

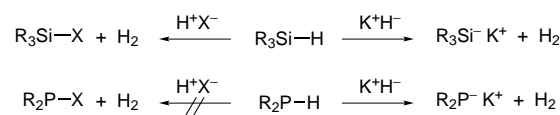
- Köhler, *Org. Lett.* **2000**, 1597; i) P. Langer, B. Kracke, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 4545; j) P. Langer, M. Döring, D. Seyferth, *Synlett* **1999**, 135; k) P. Langer, M. Döring, *Chem. Commun.* **1999**, 2439; l) P. Langer, *Chem. Commun.* **1999**, 1217; m) P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, R. Beckert, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1467; n) P. Langer, M. Döring, D. Seyferth, *Chem. Commun.* **1998**, 1927; o) P. Langer, M. Döring, *Synlett* **1998**, 396; p) P. Langer, M. Döring, *Synlett* **1998**, 399.
- [3] a) P. Langer, M. Stoll, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1803; b) P. Langer, T. Schneider, M. Stoll, *Chem. Eur. J.* **2000**, in print; c) P. Langer, T. Eckardt, *Synlett* **2000**, 844; d) P. Langer, T. Schneider, *Synlett* **2000**, 497.
- [4] Siehe z. B.: a) J. J. Bahl, R. B. Bates, W. A. Beavers, N. S. Mills, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1620; b) K. Hirai, Y. Iwano, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2031; c) K. G. Bilyard, P. J. Garratt, R. Hunter, E. Lete, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4731; d) C. E. Barry III, R. B. Bates, W. A. Beavers, F. A. Camou, B. Gordon III, H. F.-J. Hsu, N. S. Mills, C. A. Ogle, T. J. Siahaan, K. Suvannachut, S. R. Taylor, J. J. White, K. M. Yager, *Synlett* **1991**, 207.
- [5] P.-E. Sum, L. Weiler, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 996.
- [6] Für Cyclisierungen von Monoanionen mit 1,4-Dibrom-2-buten siehe: a) T. Wang, J. Chen, K. Zhao, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2668; b) T. Lavoisier, J. Rodriguez, *Synlett* **1996**, 339.
- [7] a) E. N. Marvell, D. Titterton, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2123; b) J. Tsuji, Y. Kobayashi, H. Kataoka, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1475; c) T. Wang, J. Chen, D. W. Landrey, K. Zhao, *Synlett* **1995**, 543.
- [8] a) J. A. J. Jarvis, S. Neidle, K. M. Brundet, W. Daltziel, B. Hesp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1027; b) B. M. Trost, Y. Nishimura, K. Yamamoto, S. S. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1328; c) J. E. McMurry, A. Andrus, G. M. Ksander, J. H. Musser, M. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1330; d) R. E. Ireland, P. A. Aristoff, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4323; e) T. Kametani, T. Honda, Y. Shiratori, K. Fukumoto, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1665; für die Herstellung von 2-Hydroxybicyclo[3.2.1]octan-8-onen siehe: f) M.-H. Filippini, R. Faure, J. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6872, zit. Lit.
- [9] a) C. Djerassi, M. Cais, L. A. Mitscher, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2386; b) E. Fujita, M. Ochiai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1977**, 1182.
- [10] a) E. Piers, B. F. Abeysekera, D. J. Herbert, I. D. Suckling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 404; b) P. R. Kanjilal, M. Sarkar, S. K. Patra, S. Ghosh, U. R. Ghatak, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 857; c) K. Shishido, K. Hiroya, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1986**, 837.
- [11] Übersicht zu Totalsynthesen von Sesquiterpenen: C. H. Heathcock, S. L. Graham, M. C. Pirrung, F. Plavac, C. T. White in *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 5 (Hrsg.: J. Apsimon), Wiley, New York, **1983**.
- [12] M. Lautens, S. Kumanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1954.
- [13] C. G. Pitt, D. H. Rector, C. E. Cook, M. C. Wani, *J. Med. Chem.* **1979**, 22, 966.
- [14] A. G. González, G. Fuente, M. Reina, V. Zabal, W. H. Watson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1155.
- [15] Für die Bildung offenkettiger Kondensationsprodukte siehe: T. R. Hoye, J. C. Suhadolnik, *Tetrahedron* **1986**, 42, 2855.
- [16] Für stereoelektronische Betrachtungen zur Regioselektivität von Cyclisierungen siehe: J. E. Baldwin, L. I. Kruse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 233.
- [17] Zur Konfiguration von Monoanionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen siehe: a) S. J. Rhoads, R. W. Holder, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5443; b) B. Miller, H. Margulies, T. Drabb, Jr., R. Wayne, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3801; c) B. Miller, H. Margulies, T. Drabb Jr., R. Wayne, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3805; d) G. Entenmann, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4241; e) C. Cambillau, P. Sarthou, G. Bram, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 281; f) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624.
- [18] a) Für eine Übersicht zu Reaktionen von  $\pi$ -Allylpalladiumkomplexen siehe: B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1173; b) für eine verwandte Reaktion siehe: B. M. Trost, T. A. Runge, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7550.

