japan)
 Fax: (+81) 75-753-4863
 E-mail: oshima@fm1.kuic.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt.

guten bis hervorragenden Ausbeuten. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.^[6] Mehrere Eigenschaften der Reaktion sind bemerkenswert. So können nicht nur Aryliodide, sondern auch Arylbromide^[7] effizient in die entsprechenden Magnesiumreagentien überführt werden.

Tabelle 1. Herstellung von Arylmagnesaten und deren Reaktion mit Elektrophilen.

Nr. ArX	Bedingungen ^[a] Rea- gens	T [°C]	Elektrophil t [h]	Produkt	Ausb. [%]
1	A	0	0.5	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	80
2	A	0	0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	87
3	A	–78	0.5	PhCHO	93
4	A	–78	1	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	60
5	A	0	0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	73
6	A	0	0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	87
7	A	0	0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	84
8	A	0	0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	94
9	A	0	0.5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	97
10	B	0	0.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	78
11	A	–78	1	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	50
12	B	–78	1	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	71
13	B	–78	1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{[b]}$	99
14	B	–78	1	$n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$	60
15	B	–78	1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{[b]}$	87
16	B	–78	1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}^{[b]}$	79

[a] Reagens A: $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$, Reagens B: $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$. [b] In Gegenwart von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$.

Funktionelle Gruppen (FG) wie Ester-, Amid- oder Cyangruppen stören den Austausch nicht und man erhält funktionalisierte Arylmagnesate des Typs **2**. Dazu wird das gemischte Magnesat *iPrBu₂MgLi* benötigt, das aus *iPrMgBr* und *nBuLi* erhalten wird und in der Austauschreaktion reaktiver ist als *nBu₃MgLi*. Während *nBu₃MgLi* bei -78°C Aryliodide in die entsprechenden Magnesate überführen konnte, war die Ummetallierung von Arylbromiden bei dieser Temperatur unvollständig. Dagegen konnte der Brom-Magnesium-Austausch von Arylbromiden mit *iPrBu₂MgLi* bei -78°C leicht durchgeführt werden.^[8] Während die Reaktion von **2** mit Allylbromiden bei 0°C die allylierten Produkte in guten Ausbeuten lieferte, war bei -78°C kein Umsatz festzustellen. Durch Zugabe einer katalytischen Menge *CuCN·2LiCl* zur Reaktionsmischung wurde jedoch die Allylierung bei -78°C ermöglicht und die gewünschten Produkte konnten in hervorragenden Ausbeuten erhalten werden (Nr. 13, 15 und 16; Tabelle 1).

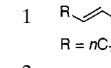
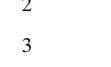
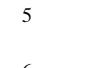
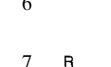
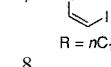
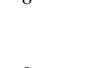
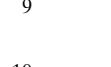
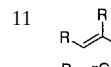
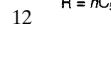
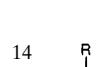
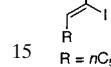
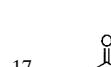
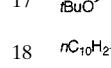
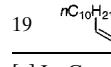
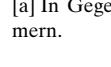
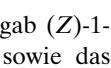
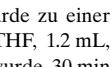
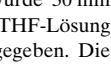
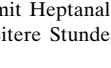
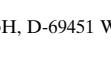
Die neue Vorgehensweise wurde zur Herstellung von Alkenylmagnesaten aus Alkenylhalogeniden verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Iod-Magnesium-Austausch von Alkenyliodiden erfolgt unter vollständiger Retention der Konfiguration der Doppelbindung. So lieferte die Reaktion von (*Z*)-1-Iod-1-dodecen das entsprechende (*Z*)-Alkenylmagnesat, wohingegen das (*E*)-Iodalken das (*E*)-Isomer gab. Die entstandenen Alkenylmagnesate konnten leicht mit verschiedenen Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan, Allylbromid, Benzaldehyd oder Aceton abgefangen werden. Die Anwesenheit einer Esterfunktionalität ist mit der Bildung der Alkenylmagnesate bei -78°C verträglich (Nr. 17).

Der Brom-Magnesium-Austausch von Alkenylbromiden ist hingegen weniger effektiv. Versetzt man (*E*)-1-Brom-1-dodecen mit *iPrBu₂MgLi* so erhält man nach Zugabe von Chlortrimethylsilan (*E*)-1-Trimethylsilyl-1-dodecen (71% Ausbeute) und 1-Trimethylsilyl-1-dodecen (29%; Nr. 18). Das Alkinylsilan entsteht nach HBr-Abspaltung durch Silylierung des gebildeten 1-Dodecins. Das (*Z*)-Isomer gab (*Z*)-1-Trimethylsilyl-1-dodecen in nur 27% Ausbeute sowie das Silyldodecen in 59% Ausbeute (Nr. 19).

