

Molsieb (4 Å) aufbewahrt, alle übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Experimente wurden unter Argon durchgeführt.

1 und **2**^[14a,b] sowie **4a**^[16] und **4i**^[9] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Imine **4b–h** und **5** wurden aus der Reaktionsmischung nach Destillation isoliert und durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die übrigen Produkte wurden durch Vergleich mit bereits früher charakterisierten Proben identifiziert.

Allgemeine Versuchsvorschrift für die Hydroaminierungsexperimente am Beispiel von **4b** (Tabelle 2, Eintrag 2): Zu einem Gemisch aus 1-Octin (3.2 mL, 2.4 g, 21.5 mmol) und *tert*-Butylamin (3.5 mL, 2.4 g, 32.2 mmol) wurde eine Lösung von **1** (0.15 g, 0.43 mmol; 2 Mol-%) in 6 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 85 °C erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert. **4b** wurde bei 48–49 °C (0.1 mbar) erhalten; Ausbeute: 2.9 g (75%, >98% Anti-Markownikow-Produkt (GC)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3 H; CH₃), 1.14 (s, 9 H; C-CH₃), 1.21–1.34 (m, 8 H; CH₂), 1.46 (m, 2 H; CH₂), 2.20 (m, 2 H; CH₂), 7.56 ppm (t, *J* = 5.35 Hz, 1 H; CH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.6, 26.4, 29.1, 29.2 (CH₂), 29.6 (C-CH₃), 31.7, 36.4 (CH₂), 56.4 (C_q), 159.3 ppm (CH); IR (kapillar): $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$: 1671 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): *m/z*: 184 [*M*⁺+1], 183 [*M*⁺], 168 [*M*⁺–CH₃], 99 [C₇H₁₅⁺], 84 [C₄H₉NCH⁺], 57 [C₄H₉⁺]; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₂H₂₅N: C 78.62, H 13.74, N 7.64; gef.: C 78.19, H 13.99, N 7.42.

Eingegangen am 21. Dezember 2001 [Z18425]

- [1] Übersichten: a) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105–4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983–3986; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703; c) J.-J. Brunet, D. Neibecker in *Catalytic Heterofunctionalization* (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmaier), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 91–141; d) T. E. Müller, M. Beller in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 316–330; e) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 296–303; f) J. J. Brunet, D. Neibecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 235–259; g) R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 507–520.
- [2] a) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1975**, 704–705; b) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195–196; c) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2732–2737.
- [3] D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6193–6195.
- [4] a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389–3391; b) E. Haak, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1935–1937; c) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411–4418; d) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 457–463.
- [5] a) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753–2763; b) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708–1719.
- [6] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770–3772.
- [7] a) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, *15*, 3773–3775; b) M. S. Eisen, T. Straub, A. Haskel, *J. Alloys Compd.* **1998**, *271*–273, 116–122; c) T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, *20*, 5017–5035.
- [8] a) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3416–3419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3222–3225; b) M. Tokunaga, Y. Wakatsuki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2000**, *58*, 587–596; c) M. Heider, J. Henkelmann, T. Ruehl, *Eur. Pat. Appl.* EP 646571, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 22925s]; d) Y. Uchimaru, *Chem. Commun.* **1999**, 1133–1134; e) I. Kadota, A. Shibuya, L. Mpaka Lutete, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4570–4571.
- [9] C. G. Hartung, A. Tillack, H. Trauthwein, M. Beller, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6339–6343.
- [10] J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923–2924.
- [11] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361–2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305–2308.

