

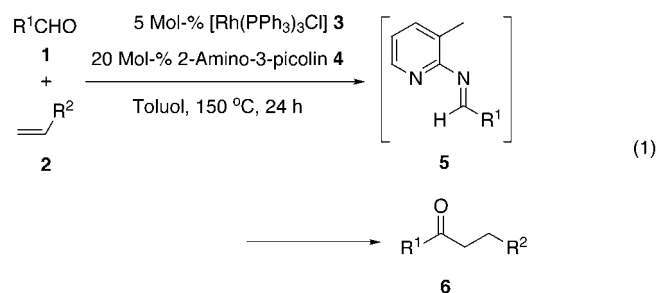
66.9 (d, $^2J(\text{P-C}) = 25.6 \text{ Hz}$; OCH_3); MS (16 eV, 100°C): m/z (%): 464 (12) [M^+], 357 (14) [$M^+ - \text{OCH}_3\text{Ph}$].

- [17] Die Bildung von **6** anstelle des ebenfalls möglichen Produktes **2d**[BH_4] passt zu dem Befund, dass Phospheniumionen 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 CH_2Cl_2 mit **3d** innerhalb einiger Stunden bei 20°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^[1–3] 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,^[1] die intermolekulare Variante dagegen kaum; nur wenige erfolgreiche Anwendungen sind bekannt.^[2a–f] Bei intermolekularen Hydroacylierungen wurden Ethylen,^[2a,b] Kohlenmonoxid^[2c] oder Vinylsilane mit einem Co^I -Katalysator^[2d,e] 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 Rh^I -Komplexes und des Kokatalysators 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)].^[3] Hier berichten wir über



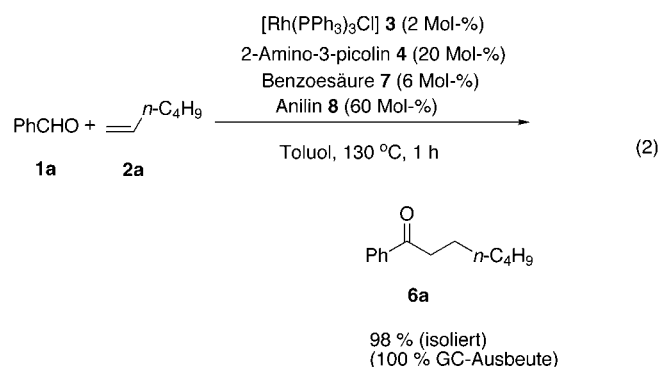
[*] Prof. Dr. C.-H. Jun, D.-Y. Lee, H. Lee, J.-B. Hong
Department of Chemistry
Yonsei University
Seoul, 120-749 (Korea)
Fax: (+82)2-364-7050
E-mail: junch@alchemy.yonsei.ac.kr

[**] 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**^[4] verunreinigter Benzaldehyd **1a** als Substrat verwendet wurde.^[5] 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°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.^[6] Dieses wird durch das bei der Kondensation von **1a** mit **4**

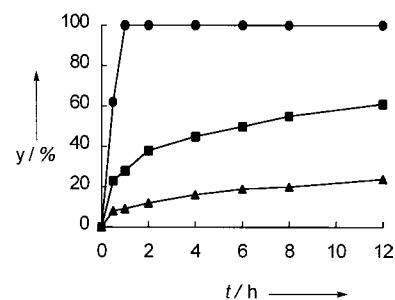
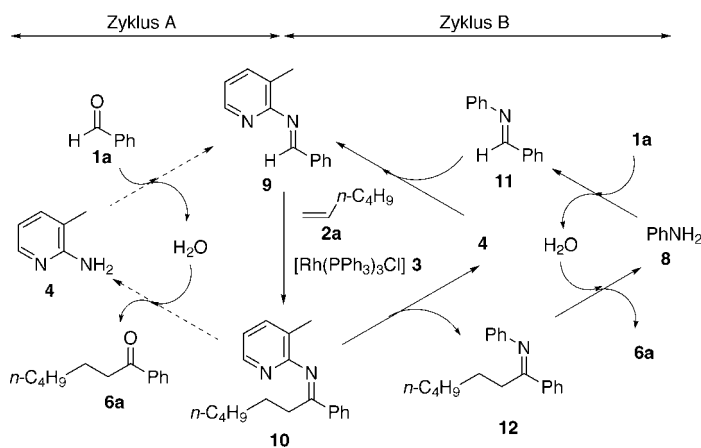