## Umpolung von P-H-Bindungen\*\*

Dietrich Gudat,\* Asadollah Haghverdi und Martin Nieger

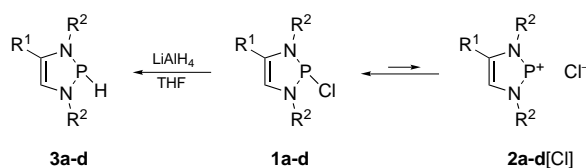
Professor Gerd Becker zum 60. Geburtstag gewidmet

Bindungen zwischen p-Block-Elementen E und Wasserstoff werden als vielseitige Synthone in zahlreichen Synthesetransformationen genutzt.<sup>[1]</sup> Ihre Reaktivität zeigt einen systematischen Gang, der durch den Wechsel von hydridischem (E-H-Bindungen mit Elementen der Gruppe 13) zu protonischem Charakter (E-H-Bindungen mit Elementen der Gruppen 15–17) des Wasserstoffatoms gekennzeichnet ist. Wasserstoffverbindungen der Elemente der Gruppe 14 stellen einen Grenzfall dar: Während bei C-H-Bindungen der protonische Charakter des H-Atoms dominiert, können Si-H-Gruppen sowohl als Protonen- als auch als Hydridquelle reagieren (Schema 1).<sup>[1, 2]</sup>



Schema 1. X = Halogen, OR.

Die Reaktivität von P-H-Bindungen in Phosphanderivaten ist allgemein durch den protonischen Charakter des Wasserstoffatoms geprägt (Schema 1), jedoch erscheint es in Anbetracht der aus den ähnlichen Elektronegativitäten ( $\chi^{\text{AR}}(\text{H}) = 2.2$ ,  $\chi^{\text{AR}}(\text{P}) = 2.06$ ) folgenden niedrigen Bindungspolarität möglich, durch geeignete Substituenten eine Umpolung zu erreichen.<sup>[3]</sup> Angesichts unserer Beobachtung, dass durch die im Sinn einer  $\sigma^*$ -Aromatizität<sup>[4]</sup> zu beschreibenden  $\pi$ -Delokalisation in *P*-Chlor-1,3,2-diazaphospholenen **1** die Polarität der P-Cl-Bindungen erhöht und eine Dissoziation unter Bildung der Kationen **2** begünstigt wird,<sup>[5]</sup> erschien die Frage interessant, ob diese Effekte zur Erzeugung einer Hydrid-Reaktivität der P-H-Bindungen in *P*-Hydrido-1,3,2-diazaphospholenen **3** genutzt werden können (Schema 2).



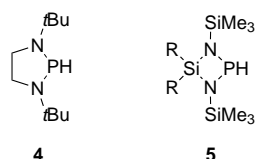
Schema 2. R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *t*Bu (**1a–3a**), 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Mes) (**1c–3c**); R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = *t*Bu (**1b–3b**), Mes (**1d–3d**).

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Gudat, Dipl.-Chem. A. Haghverdi, Dr. M. Nieger Anorganisch-chemisches Institut der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland) Fax: (+49) 228-73-53-27 E-mail: dgudat@uni-bonn.de

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandt/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Die Zielverbindungen **3a–d** entstehen in glatter Reaktion bei der Umsetzung von **1a–d** mit stöchiometrischen Mengen  $\text{LiEt}_3\text{H}$  oder  $\text{LiAlH}_4$  in THF und wurden nach destillativer Aufarbeitung (**3a, b**) oder Kristallisation (**3d**) in Form hellgelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Öle bzw. Feststoffe isoliert. Die Konstitution aller Produkte folgt zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $\delta(^{31}\text{P}) = 57.1$  (**3a**), 71.6 (**3b**), 64.0 (**3c**), 75.8 (**3d**)) sind gegenüber dem des 1,3,2-Diazaphospholidins **4** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 57.9^{[6]}$ ) leicht zu tieferem Feld verschoben. Die P,H-Kopplungen deuten auf eine bemerkenswerte Substituentenabhängigkeit hin und sind in den *N*-*tert*-Butyl-Derivaten **3a** und **3b** ( $^1J(\text{P,H}) = 181$  bzw. 219 Hz) deutlich größer als in **4** ( $^1J(\text{P,H}) = 156 \text{ Hz}^{[6]}$ ), während sie in den *N*-Mesityl-Verbindungen **3c** und **3d** ( $^1J(\text{P,H}) = 139$  bzw. 147 Hz) den extrem niedrigen



Werten der Vierringheterocyclen **5** ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $^1J(\text{P,H}) = 125\text{--}127 \text{ Hz}^{[7]}$ ) nahe kommen. Nach gängigen Vorstellungen kann die Abnahme von  $^1J(\text{P,H})$  auf zunehmenden p-Charakter und eine Aufweitung der P-H-Bindung zurückgeführt werden

und kleine  $^1J(\text{P,H})$ -Kopplungen sollten damit eine Schwächung der Bindung anzeigen. Weitere Belege hierfür liefern die Rotverschiebung der Frequenzen der P-H-Valenzschwingungen von **3a–d** ( $\tilde{\nu}(\text{PH}) = 2120\text{--}2202 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber denen bekannter cyclischer und acyclischer Diaminophosphane ( $\tilde{\nu}(\text{PH}) = 2220\text{--}2340 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[6, 8]</sup>) und das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3d**.<sup>[9]</sup>

Die Struktur von **3d** im Kristall besteht danach aus isolierten Molekülen, die nicht signifikant miteinander wechselwirken (Abbildung 1).<sup>[11]</sup> Der Fünfring liegt in einer „Envelope“-Konformation vor, in der das Phosphoratom aus

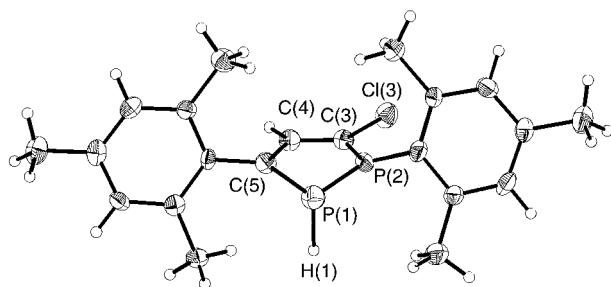





Abbildung 1. Molekülstruktur von **3d** im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: P(1)–H(1) 1.51(4), P(1)–N(5) 1.709(3), P(1)–N(2) 1.722(3), N(2)–C(3) 1.407(5), C(3)–C(4) 1.327(5), C(3)–Cl(3) 1.720(4), C(4)–N(5) 1.410(5); N(5)–P(1)–N(2) 89.92(16), N(5)–P(1)–H(1) 97.8(14), N(2)–P(1)–H(1) 99.3(14).

der Ebene der übrigen Ringatome hervorsteht und das P-gebundene Wasserstoffatom eine „Flagpole“-Position einnimmt. Der P-H-Abstand (1.51(4) Å) ist deutlich länger als bekannte P-H-Bindungen in Phosphanen ( $1.288 \pm 0.09 \text{ Å}^{[12]}$ ). Die Bindungslängen im Ring (P–N 1.709(3) und 1.722(3), C–N 1.407(5) und 1.410(5), C=C 1.327(5) Å) liegen wie in **1a, c** und **2a**<sup>[5, 13]</sup> zwischen denen reiner Einfach- und Doppelbindun-

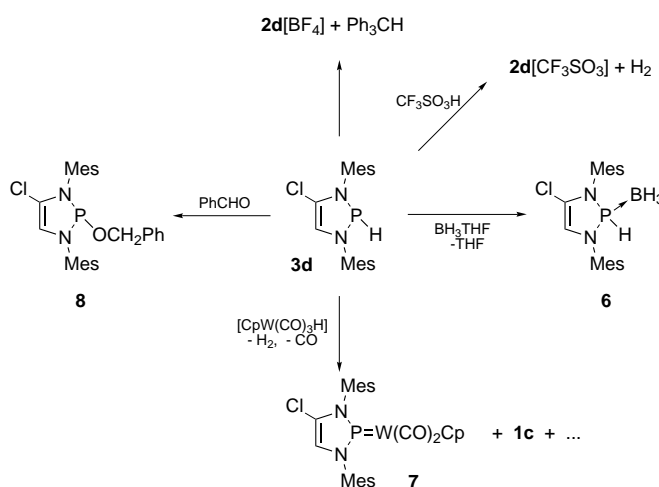
gen, wobei die Angleichung der Bindungslängen von **2a** über **1a, c** zu **3d** abnimmt.

In Übereinstimmung mit Modellrechnungen<sup>[14]</sup> lassen sich diese Befunde dahingehend interpretieren, dass wie in **1**<sup>[5]</sup> eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den sechs  $\pi$ -Elektronen der  $\text{C}_2\text{N}_2$ -Einheit und dem  $\sigma^*(\text{P-H})$ -Orbital zu einer partiellen  $\pi$ -Delokalisation im Ring führt. Das in **3d** im Vergleich mit **1a, c** geringere Ausmaß dieser „ $\sigma^*$ -Aromatizität“<sup>[4]</sup> ist mit der schlechteren Acceptorfähigkeit des  $\sigma^*(\text{P-H})$ -Orbitals gegenüber der eines  $\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Orbitals vereinbar. Als direkte Folge der  $\pi$ -Delokalisation resultiert eine mit einer erhöhten Ladungsdichte am Wasserstoff (d.h. höherem Hydridcharakter) einhergehende Schwächung der P-H-Bindung, wie unmittelbar aus dem Vergleich der berechneten P-H-Abstände,  $\nu(\text{PH})$ -Schwingungsfrequenzen und Atomladungen in den Modellverbindungen **A–C** hervorgeht (Tabelle 1).

Tabelle 1. Auf dem MP2/6-31 + g(d,p(P-H))-Niveau<sup>[14]</sup> berechnete P-H-Abstände,  $\nu(\text{P-H})$ -Schwingungsfrequenzen und Atomladungen  $q(\text{H})$  (aus Natural-bond-orbital(NBO)-Populationsanalysen) der Modellverbindungen **A–C**.

			
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
$r(\text{P-H})$ [Å]	1.447	1.426	1.406
$\tilde{\nu}(\text{P-H})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2217	2361	2509
$q(\text{H})$	−0.14	−0.11	−0.08

Dass die aus spektroskopischen und strukturellen Kriterien abgeleitete Stärkung des Hydridcharakters der P-H-Bindung in der Tat zu einer Umpolung der Reaktivität führt, wird durch chemische Untersuchungen bestätigt. So reagiert **3d** mit  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BF}_4]^-$  unter Hydridtransfer quantitativ zu Triphenylmethan und dem Phospheniumion **2d** (Schema 3).<sup>[15]</sup> Dasselbe Kation entsteht auch bei der unter Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) erfolgenden Umsetzung von **3d** mit Trifluormethansulfonsäure, die nach  $^{31}\text{P}$ -NMR-Studien selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  in



Schema 3. Reaktionen von **3d**.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  spontan und ohne detektierbare Zwischenprodukte abläuft. Analoge Reaktionen geht auch **3a** ein. Anzeichen einer für sekundäre und tertiäre Phosphane typischen Quaternisierung wurden in keinem Fall festgestellt, obwohl die Bildung des stabilen  $\text{BH}_3$ -Adduktes **6**<sup>[16, 17]</sup> aus **3d** und  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  eine hinreichende Basizität des Phosphoratoms nahelegt.

Die Umsetzung von **3d** mit dem Übergangsmetallhydrid  $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) liefert als Hauptprodukt (ca. 50 %) den spektroskopisch identifizierten Phospheniumkomplex **7**<sup>[16]</sup> sowie **1c** (ca. 25 %) und weitere, bislang nicht charakterisierte Nebenprodukte. Während die Bildung von **7** durch Kondensation der hydridischen P-H- und der aciden W-H-Funktion von **3d** bzw.  $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$  unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung und anschließende CO-Eliminierung erklärt werden kann, entsteht **1c** vermutlich über C-Cl/P-H-Metathese aus zwei Molekülen **3d**.<sup>[18]</sup>

Neben den unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung verlaufenden Reaktionen mit Verbindungen, die acide Protonen enthalten, äußert sich die Umpolung der P-H-Bindungen in **3** auch in einer inversen Regioselektivität der Addition an Carbonylverbindungen. So verläuft die Reaktion von **3d** mit Benzaldehyd nicht wie erwartet<sup>[19]</sup> unter Bildung eines  $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphans, sondern liefert als einziges Produkt das Benzyl-oxyderivat **8**, das in Form eines gelben Öls isoliert und spektroskopisch charakterisiert wurde.<sup>[16]</sup> Die Regioselektivität der Addition folgt zweifelsfrei aus dem Auftreten des Signals einer benzyllischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR-Spektrum und dem Fehlen einer charakteristischen  $\nu(\text{OH})$ -Bande im IR-Spektrum.

### Experimentelles

**3a–d**: Eine Lösung von 10 mmol **1a–d** in 50 mL THF wird tropfenweise bei 4 °C mit einer Suspension von 2.5 mmol  $\text{LiAlH}_4$  in 10 mL THF umgesetzt. Es wird 1 h gerührt, das THF im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in 50 mL Hexan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Niederschlags durch Celite und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt NMR-spektroskopisch charakterisiert (**3c**) oder durch Vakuumdestillation bei 1 mbar (**3a, b**) oder Umkristallisation aus Pentan bei –20 °C (**3d**) gereinigt. **3a**: Sdp. 50 °C (1 mbar), Ausbeute 65 %;  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 57.1$  (d,  $^1J(\text{P,H}) = 181$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$  (d,  $^4J(\text{P,H}) = 0.9$  Hz, 18H), 5.97 (d,  $^3J(\text{P,H}) = 4.0$  Hz, 2H), 6.07 (d,  $^1J(\text{P,H}) = 181$  Hz, 1H); MS (16 eV):  $m/z$  (%): 200 (10) [ $\text{M}^+$ ], 199 (78) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 143 (28) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 87 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8$ ]; IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 2176 \text{ cm}^{-1}$  (P-H). **3b**: Sdp. 55 °C (1 mbar), Ausbeute 78 %;  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 71.6$  (d,  $^1J(\text{P,H}) = 219$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.99$  (d,  $^4J(\text{P,H}) = 0.7$  Hz, 9H), 1.33 (d,  $^4J(\text{P,H}) = 1.7$  Hz, 9H), 6.16 (d,  $^3J(\text{P,H}) = 3.3$  Hz, 1H), 6.23 (d,  $^1J(\text{P,H}) = 219$  Hz, 1H); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2202 \text{ cm}^{-1}$  (P-H). **3c**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 64.0$  (d,  $^1J(\text{P,H}) = 139$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.44$  (s, 6H), 2.48 (s, 6H), 2.56 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 6.16 (d,  $^3J(\text{P,H}) = 1.8$  Hz, 2H), 7.04 (br., 4H), 7.13 (d,  $^1J(\text{P,H}) = 139$  Hz, 1H). **3d**: Schmp. 87–89 °C, Ausbeute 72 %;  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 75.8$  (d,  $^1J(\text{P,H}) = 147$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.09$  (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 2.23 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 5.87 (d,  $^3J(\text{P,H}) = 0.9$  Hz, 1H), 6.67 (s, 2H), 6.70 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 7.17 (d,  $^1J(\text{P,H}) = 147$  Hz, 1H); MS (16 eV):  $m/z$  (%): 358 (43) [ $\text{M}^+$ ], 357 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]; IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 2120 \text{ cm}^{-1}$  (P-H).

Eingegangen am 17. April 2000 [Z14998]

- [1] *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 1 (Hrsg.: J. J. Zuckerman), VCH, Deerfield Beach, 1986.
- [2] S. Pawlenko in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. 13/5, 1980, S. 272, 350.

- [3] Zum Hydridcharakter von P-H-Bindungen in hypervalenten Lewis-Base-Addukten von Phosphanen siehe: a) F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 59; b) J.-P. Bezombes, F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 81.
- [4] a) A. Göller, H. Heydt, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5840; b) A. Göller, T. Clark, *J. Mol. Model.* **2000**, 6, 133.
- [5] D. Gudat, A. Haghighi, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3414.
- [6] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784.
- [7] E. Niecke, A. Nickloweit-Lücke, R. Rüger, *Phosphorus Sulfur* **1982**, 12, 213.
- [8] E. Niecke, W. Güth, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1049.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **3d**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{P}$ , gelbliche Kristalle, Kristalldimensionen  $0.05 \times 0.10 \times 0.30$  mm;  $M_r = 358.8$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 8.4888(7)$ ,  $b = 7.0438(7)$ ,  $c = 30.940(3)$  Å,  $\beta = 93.629(5)^\circ$ ,  $V = 1846.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.297 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 123(2)$  K,  $F(000) = 760$ . Auf einen Nonius-KappaCCD-Diffraktometer wurden mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 7837 Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$  vermessen, von denen 2857 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[10a]</sup>) gelöst und gegen  $F^2$  anisotrop, das P-gebundene H-Atom frei und die übrigen H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert (SHELXL-97<sup>[10b]</sup>). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F^2)$  betrug 0.136 mit einem konventionellen  $R(F) = 0.065$  für 227 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142914“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, 1997.
- [11] Für ein strukturell charakterisiertes Diaminophosphan mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen siehe: M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2045.
- [12] Mittelwert und Standardabweichung des Resultats einer CCSD-Datenbank-Recherche nach P-H-Abständen in Verbindungen  $\text{H}_n\text{Y}_{3-n}\text{P}$  (Y = über ein p-Block-Element gebundener Substituent) mit dreifach koordiniertem Phosphor.
- [13] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41.
- [14] Alle Rechnungen wurden auf dem MP2/6-31 + g(d,p(P-H))-Niveau mit dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt: Gaussian 98 (Rev. A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [15] Alle Produkte wurden durch Vergleich ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten mit denen authentischer Proben identifiziert.
- [16] Charakteristische spektroskopische Daten: **6**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 85.9$  (br. d,  $^1J(\text{P-H}) = 353$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.29$  (br., 3H;  $\text{BH}_3$ ), 2.03 (s, 9H), 2.13 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 5.32 (d,  $^3J(\text{P-H}) = 10.3$  Hz, 1H), 6.62 (s, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.70 (s, 2H), 8.01 (d,  $^1J(\text{P-H}) = 353$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -34.3$  (d,  $^1J(\text{P-B}) = 52$  Hz). **7**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 173$  (d,  $^3J(\text{P-H}) = 8$ ,  $^1J(\text{W-P}) = 765$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.05$  (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.27 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 4.52 (s, 5H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.93 (d,  $^3J(\text{P-H}) = 7.4$  Hz, 1H), 6.78 (s, 2H), 6.79 (s, 2H); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1841, 1959 \text{ cm}^{-1}$  (CO). **8**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 121.3$  (t,  $^3J(\text{P-H}) = 9$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 4.50 (d,  $^3J(\text{P-H}) = 9.0$  Hz, 2H;  $\text{OCH}_2$ ), 5.83 (d,  $^3J(\text{P-H}) = 0.7$  Hz, 1H; 5-H), 6.7–7.0 (m, 9H; m-H und Ph);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$

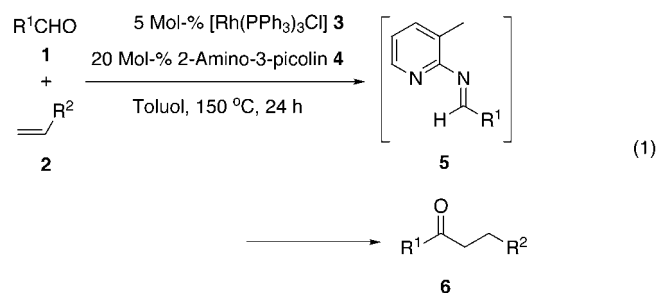
66.9 (d,  $^2J(\text{P}-\text{C}) = 25.6 \text{ Hz}$ ;  $\text{OCH}_3$ ); MS (16 eV,  $100^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 464 (12) [ $M^+$ ], 357 (14) [ $M^+ - \text{OCH}_3\text{Ph}$ ].

- [17] Die Bildung von **6** anstelle des ebenfalls möglichen Produktes **2d**[ $\text{BH}_4$ ] passt zu dem Befund, dass Phospheniumionen  $\text{BH}_4^-$  addieren: M. Bürklin, E. Hanecker, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 999; G. Jochem, A. Schmidpeter, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 267.
- [18] Hinweise, dass **3d** als Hydridüberträger fungiert, wurden auch in weiteren Fällen erhalten; so reagiert  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit **3d** innerhalb einiger Stunden bei  $20^\circ\text{C}$  quantitativ zum chlorierten Produkt **1d**.
- [19] G. Elsner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. 13/E1, **1980**, S. 122.

## Ein hochaktives Katalysatorsystem für intermolekulare Hydroacylierungen\*\*

Chul-Ho Jun,\* Dae-Yon Lee, Hyuk Lee und Jun-Bae Hong

Die Hydroacylierung<sup>[1–3]</sup> ist eine nützliche Methode zur Synthese von Ketonen aus Aldehyden und Olefinen, bei der eine C-H-Bindungsaktivierung durch Übergangsmetallkomplexe erfolgt. Die intramolekulare Hydroacylierung von 4-Pentalen ist eingehend untersucht worden,<sup>[1]</sup> die intermolekulare Variante dagegen kaum; nur wenige erfolgreiche Anwendungen sind bekannt.<sup>[2a–f]</sup> Bei intermolekularen Hydroacylierungen wurden Ethylen,<sup>[2a,b]</sup> Kohlenmonoxid<sup>[2c]</sup> oder Vinylsilane mit einem  $\text{Co}^I$ -Katalysator<sup>[2d,e]</sup> verwendet, um die zu katalytisch inaktiven Metallocarbonylverbindungen führende Decarbonylierung zu verhindern. Wir haben kürzlich eine allgemein anwendbare Methode entwickelt, nach der 1-Alkene in einer intermolekularen Hydroacylierung unter Verwendung eines  $\text{Rh}^I$ -Komplexes und des Cokatalysators 2-Amino-3-picolin umgesetzt werden können. Bei dieser Reaktion scheint das Aldimin **5** eine Schlüsselverbindung zu sein, die die Decarbonylierung hemmt und eine C-H-Bindungsaktivierung erlaubt [Gl. (1)].<sup>[3]</sup> Hier berichten wir über



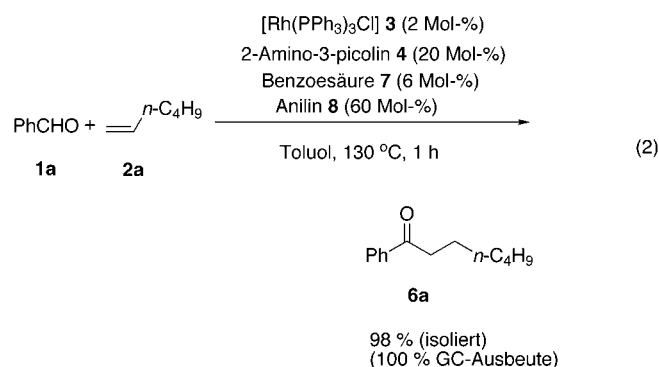
[\*] Prof. Dr. C.-H. Jun, D.-Y. Lee, H. Lee, J.-B. Hong  
Department of Chemistry  
Yonsei University  
Seoul, 120-749 (Korea)  
Fax: (+82)2-364-7050  
E-mail: junch@alchemy.yonsei.ac.kr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Brain Korea 21 Project gefördert.

ein effizientes Katalysatorsystem für die intermolekulare Hydroacylierung, mit dem dieses intermediäre Aldimin einfach generiert werden kann.

Kürzlich stellten wir eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit für diese Hydroacylierung [Gl. (1)] fest, wenn mit Benzoesäure **7**<sup>[4]</sup> verunreinigter Benzaldehyd **1a** als Substrat verwendet wurde.<sup>[5]</sup> Wir nahmen an, dass Benzoesäure die Kondensation der Aldehyde **1** mit **4** unter Bildung von **5** katalysiert und dies der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist (siehe unten). Diese Annahme veranlasste uns, nach einer einfachen Bildungsreaktion für **5** zu suchen. Dabei fanden wir heraus, dass in Gegenwart von Anilin **8** und den Verbindungen **3**, **4** und **7** die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch anstieg.

Wir setzten **1a** mit 1-Hexen **2a** in Gegenwart von 2 Mol-%  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  **3**, 20 Mol-% **4**, 6 Mol-% **7** und 60 Mol-% **8** um ( $130^\circ\text{C}$ , 1 h), wobei Heptanophenon **6a** in 98% Ausbeute nach chromatographischer Reinigung isoliert werden konnte [Gl. (2)]. In Abwesenheit von **7** und **8** nahm unter sonst



gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab (Abbildung 1). So war die Umsetzung bei Zugabe von **7** und **8** nach 1 h vollständig (100% Ausbeute laut GC), während **6a** ohne die beiden Additive in nur 9% Ausbeute und in Gegenwart von **7** in 28% Ausbeute erhalten wurde.

Der postulierte Mechanismus ist in Schema 1 wiedergegeben. Der Zyklus A stellt den Mechanismus bei der Verwendung des aus **3** und **4** bestehenden Katalysatorsystems dar: Im ersten Schritt entsteht aus **1a** und **4** das Aldimin **9**, das sich mit **2a** durch Hydroiminoacylierung zum Ketimin **10** umsetzt.<sup>[6]</sup> Dieses wird durch das bei der Kondensation von **1a** mit **4**

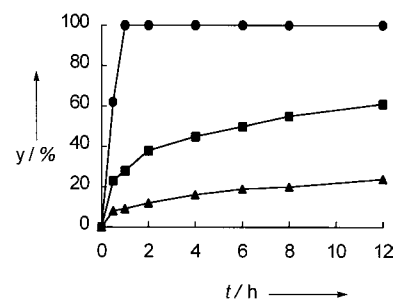


Abbildung 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Hydroacylierung von **2a** mit **1a** (Toluol,  $130^\circ\text{C}$ ) in Gegenwart von 2 Mol-% **3** und 20 Mol-% **4** unter Zugabe von **7** und **8** (●), von **7** (■) und ohne die Additive (▲). y = Ausbeute an **6a** (bestimmt durch GC).