- [12] a) Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967–3969; b) C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 5011–5013.
- [13] a) M. Beller, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2306–2308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2225–2227; b) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, A. Zapf, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 277–285; c) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121–1132; d) M. Beller, O. R. Thiel, H. Trauthwein, C. G. Hartung, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2513–2522; e) A. Tillack, H. Trauthwein, C. G. Hartung, M. Eichberger, S. Pitter, A. Jansen, M. Beller, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1327–1334; f) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1306–1319; g) H. Trauthwein, A. Tillack, M. Beller, *Chem. Commun.* **1999**, 2029–2030.
- [14] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 526; b) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Y. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 237–238; c) A. Tillack, C. Lefebvre, N. Peulecke, D. Thomas, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1533–1534; d) N. Peulecke, D. Thomas, W. Baumann, C. Fischer, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6655–6656; e) N. Peulecke, A. Ohff, P. Kosse, A. Tillack, A. Spannenberg, R. Kempe, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1852–1861; f) S. Pulst, F. G. Kirchbauer, B. Heller, W. Baumann, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2029–2031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1915–1927; g) P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, S. Becke, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2885–2890; Rosenthal-Katalysatoren sind bei Fluka erhältlich.
- [15] Die Aminierung von Trimethylsilylacetylen und Phenylacetylen mit Anilin in Gegenwart von **1** mit Ausbeuten bis 50% ist beschrieben (N. Peulecke, Dissertation, Universität Rostock, **1997**). Andere Amine wie *tert*-Butylamin reagieren in diesem Fall nicht.
- [16] N. Y. Grigor'eva, I. M. Avrutov, O. A. Pinsker, O. N. Yudina, A. I. Lutsenko, A. M. Moiseenkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, *8*, 1824–1835.

Hydrolytische Aktivierung von C-F-Bindungen in der Gasphase durch intrinsisch unreaktive Chrom-Kationen**

Ulf Mazurek, Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

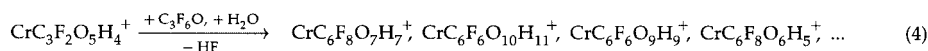
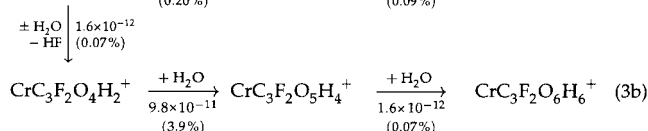
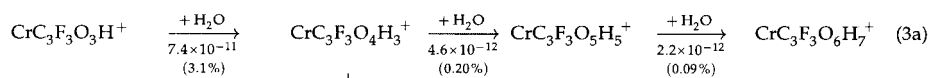
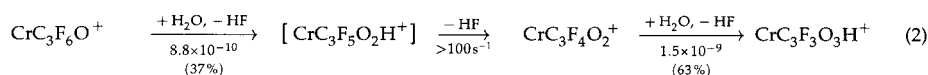
Professor Hans-Friedrich Grützmaier
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die hydrolytische Aktivierung von C-F-Bindungen in der Gasphase nach Komplexierung eines Kations war unseres Wissens bisher unbekannt.^[1] Vergegenwärtigt man sich außerdem, dass a) thermalisierte Chrom-Kationen in der Gasphase in der Regel unreaktiv sind,^[2–6] b) die C-F-Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 105–110 kcal mol⁻¹^[7, 8] stabiler als alle anderen C-X-Bindungen ist und c) Hexafluoracetone als Sesqui- und Trihydrat handelsüblich und mithin gegen

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. U. Mazurek, Dr. D. Schröder
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: Helmut.Schwarz@www.chem.tu-berlin.de

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

Hydrolyse stabil ist, so war zunächst nicht zu erwarten, dass ein Zusammentreffen von Cr^+ mit Hexafluoraceton und Wasser in der Gasphase zu irgendeiner chemischen Reaktion führen sollte. Dennoch stellten wir in anderem Zusammenhang fest,^[6] dass – wie in den Gleichungen (1)–(4) zusammengefasst – genau dies passierte.



Nach seiner Bildung [Gl. (1)] tauscht das Monoaddukt $\text{CrC}_3\text{F}_6\text{O}^+$ zunächst OH aus [Gl. (2)] und spaltet danach unter Bildung von $\text{CrC}_3\text{F}_4\text{O}_2^+$ sehr schnell ein zweites Molekül HF ab, wobei das kurzlebige Zwischenprodukt $\text{CrC}_3\text{F}_5\text{O}_2\text{H}^+$ nicht direkt nachgewiesen werden kann. Nochmaliger F/OH-Austausch führt von $\text{CrC}_3\text{F}_4\text{O}_2^+$ zu $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$, nachfolgende Wasseranlagerung [Gl. (3)] zu $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$. Hier verzweigt sich die Reaktionssequenz. Überwiegend werden zusätzliche Wassermoleküle angelagert [Gl. (3a)], während zu einem kleineren Anteil zunächst ein viertes Molekül HF abgespalten und erst danach Wasser angelagert wird [Gl. (3b)]. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe der beobachteten Spezies von Cr^+ bis einschließlich $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_4\text{H}_2^+$ sind in Abbildung 1 gezeigt.