Experimentelles

Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan, 1.5 mL, 2.4 mmol) wurde zu einer Lösung von Isopropylmagnesiumbromid (1.0 M Lösung in THF, 1.2 mL, 1.2 mmol) in THF (5 mL) bei 0°C gegeben. Die Lösung wurde 30 min gerührt, dann auf -78°C abgekühlt und danach wurde eine THF-Lösung (2 mL) von *tert*-Butyl-*p*-brombenzoat (0.26 g, 1.0 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei -78°C gerührt und anschließend mit Heptanal (3.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde

Tabelle 2. Herstellung von Alkenylmagnesaten und deren Reaktion mit Elektrophilen.

Nr.	Substrat	Bedingungen		Elektrophil	Produkt	Ausb. [%]
		T [°C]	t [h]			
1		0	1	D ₂ O		93
2		0	1	Me ₃ SiCl		93
3		-78	1	Me ₃ SiCl		95
4		0	1	CH ₂ =CHCH ₂ Br ^[a]		70
5		0	1	PhCHO		69
6		0	1	CH ₃ COCH ₃		75
7		-78	1	Me ₃ SiCl		83
8		0	1	CH ₂ =CHCH ₂ Br ^[a]		78
9		0	1	PhCHO		78
10		0	1	CH ₃ COCH ₃		66
11		0	1	D ₂ O		87
12		0	1	PhCHO		87
13		0	1	C ₂ H ₅ CHO		65
14		0	1	D ₂ O		88
15		0	1	PhCHO		70
16		0	1	PhSSPh		77
17		-78	0.5	C ₂ H ₅ CHO		80
18		0	1	Me ₃ SiCl		71 (29) ^[b]
19		0	1	Me ₃ SiCl		27 (59) ^[b]

[a] In Gegenwart von *CuCN·2LiCl*. [b] Ausbeute an 1-Trimethylsilyl-1-dodecen in Klammern.

bei -78°C gerührt und mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Nach Extraktion mit Ethylacetat (3 × 20 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und dann eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Silicagel) konnte *tert*-Butyl-4-(1-hydroxyheptyl)benzoat (0.21 g, 71%) als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Eingegangen am 2. Februar 2000 [Z 14638]

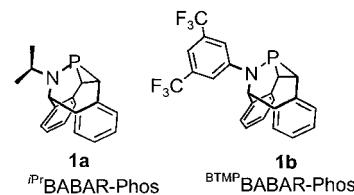
[1] K. Oshima, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 1–20.

[2] a) R. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5377–5380; b) R. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 910–911; c) M. Hojo, H. Harada, H. Ito, A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5459–5460; d) M. Hojo, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **1997**, 2077–2078; e) M. Uchiyama, M. Koike, M. Kameda, Y. Kondo, T.

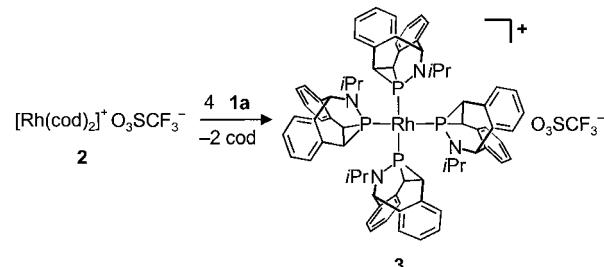
- Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8733–8734; f) Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata, T. Sakamoto, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 818–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 736–738; g) T. Harada, T. Katsuhira, D. Hara, Y. Kotani, K. Maejima, R. Kaji, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4897–4907; h) T. Harada, T. Katsuhira, K. Hattori, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2958–2965.
- [3] a) C. E. Tucker, T. N. Majid, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3983–3085; b) L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1801–1804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1701–1703; c) L. Bérillon, A. Leprétre, A. Turck, N. Plé, G. Quéguiner, G. Cahiez, P. Knochel, *Synlett* **1998**, 1359–1360; d) M. Rottländer, L. Boymond, G. Cahiez, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1080–1081; e) M. Abarbi, P. Knochel, *Synlett* **1999**, 1577–1578; f) M. Abarbi, F. Dehmel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7449–7453.
- [4] Weitere Beispiele für Halogen-Magnesium-Austauschreaktionen: a) N. Furukawa, T. Shibutani, H. Fujihara, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5845–5848; b) H. Nishikawa, K. Isaka, K. Itoh, K. Ohno, H. Nagase, K. Matsumoto, H. Yoshiwara, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 407–410; c) H. Shinokubo, H. Miki, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11681–11692; d) F. Trécourt, G. Breton, V. Bonnet, F. Mongin, F. Marsais, G. Quéguiner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4339–4342.
- [5] Kristallstrukturen von $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Me}_4\text{Mg}$ und $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyleniamin): a) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 209–213; b) D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3726–3731. Eine NMR-Studie über $\text{CH}_3\text{Li}/(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ findet sich in: L. M. Seitz, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4140–4147.
- [6] In einigen Fällen kann die Menge an Magnesat verringert werden. Die Reaktion von *p*-Bromanisol mit 0.6 Äquiv. $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$ lieferte nach Zugabe von Propanol das entsprechende Produkt in 85 % Ausbeute.
- [7] Knochel et al. haben berichtet, dass ein Br-Mg-Austausch von Arylbromiden mit $i\text{PrMgBr}$ oder $i\text{Pr}_2\text{Mg}$ dann effizient ist, wenn das Substrat eine elektronenziehende Gruppe enthält.^[3f] Dagegen gelang der Br-Mg-Austausch mit einem Trialkylmagnesat auch ohne eine entsprechende aktivierende Gruppe. So bildete sich aus Brombenzol mit $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$ quantitativ das entsprechende Phenylmagnesat, während $i\text{PrMgBr}$ und Brombenzol bei -78°C nicht miteinander reagieren.
- [8] Die Reaktion von Benzaldehyd im Überschuss mit dem Arylmagnesiumreagens (aus Arylbromid und $i\text{PrBu}_2\text{MgLi}$) lieferte nicht den isopropylsubstituierten Alkohol. Die Isopropylgruppe wurde in der Austauschreaktion entfernt. Dies legt nahe, dass im gemischten *at*-Komplex der Isopropylrest die am leichtesten abspaltbare Gruppe ist.