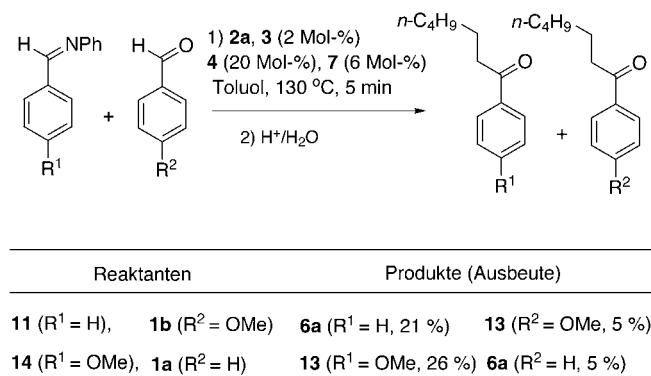
Abbildung 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Hydroacylierung von **2a** mit **1a** (Toluol, 130°C) in Gegenwart von 2 Mol-% **3** und 20 Mol-% **4** unter Zugabe von **7** und **8** (●), von **7** (■) und ohne die Additive (▲). y = Ausbeute an **6a** (bestimmt durch GC).

Schema 1. Postulierter Mechanismus der Hydroacylierung von **2a** mit **1a**.

gebildete Wasser unter Rückbildung von **4** zu **6a** hydrolysiert. Wahrscheinlich katalysiert die Benzoesäure die Kondensation von **1a** mit **4** zu **9**, was zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.^[7]

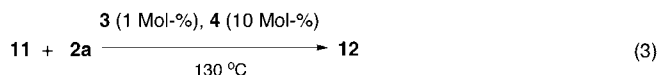
Der Zyklus B repräsentiert den Mechanismus der Hydroacylierung, wenn ein Katalysatorsystem bestehend aus **8**, **3**, **4** und **7** verwendet wird, wobei vermutlich das Imin **11** als Zwischenprodukt auftritt.^[8] Das zunächst aus **1a** und **8** gebildete **11** reagiert anschließend mit **4** durch Transiminierung^[9] zu **9**. Über eine ähnlich verlaufende Semicarbazon-Bildung aus Carbonylverbindungen unter Katalyse von Anilin in einem sauren Medium wurde bereits berichtet.^[10a] In diesem als nucleophile Katalyse^[10] bekannten Prozess wird das anfangs entstehende Imin durch eine Transiminierung mit Semicarbazid in das Semicarbazon überführt. Die Transiminierung von **11** mit **4** zum Ketimin **12** durch Übergangsmetallkatalysierte Alkylierung haben wir bereits demonstriert.^[11] Um diesen Mechanismus zu bestätigen, wurden die folgenden Experimente durchgeführt.

Die Umsetzung von **2a** mit dem Aldimin **11** und Anisaldehyd **1b** bei 130 °C in Gegenwart des aus **3**, **4** und **7** bestehenden Katalysatorsystems führte nach 5 min und anschließender Hydrolyse zu **6a** und **13** in 21 und 5 % Ausbeute (Schema 2). Mit dem Aldimin **14** und Benzaldehyd **1a** reagierte **2a** dagegen unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu **6a** und **13** in 5 und 26 % Ausbeute. Demzufolge sind

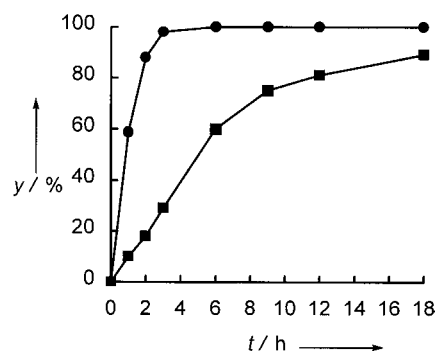
Schema 2. Reaktionen von **2a** mit den Aldiminen **11** und **14** und den Aldehyden **1a** und **1b** in Gegenwart von **3**, **4** und **7**.

die Aldimine, die in der Hydroacylierung über eine Transiminierung reagieren (Zyklus B in Schema 1), reaktiver als die Aldehyde, die nach dem durch den Zyklus A beschriebenen Mechanismus reagieren;^[12] die Substituenten am Phenylring sind dabei ohne Belang. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Transiminierung von **11** mit **4** der günstigere Zugang zu **9** ist als die direkte Kondensation von **1a** mit **4**.

Um herauszufinden, welche Rolle die Carbonsäure bei der Transiminierung spielt, haben wir **11** mit **2a** in Gegenwart des Katalysatorsystems **3/4** mit und ohne Zugabe von Benzoesäure **7** alkyliert [Gl. (3)]. Die in Abbildung 2 angegebenen



Resultate lassen erkennen, dass **7** die Transiminierung deutlich katalysiert, denn in Gegenwart von **7** war die Umsetzung bereits nach 3 h vollständig, während ohne **7** das Produkt **12** erst nach mehr als 18 h und in nur 90 % Ausbeute erhalten wurde.

Abbildung 2. Effekt von **7** auf die Alkylierung des Imins **11** mit **2a** in Gegenwart von 2 Mol-% **3** und 20 Mol-% **4** [Gl. (3)]. Reaktion unter Zugabe von **7** (●) und ohne **7** (■). y = Ausbeute an **12** (bestimmt durch GC).

Die Reaktionen verschiedener Aldehyde und Olefine sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Alle endständigen Doppelbindungen wurden in 1 h in guter Ausbeute hydroacyliert. Trimethylvinylsilan **2e** war so reaktiv, dass 1.1 Äquivalente von **2e** zur vollständigen Umsetzung ausreichten (Nr. 5). Für Pentafluorstyrol **2f** und Allylphenylether **2g** war der Umsatz nach 40 min vollständig (Nr. 6 und 7). Die Hydroacylierung von Olefinen ohne terminale Doppelbindungen wie Cyclohexen und 2-Penten gelang nicht. Der Einsatz von substituierten Benzaldehyden führte zu nur mäßigen Ausbeuten an den entsprechenden Ketonen (Nr. 8–11), und auch der aliphatische Aldehyd **1f** lieferte das Hydroacylierungsprodukt in mäßiger Ausbeute (Nr. 12).

Wir haben hiermit ein effizientes Katalysatorsystem für die intermolekulare Hydroacylierung vorgestellt. Die vollständige Aufklärung mechanistischer Details dieser Reaktion ist Ziel unserer weiteren Forschungsaktivitäten.

Tabelle 1. Hydroacylierung von Olefinen mit Aldehyden.

$$R^1-CHO + \begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C=C \end{array} \xrightarrow[\text{Toluol, 130 } ^\circ\text{C, 1 h}]{\begin{array}{l} \mathbf{3} \text{ (2 Mol-), } \mathbf{8} \text{ (60 Mol-),} \\ \mathbf{4} \text{ (20 Mol-), } \mathbf{7} \text{ (6 Mol-)} \end{array}} R^1-C(=O)-CH_2-CH(R^2)-R^2$$

Nr.	R ¹ (1)	R ² (2) ^[a]	Produkt	Ausbeute [%] ^[b]
1	Ph (1a)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (2a)	6a	98 (100)
2	Ph (1a)	<i>n</i> -C ₃ H ₇ (2b)	6b	83 (86)
3	Ph (1a)	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ (2c)	6c	99 (100)
4	Ph (1a)	<i>t</i> Bu (2d)	6d	84 (87)
5	Ph (1a)	Me ₃ Si (2e)	6e	95 (100) ^[c]
6	Ph (1a)	C ₆ F ₅ (2f)	6f	98 (100) ^[d]
7	Ph (1a)	PhOCH ₂ (2g)	6g	95 (100) ^[d]
8	<i>p</i> MeOC ₆ H ₄ (1b)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (2a)	13	79 (80)
9	<i>p</i> CF ₃ C ₆ H ₄ (1c)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (2a)	6h	71 (86)
10	<i>p</i> Me ₂ NC ₆ H ₄ (1d)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (2a)	6i	60 (64)
11	PhC ₆ H ₄ (1e)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (2a)	6j	95 (98)
12	PhCH ₂ CH ₂ (1f)	<i>n</i> -C ₄ H ₉ (2a)	6k	71 ^[e]

[a] 5 Äquiv. bezogen auf den Aldehyd wurden eingesetzt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; Ausbeute laut GC in Klammern. [c] 1.1 Äquiv. **2e** wurden verwendet. [d] Die Reaktionszeit betrug 40 min. [e] Das Aldolkondensationsprodukt von **1f** (10%) wurde ebenfalls erhalten.

Experimentelles

Stellvertretend für die Synthese aller Ketone wird die von **6a** beschrieben (Tabelle 1, Nr. 5): Ein Gemisch aus frisch gereinigtem Benzaldehyd **1a** (0.5 mmol), 2-Amino-3-picolin **4** (0.1 mmol), Benzoesäure **7** (0.03 mmol), Anilin **8** (0.3 mmol), 1-Hexen **2a** (2.5 mmol) und Toluol (80 mg) wurde in einem Kolben mit Schraubverschluss (1 mL) einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde anschließend mit [Rh(PPh₃)₃Cl] **3** (0.01 mmol) versetzt und 1 h unter Rühren auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (SiO₂, *n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) gereinigt. Die Ausbeute an **6a** (0.49 mmol) betrug 98%.

Eingegangen am 7. März 2000 [Z14820]

- [1] a) K. Sakai, J. Ide, O. Oda, N. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1287–1290; b) R. E. Campbell, C. F. Lochow, K. P. Vora, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5824–5830; c) R. C. Larock, K. Oertle, G. F. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 190–197; d) D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1357–1358; e) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 936–945; f) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 946–954; g) R. W. Barnhart, B. Bosnich, *Organometallics* **1995**, *14*, 4343–4348; h) R. W. Barnhart, D. A. McMorran, B. Bosnich, *Chem. Commun.* **1997**, 589–590; i) B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 667–674, zit. Lit.
- [2] a) K. P. Vora, C. F. Lochow, R. G. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 257–264; b) T. B. Marder, D. C. Roe, D. Milstein, *Organometallics* **1988**, *7*, 1451–1453; c) T. Kondo, M. Akazome, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1286–1291; d) C. P. Legens, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3165–3166; e) C. P. Legens, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6965–6979; f) T. Kondo, N. Hiraishi, Y. Morisaki, K. Wada, Y. Watanabe, T. Mitsudo, *Organometallics* **1998**, *17*, 2131–2134, zit. Lit.
- [3] a) C.-H. Jun, H. Lee, J.-B. Hong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1200–1201; b) C.-H. Jun, D.-Y. Lee, J.-B. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6673–6676; c) C.-H. Jun, C.-W. Huh, S.-J. Na, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 150–152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 145–147; d) C.-H. Jun, H.-S. Hong, C.-W. Huh, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8897–8900; e) C.-H. Jun, J.-B. Hong, D.-Y. Lee, *Synlett* **1999**, 1–12.
- [4] Die Oxidation von Benzaldehyd erfolgt spontan an der Luft: M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, S. 174.
- [5] Um den Effekt der Carbonsäure auf die Reaktion zu untersuchen, wurde die Hydroacylierung von 1-Hexen mit frisch gereinigtem Benzaldehyd in Gegenwart von Benzoesäure unter den in Gleichung (1) angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Während ohne Benzoesäure nach 24 h Heptanophenon **6a** in 72% Ausbeute erhalten wurde, konnte durch Zugabe von Benzoesäure die Reaktionszeit auf 6 h verkürzt und das Produkt in 75% Ausbeute isoliert werden.

- [6] a) J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 489; b) C.-H. Jun, J.-B. Kang, J.-Y. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6431–6434; c) C.-H. Jun, J.-S. Han, J.-B. Kang, S.-I. Kim, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 183–189.
- [7] Die Hydroiminoacylierung von **2a** mit **9** wurde durch die Zugabe von **7** nicht beeinflusst. Daraus schließen wir, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung von **9** ist.
- [8] Es ist auch möglich, dass **1a** mit **4** zu **9** kondensiert. Die Kondensation von **1a** mit **8** zu **11** ist jedoch wahrscheinlicher. Wir erwärmten ein äquimolares Gemisch aus **1a**, **4** und **8** auf 130 °C. Nach 10 min war **1a** vollständig umgesetzt worden, und wir bestimmten durch GC das Verhältnis **9**:**11** als 10:90.
- [9] a) P. Zandbergen, A. M. C. H. van den Nieuwendijk, J. Brussee, A. van den Gen, C. G. Kruse, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3977–3982; b) E. Hulsbos, J. Marcus, J. Brussee, A. van den Gen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1061–1067; c) E. F. J. de Vries, P. Steenwinkel, J. Brussee, C. G. Kruse, A. van den Gen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4315–4325.
- [10] a) E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 826–831; b) T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Harper & Row, New York, **1981**, S. 641; c) J. Hine, R. C. Dempsey, R. A. Evangelista, E. T. Jarvi, J. M. Wilson, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1593–1599.
- [11] C.-H. Jun, J.-B. Hong, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 887–889.
- [12] Dies kann dadurch erklärt werden, dass das protonierte Aldimin elektrophiler ist als der Aldehyd. Da das Aldimin basischer ist als der Aldehyd, reagiert es in Gegenwart einer Säure vorrangig.

[(Cp*₂RuCl)₂(μ-Cl)₂]: Bindungsdehnungs- oder Spinzustandsisomerie?*

John E. McGrady*

Das Phänomen der Bindungsdehnungsisomerie^[1] – die Fähigkeit eines einzelnen Moleküls, in zwei Formen zu existieren, die sich nur in der Länge einer oder mehrerer Bindungen unterscheiden – ist seit der Veröffentlichung des ersten Beispiels, *cis-mer*-[Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃], durch Chatt und Mitarbeiter^[2] eine Quelle intensiver Debatten. Weitere verwandte Beispiele wie [W(O)Cl₂(Me₃tacn)]⁺^[3] (Me₃tacn = *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) und [Nb(O)Cl₃(PMe₃)]^[4] scheinen die Bindungsdehnungsisomerie als eine allgemeine Eigenschaft von Verbindungen mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen einzuführen. Diese neue Form der Isomerie erweckte naturgemäß großes Interesse bei Theoretikern, vor allem bei Hoffmann und Mitarbeitern, die mit der Extended-Hückel-Theorie gespannte cyclische Kohlenwasserstoffe^[1] und später auch die oben erwähnten Metall-Oxo-

[*] Dr. J. E. McGrady
The Department of Chemistry
The University of York
Heslington, York, YO105DD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1904-432516
E-mail: jem15@york.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert. Cp* = C₅Me₅.