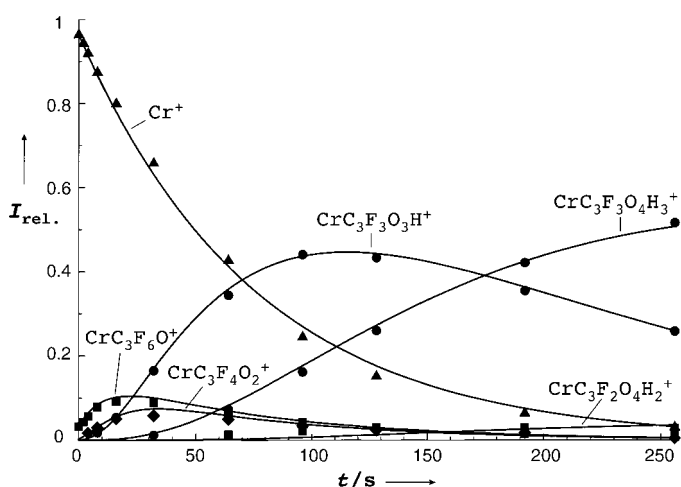


Abbildung 1. Komplexierung thermalisierter Chrom-Kationen mit Hexafluoraceton bei einem Druck von 1.0×10^{-7} mbar und erste Reaktionen mit Hintergrundwasser. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Datenpunkte nahe der Abszissenachse ebenso weggelassen wie Nebenprodukte.

Während die dominierende Anlagerung weiterer Wassermoleküle an $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$ zu $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_5\text{H}_5^+$ und schließlich zu $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_6\text{H}_7^+$ führt, wird, nachdem $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_4\text{H}_2^+$ unter Wasseranlagerung $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_5\text{H}_4^+$ gebildet hat, ein weiterer Verzweigungspunkt der Reaktionssequenz erreicht. Zu einem geringeren Teil lagert $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_5\text{H}_4^+$ erneut Wasser an [Gl. (3b)]; überwiegend werden dagegen partiell hydrolysierte Cr^+ -Hexafluoraceton-Diaddukte – vornehmlich $\text{CrC}_6\text{F}_8\text{O}_7\text{H}_7^+$ und $\text{CrC}_6\text{F}_6\text{O}_{10}\text{H}_{11}^+$ – gebildet [Gl. (4)], die weitere F/OH-Austauschreaktionen eingehen können.^[9] Nicht eindeutig nachzuweisen waren F/OH-Austauschreaktionen für die an Gleichung (3a) beteiligten Ionen $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$, $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$ und $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_5\text{H}_5^+$, die in einer „Schragbeziehung“ zu den in Gleichung (3b) gezeigten Ionen $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_4\text{H}_2^+$, $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_5\text{H}_4^+$ bzw. $\text{CrC}_3\text{F}_2\text{O}_6\text{H}_6^+$ führen würden. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe der beobachteten Spezies von $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ an sind in Abbildung 2 gezeigt.

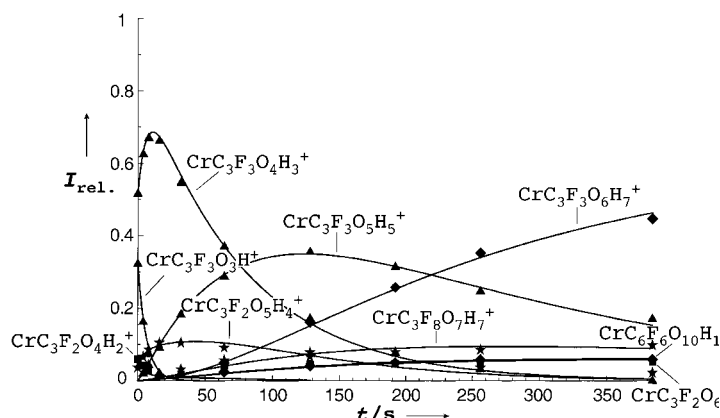


Abbildung 2. Hydrolyse von $\text{CrC}_3\text{F}_6\text{O}^+$ bei einem Wasserdampfdruck von 5.0×10^{-8} mbar. Wegen der hohen Geschwindigkeit der ersten Hydrolyse-Reaktionen kann die Umsetzung unter diesen Bedingungen erst von $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ an verfolgt werden. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Datenpunkte nahe der Abszissenachse ebenso weggelassen wie Nebenprodukte. Von den partiell hydrolysierten Diaddukten sind lediglich die Hauptverteter $\text{CrC}_6\text{F}_8\text{O}_7\text{H}_7^+$ und $\text{CrC}_6\text{F}_6\text{O}_{10}\text{H}_{11}^+$ gezeigt.

Auf drei Aspekte des komplexen Reaktionsverlaufs soll im Folgenden eingegangen werden.

- Die ersten drei Hydrolyseschritte sind um mindestens eine Größenordnung effizienter als alle nachfolgenden Reaktionen; die erste C-F-Bindungsaktivierung ist der geschwindigkeitsbegrenzende Hydrolyseschritt, was für einen ausgeprägten synergistischen Effekt spricht: Je mehr C-F-Bindungen bereits durch C-O-Bindungen ersetzt worden sind, desto leichter erfolgt (bis $n=3$) die nächste C-F-Bindungsspaltung.
- Die Strukturen der beobachteten Kationen können sowohl durch eine reine Komplexbildung des Chrom-Kations

als auch durch seine Insertion in eine der Bindungen des Liganden gekennzeichnet sein. Gezielt herbeigeführter Zerfall des Kations $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ impliziert, dass bis zu dieser Stufe keine Insertion des Metalls in eine C-C- oder C-F-Bindung stattgefunden hat.^[10] Auch für $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$ wurden in einem analogen Experiment keine Hinweise auf eine Insertion, sondern nur Wasserabspaltung gefunden. Die hier vorgestellte C-F-Bindungsaktivierung verläuft also nicht nach einem für Lanthanoid-Monokationen^[11, 12] und Ca^{+13} postulierten „Harpunen-Mechanismus“. Nimmt man an, dass es sich beim Liganden $\text{C}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}$ um Trifluorbrenztraubensäure handelt, kann man schließen, dass 1) die Ketogruppe von Hexafluoraceton erhalten bleibt, 2) eine Trifluormethylgruppe vollständig hydrolysiert und letztlich in eine Säuregruppe umgewandelt wird und 3) die andere Trifluormethylgruppe gemeinsam mit der entstandenen Säuregruppe das Chrom-Kation chelatisiert, während die Ketogruppe aus sterischen Gründen keine Rolle spielt.

- c) Für die beiden HF-Abspaltungen aus $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_2\text{H}^+$ [Gl. (2)] und $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$ [Gl. (3)] sind zwei Wege denkbar: HF wird intramolekular gebildet und als schwach koordinierender Ligand in einer unimolekularen Reaktion leicht abgespalten, oder die Abspaltung erfolgt unter Beteiligung eines koordinierten Wassermoleküls^[6, 14, 15] in einer bimolekularen Reaktion. In einem FT-ICR-Massenspektrometer geht ein unimolekularer Zerfall von einem metastabilen und in der Regel nicht detektierbaren Mutter-Ion aus; eine bimolekulare Reaktion wiederum kann nicht beliebig schnell ablaufen. Für die HF-Abspaltung aus der nichtbeobachtbaren Spezies $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_2\text{H}^+$ postulieren wir daher einen unimolekularen Verlauf. Eine bimolekulare Reaktion müsste mit einer Reaktionseffizienz von 5500 % (!) der Stoßrate ablaufen, um die beobachteten Konzentrations-Zeit-Verläufe zu ergeben. Die HF-Abspaltung aus dem detektierbaren Ion $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_4\text{H}_3^+$ erfolgt dagegen bimolekular. Die Geschwindigkeitskonstanten in den Gleichungen (2) und (3) sind entsprechend angegeben.

Somit ist es gelungen, die starke C-F-Bindung durch Wechselwirkung mit einem kationischen Teilchen so weit zu aktivieren, dass ihre effiziente Hydrolyse möglich wird. Pikanterweise ist es angesichts der langsamen Bildung des Cr^+ -Hexafluoraceton-Addukts gerade die noch viel geringere Reaktivität von Cr^+ gegenüber Wasser,^[6] die die beobachteten Reaktionen überhaupt erst ermöglicht – wäre die Reaktion von Cr^+ mit Wasser effizienter, würde Cr^+ durch diese Umsetzung verbraucht und stünde nicht mehr für die Hexafluoraceton-Aktivierung zur Verfügung. Untersuchungen verwandter Verbindungen (z.B. von Trifluoraceton) müssen zeigen, in welchem Umfang sich die bisher singuläre Tatsache einer hydrolytischen C-F-Bindungsaktivierung nach Komplexierung eines Kations in ein allgemeines Konzept überführen lässt.^[33]

Experimentelles

Chemikalien: Methan (Linde, 99.95 %), metallisches Chrom (Balzers, >99.9 %) und Leitungswasser wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Das Wasser wurde in ein direkt mit dem Gaseinlass-System des Massenspektrometers verbundenes Halbmikro-Reagenzglas gegeben und durch zweimaliges Ausfrieren im Vakuum entgast. Hexafluoraceton wurde aus seinem Sesquihydrat (Merck-Schuchardt, >97 %) in Analogie zu bisherigen Verfahren^[16–19] durch Umsetzung und zusätzliches Trocknen mit Phosphorpentoxid, P_4O_{10} , freigesetzt.

Massenspektrometer: Alle Experimente wurden mit einem FT-ICR-Massenspektrometer Spectrospin CMS-47X von Bruker durchgeführt, dessen Aufbau und Bedienung an anderer Stelle ebenso beschrieben ist^[20, 21] wie die Druckmessung in der Reaktionszelle^[22] und die Isolierung und Untersuchung von Chrom-Kationen.^[4–6] Der Hintergrunddruck in der Reaktionszelle lag bei 2.0×10^{-9} mbar; die Reaktionsbedingungen waren: Adduktbildung [Gl. (1)] – Methan-thermalisierte Kationen $^{52}\text{Cr}^+$, $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ -Druck 1.0×10^{-7} mbar, maximale Reaktionszeit 256 s; Hydrolysereaktionen [Gl. (2)] – $\text{CrC}_3\text{F}_6\text{O}^+$ durch Zupulsen von $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ zu $^{52}\text{Cr}^+$ hergestellt und isoliert, effektiver Wasserdampfdruck 3.0×10^{-9} mbar, maximale Reaktionszeit 12 s; Wasseranlagerung [Gl. (3)] – $\text{CrC}_3\text{F}_6\text{O}^+$ wiederum durch Zupulsen hergestellt und isoliert, Wasserdampfdruck 5.0×10^{-8} mbar, maximale Reaktionszeit 384 s; Konnektivität in $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ – Ion durch Zupulsen von $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ zu Cr^+ und anschließende Umsetzung mit Hintergrundwasser hergestellt, isoliert und in Gegenwart von 7.0×10^{-8} mbar Argon einem CID-Experiment^[23] unterworfen.

Analyse der Messergebnisse: Reaktionssequenzen wurden aus den Intensitäts-Zeit-Verläufen der Ionen und zusätzlichen Doppelresonanz-Experimenten^[24] abgeleitet, und die Reaktionskinetik wurde mithilfe eines Computerprogramms analysiert, das Geschwindigkeitskonstanten und ihre Verhältnisse auf der Grundlage von Konzentrations-Zeit-Verläufen und Benutzer-definierten kinetischen Modellen bestimmt.^[25] Sofern nicht anders angegeben, verstehen sich die Geschwindigkeitskonstanten als effektive bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten der Einheit $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$, während die in Klammern angegebenen Reaktions-effizienzen die Verhältnisse der experimentell ermittelten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten zu den jeweiligen Stoßraten nach der Capture Theory^[26, 27] sind.^[28] Der absolute Fehler der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wird für die in Gleichung (3) angegebenen mit $\pm 30\%$ angenommen,^[22] während die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten untereinander als genauer ($\pm 10\%$) gelten können.^[22] Für die Geschwindigkeitskonstante der Monoadduktbildung [Gl. (1)] wird wegen der Abschätzung der Polarisierbarkeit von Hexafluoraceton eine Fehlergrenze von $\pm 40\%$ angenommen, ebenso für die der in Gleichung (2) dargestellten Reaktionen, da hier der effektive Wasserdampfdruck nur das Anderthalbfache des Hintergrunddrucks betrug.

Eingegangen am 6. März 2002 [Z18838]

- [1] Eine SciFinder-Recherche am 09. April 2002 mit den Stichworten *C–F bond activation gas phase* in der Kategorie *Explore by Research Topic* lieferte sieben Literaturstellen, von denen sich nur vier, Lit. [11–13, 29], überhaupt auf C-F-Bindungsaktivierung beziehen. Keine der Literaturstellen bezieht sich auf eine Hydrolyse.
- [2] S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6606–6612.
- [3] J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1988**, *7*, 194–199.
- [4] U. Mazurek, D. Schröder, H. Schwarz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1498–1512.
- [5] U. Mazurek, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5586–5590.
- [6] U. Mazurek, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, im Druck.
- [7] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 88.
- [8] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **2001**, S. 911.
- [9] Die Komplexierung von $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ mit einem weiteren Molekül Hexafluoraceton oder einem oder mehreren seiner Hydrate, die in Gleichung (4) summarisch dargestellt ist, kommt vermutlich dadurch zustande, dass beim Zupulsen von Hexafluoraceton in die wasserdampfgefüllte Reaktionszelle Hydrate gebildet werden, die sich an der Zellenwand niederschlagen und nur schlecht abzupumpen sind.
- [10] $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ wurde in Gegenwart von 7.0×10^{-8} mbar Argon einem CID-Experiment^[23] unterworfen. Fragment-Ionen waren überwiegend Cr^+ selbst sowie CrF^+ , CrF_2^+ und deren Hydrolyseprodukte.^[6]

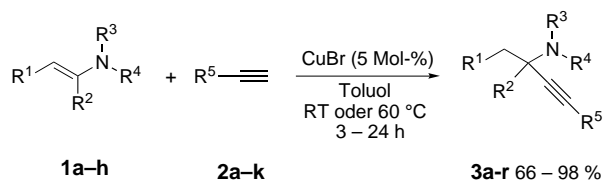
Chromfreie Kationen wurden ebenso wenig erhalten wie kationische Organochrom-Komplexe. Wir erklären diese Ergebnisse mit der im Text näher ausgeführten Chelatstruktur von $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$. Zerfällt kinetisch angeregtes $\text{CrC}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{H}^+$ nach Stoß mit Argon, kann es Cr^+ abspalten. Erfolgt der Stoß dagegen mit Hintergrundwasser, könnte auch mindestens eine der durch Chelatisierung geschwächten C-F-Bindungen gespalten werden, wobei neben einem organischen Neutralteilchen entweder hydrolyseempfindliches CrF^+ oder CrF_2^+ oder aber CrOH^+ oder Cr(OH)_2^+ und Fluorwasserstoff entstünden.

- [11] C. Heinemann, N. Goldberg, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klöpke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 225–229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 213–217.
- [12] H. H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9960–9965.
- [13] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 391–397.
- [14] D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *115*, 95–110.
- [15] A. J. Chalk, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7573–7578.
- [16] A. L. Henne, J. W. Shepard, E. J. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3577–3579.
- [17] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3565–3573.
- [18] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1273–1279.
- [19] A. T. Morse, P. B. Ayscough, L. C. Leitch, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 453–457.
- [20] K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243–257.
- [21] K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621–627.
- [22] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175–191.
- [23] R. B. Cody, S. C. Burnier, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 96–101.
- [24] M. B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 413–416.
- [25] U. Mazurek, H. Schwarz, *ICR Kinetics*, Version 3.0.1, TU Berlin, Berlin, **1998**, erhältlich auf Anfrage.
- [26] T. Su, W. J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5183–5185.
- [27] T. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5355.
- [28] Als Parameter wurden verwendet: für Wasser: Dipolmoment 1.854 D ,^[30] Polarisierbarkeit $1.45 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$,^[30] relative Druckmessröhrenempfindlichkeit (relative ion gauge sensitivity) 0.97 ,^[31] für Hexafluoraceton: Dipolmoment 0.395 D ,^[32] Polarisierbarkeit $7.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (Abschätzung anhand der Werte für Aceton und die fluorierten Methane $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$,^[30]), relative Druckmessröhrenempfindlichkeit 2.59 .^[31]
- [29] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 164–170.
- [30] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, **1998**.
- [31] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149–153.
- [32] J. U. Grabow, N. Heineking, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A* **1991**, *46*, 229–232.
- [33] **Anmerkung bei der Korrektur** (3. Juni 2002): Seit dem Einreichen des Manuskripts sind mehrere Arbeiten zur C-F-Bindungsaktivierung erschienen; Beispiele: K. Uneyama, H. Amii, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 127–131; K. Guennou de Cadenet, R. Rumin, F. Y. Pétillon, D. S. Yufit, K. W. Muir, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 639–657; D. Zhang, C. Liu, S. Bi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4153–4157.

Enantioselektive Synthese von Propargylaminen durch Kupfer-katalysierte Addition von Alkinen an Enamine**

Christopher Koradin, Kurt Polborn und Paul Knochel*

Propargylamine sind eine wichtige Substanzklasse sowohl aufgrund ihrer Bedeutung als Synthese-Intermediate für die Herstellung polyfunktioneller Aminoderivate als auch wegen ihrer biologischen Aktivität.^[1] Ihre Herstellung in enantio-merenangereicherter Form ist daher von großem Interesse. Obwohl mehrere diastereo- und enantioselektive Synthesen entwickelt wurden,^[2] ist bis heute keine Metall-katalysierte enantioselektive Synthese von Propargylaminen bekannt.^[3] Im Folgenden berichten wir über eine neue Kupfer(i)-katalysierte enantioselektive Addition von Alkinen^[4] an Enamine. Wir haben zunächst die durch Metallsalze katalysierte racemische Synthese von Propargylaminen untersucht. Mehrere Metallsalze wie $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, Cu^{I} - und Cu^{II} -Salze^[5] wurden als Katalysatoren getestet. Mit Kupfer(i)- und Kupfer(ii)bromid verlief die Reaktion am schnellsten. Als Testsubstanzen wurden Enamine^[6] mit leicht abspaltbaren Schutzgruppen wie der Allyl- oder Benzylgruppe ausgewählt. Verschiedene Enamine (**1a–h**; 1.2–1.5 Äquiv.) reagieren in Gegenwart von Kupfer(ii)bromid (5 Mol-%) bereitwillig mit terminalen Alkinen **2a–k** (1 Äquiv.) zu Propargylaminen vom Typ **3** (Schema 1 und Tabelle 1) unter milden Reaktionsbedingungen.



Schema 1. Synthese von Propargylaminen durch die Addition von Alkinen an Enamine.

Eine Reihe funktionalisierter Alkine, die eine Methoxygruppe, eine Doppelbindung, eine Nitrilgruppe, ein Chlorid, eine Silyloxygruppe, ein Acetal oder eine Silylgruppe enthalten, konnten erfolgreich eingesetzt werden (Nr. 1–8 in Tabelle 1). Im Fall von 5-Hexinnitril **2d** benötigte die Reaktion 5 h bei 60°C bis zum vollständigen Umsatz. Disubstituierte Enamine sind in der Regel reaktiver als trisubstituierte Enamine (vergleiche Nr. 10 und 15 oder Nr. 12 und 17 in

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl. Chem. C. Koradin, Dr. K. Polborn
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7680
E-mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz Programm) und der BASF AG (Ludwigshafen) (Doktorandenstipendium für C.K.) gefördert. Wir danken der Chemetall GmbH (Frankfurt) und der BASF AG (Ludwigshafen) für Chemikalienspenden.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder beim Autor anzufordern.