Säuren und Basen stabil. Aufgrund ihrer elektronenziehenden Eigenschaften sind sie als Liganden für übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierungen und Hydroborierungen^[2] interessant.^[1b] Neben BABAR-Phos-Rhodiumkomplexen, welche zu diesem Zweck hergestellt wurden, berichten wir im Folgenden über die unseres Wissens erste *reversible* Insertion eines Metallzentrums in einen dreigliedrigen Heterocyclus.^[3]

Für die Synthesen gingen wir von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ **2** ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$), das ein schwach koordinierendes Anion enthält, oder von $[\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl}_2)(\text{cod})_2]$ **4** aus. Wird **2** mit **1a** in einem koordinierenden Lösungsmittel wie Acetonitril



oder mit dem N-arylsubstituierten Phosphiran **1b** umgesetzt, entstehen braunrote Lösungen ($\lambda_{\text{max}} > 500 \text{ nm}$), deren ^{31}P -NMR-Spektren Signale im positiven (von $\delta = +20$ bis $+100$) und im negativen (von $\delta = -60$ bis -150) δ -Bereich zeigen (vs. 85-proz. H_3PO_4). Diese Signale sind wegen chemischen Austauschs zwischen verschiedenen Spezies verbreitert. Bei der Umsetzung von **2** mit **1a** in THF wird dagegen ein einheitliches Produkt **3** erhalten (Schema 1). Der Komplex **3**



Schema 1. Synthese des Komplexes **3**.

entsteht unabhängig vom gewählten stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner in nahezu quantitativer Ausbeute in Form mikrokristalliner schwerlöslicher Kristalle. Sein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta(^{31}\text{P}) = -66.9$ ($^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}) = 170 \text{ Hz}$). Der Komplex wurde vollständig einschließlich einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) charakterisiert.^[4] Bemerkenswerterweise befindet sich das Rh-Zentrum, das auf einer vierzähligen Drehachse liegt, 0.24 Å oberhalb der Ebene durch die quadratisch angeordneten Phosphorzentren (Winkelsumme an P innerhalb des Ligandengerüsts: 258°). Die Rh-P-Bindungen in **3** (2.276(1) Å) sind etwas kürzer als die in bekannten Rhodium-Phosphiran-Komplexen.^[5]

Reaktionen des Rhodiumkomplexes **4**, der verbrückende Chloridliganden enthält, mit **1a** oder **1b** in einem schwach koordinierenden Lösungsmittel liefern ebenfalls braunrote Lösungen, in denen Austauschgleichgewichte zwischen mehreren Spezies durch Signalverbreiterungen im ^{31}P -NMR-Spektrum angezeigt werden (Signale im positiven und negativen δ -

BABAR-Phos-Rhodiumkomplexe: reversible Metallinsertion in einen dreigliedrigen Ring und katalytische Hydroborierungen**

Jürgen Liedtke, Heinz Rüegger, Sandra Loss und Hansjörg Grützmacher*

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Die polycyclischen Phosphirane **1a** und **1b** (BABAR-Phos)^[1a] werden nicht von O_2 , Schwefel und stark alkylierenden Reagentien oxidiert und sind auch gegenüber wässrigen

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dipl.-Chem. J. Liedtke, Dr. H. Rüegger, Dipl.-Chem. S. Loss
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-10-90
E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt.