

mit H₂ geflutet (0.1 MPa). Nach Zugabe von 18.4 mmol Pent-1-en konnte mit dem gleichen geschmolzenen Salz das nächste Experiment durchgeführt werden.

Asymmetrische Hydrierung: α -Acetamidozimtsäure wurde in 5 mL *i*PrOH gelöst; die Reaktionen wurden sodann wie zuvor beschrieben durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die obere organische Phase bis zur Trockene eingeeengt und das Produkt wie in der Literatur beschrieben [9] aufgearbeitet.

Hydroformylierung: Ein mit Glas ausgekleideter 100-mL-Edelstahlautoklav wurde mit 0.075 mmol [Rh(CO)₂(acac)] und einer Lösung von 3–10 Äquivalenten des Phosphorliganden in 4 mL der ionischen Flüssigkeit beschickt und mit CO/H₂ (1/1) gereinigt. 68 mmol Pent-1-en und 2 mL Heptan (interner Standard) wurden zugegeben, die Temperatur auf 80 °C erhöht, der Druck (CO/H₂) auf 2 MPa eingestellt und die Lösung sodann gerührt. Die Produktverteilung wurde gaschromatographisch bestimmt.

Eingegangen am 18. August 1995 [Z 8325]

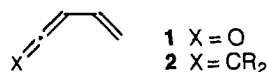
Stichworte: Hydrierungen · Hydroformylierungen · Ionische Flüssigkeiten · Zweiphasenkatalyse

- [1] G. W. Parshall, S. D. Ittel in *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1992.
- [2] a) G. E. Kuntz, *CHEMTECH* 1987, 570; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1524–1544 zit. Lit.; c) E. Wiebus, B. Cornils, *Chem. Ing. Tech.* 1994, 66, 916; d) E. Renaud, R. B. Russell, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* 1991, 419, 403; e) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, H. Bahrman, W. Konkol, *J. Mol. Catal.* 1992, 73, 191; f) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* 1994, 13, 3761; g) R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *ibid.* 1983, 2, 1138; h) B. Cornils, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1575–1577.
- [3] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* 1994, 266, 72.
- [4] a) Y. Chauvin, H. Olivier, *CHEMTECH* 1995, Nr. 26; b) Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 1149.
- [5] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 229.
- [6] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2134.
- [7] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4450.
- [8] B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrman, *J. Prakt. Chem.* 1993, 335, 75.
- [9] R. Glaser, S. Geresh, J. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.* 1976, 112, 355.

Eine Studie zur Koordination von Vinylallenen und zu einer Folgereaktion – der neuen Rhodium-katalysierten carbonylierenden [4 + 1]-Cycloaddition

Masahiro Murakami*, Kenichiro Itami und Yoshihiko Ito*

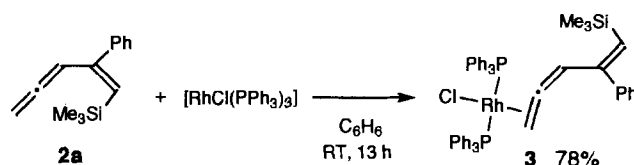
Die Koordination von ungesättigten organischen Molekülen an Übergangsmetalle wird bis heute sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht; η^4 -Komplexe von 1,3-Dienen sind eine wichtige Klasse^[1]. Auch konjugierte Diene, die eine zusätzliche kummulierte Doppelbindung wie Vinylketene **1** (X = O) aufweisen, bilden η^4 -Komplexe mit interessanter Struktur und Reaktivität^[2]. Obwohl Vinylallene **2** (X = CR₂) ebenso zu dieser Klasse kummulierter Dienverbindungen gehören, ist über ihre η^4 -Komplexe wenig bekannt. Die Beispiele sind auf Carbonyl-eisen-Komplexe beschränkt, die direkt aus einem Vinylallen^[3] oder einem Phenylallen^[4] sowie indirekt über η^4 -Vinylketen-Komplexe^[5] her-



[*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, K. Itami
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-5668

gestellt wurden. Im Verlauf unserer eigenen Arbeiten^[6] beschäftigten wir uns mit den Gründen, warum man so wenig über η^4 -Vinylallen-Komplexe weiß. Wir berichten hier über die Synthese von Vinylallennrhodium(I)-Komplexen mit zwei unterschiedlichen Koordinationsweisen – der η^2 -Koordination und der η^4 -Koordination – sowie über eine Folgereaktion: die Rhodium-katalysierte carbonylierende [4 + 1]-Cycloaddition von Vinylallen. Die Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften der (Vinylallen)rhodium-Komplexe hat somit einen Zugang zu einer neuen katalytischen Carbonylierung eröffnet.

Zunächst wurde das am endständigen Allenkohlenstoffatom unsubstituierte **2a** mit [RhCl(PPh₃)₃] in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei **2a** analog zu den einfachen Allenen einen PPh₃-Liganden ersetzte unter Bildung von **3** in 78% isolierter Ausbeute (Schema 1). Die durch eine Röntgenstruktur-



Schema 1. Synthese des η^2 -(Vinylallen)rhodium-Komplexes **3**. RT = Raumtemperatur.

analyse charakterisierte Molekülstruktur weist die η^2 -Koordination an der terminalen Allen- π -Bindung nach (Abb. 1). Das Rhodiumzentrum ist quadratisch-planar umgeben, und die weniger gehinderte Seite der Allenylgruppe befindet sich *trans* zum Chloratom, wobei die η^2 -Bindungsachse senkrecht zur RhP₂Cl-Ebene steht. Als Konsequenz der η^2 -Koordination weicht die Allenylgruppe von der idealen linearen Anordnung ab (C8-C9-C10 149.6(9)°). Wie bereits berichtet^[7,9], ist die Bindung des Rhodiumatoms zum zentralen Allenkohlenstoffatom C9 (2.015(9) Å) kürzer als die Bindungslänge zum endständigen Allenkohlenstoffatom C10 (2.115(10) Å), was wahrscheinlich den höheren s-Charakter der Orbitalhybridisierung an C9 widerspiegelt.

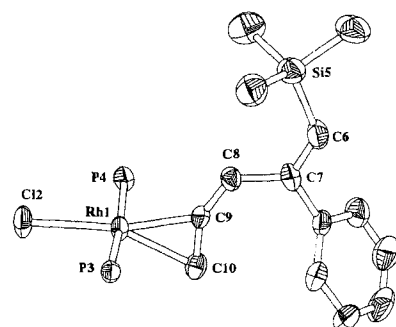
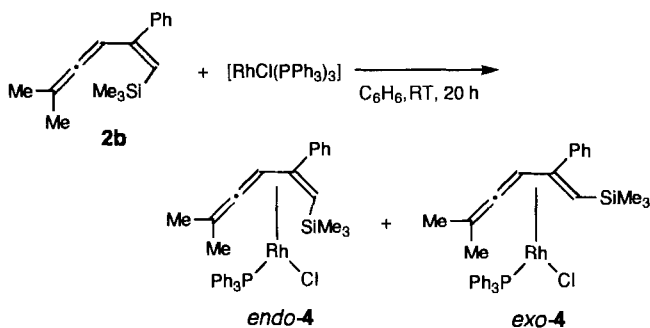


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall. Die Phenylgruppen am Phosphoratom und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet (40% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide) [8].

Anschließend ließ man das am endständigen Allenkohlenstoffatom zweifach Methyl-substituierte **2b** mit [RhCl(PPh₃)₃] reagieren. In deutlichem Unterschied zu **2a** wurden zwei PPh₃-Liganden ersetzt, was zum (η^4 -Vinylallen)rhodium(I)-Komplex **4** als Mischung der *endo*- und *exo*-Isomere führte, die in 44 bzw. 19% isolierter Ausbeute erhalten wurden (Schema 2). Die Struktur von *endo*-**4** wurde röntgenographisch bestimmt



Schema 2. Synthese der η^4 -(Vinylallen)rhodium-Komplexe *endo-4* und *exo-4*.

(Abb. 2 links)^[8]. Das Rhodium(I)-Atom ist quadratisch-planar umgeben, wobei die beiden *cis*-Positionen durch die innere Allen- π -Bindung und die vinylische π -Bindung besetzt werden. Das Chloratom steht *trans* zur inneren Allen- π -Bindung. Das η^4 -Koordinationsgerüst der Kohlenstoffatome bildet in *cisoider* Anordnung eine Ebene. Das sich in der *endo*-Position befindliche Siliciumatom weist aus dieser Ebene – weg vom Metall – mit einem Torsionswinkel Si4-C5-C6-C7 von 52.7° heraus. Die Rh1-C8-Bindung ist kürzer als die Bindungen zu den übrigen koordinierenden Kohlenstoffatomen, wahrscheinlich durch Unterschiede in der Hybridisierung bedingt.

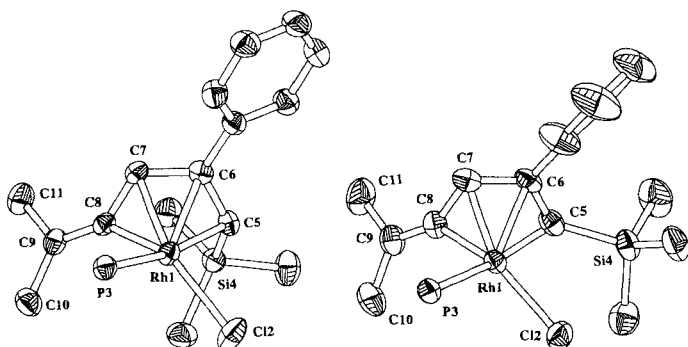
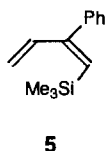


Abb. 2. Die Molekülstrukturen von *endo-4* (links) und *exo-4* (rechts). Die Phenylgruppen an den Phosphoratomen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet (40% Wahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide).

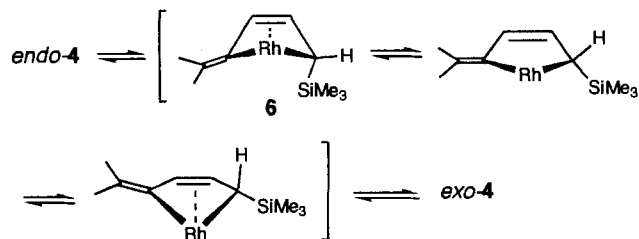
Die Röntgenstrukturanalyse von *exo-4* bestätigte die *exo*-Orientierung der Trimethylsilylgruppe (Abb. 2 rechts)^[8]. Hier ist die C5-Si4-Bindung interessanterweise fast coplanar zum η^4 -Koordinationsgerüst angeordnet und zudem leicht zum Metall hingebogen (Torsionswinkel Si4-C5-C6-C7 170.3°).

Es ist aufschlußreich, die Reaktivität des Butadiens **5** mit gleichem Substitutionsmuster wie **2a, b**, aber fehlender kummulierter Doppelbindung zu untersuchen. Gibt man zu **5** eine stöchiometrische Menge $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ unter Bedingungen, die denen der Synthese von **4** ähnlich sind, so wurde kein Ligandenaustausch im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet. Dies hebt die Fähigkeit der Vinylallene zum Ligandenaustausch hervor. Die bevorzugte η^4 -Koordination von **2b** kann der räumlichen Wechselwirkung zwischen den Substituenten der Allenylgruppe und den Phosphanliganden zugeschrieben werden, die die sterisch anspruchsvollere η^2 -Koordination der endständigen Allen- π -Bindung unterdrückt. Obwohl dieser sterische Einfluß auf die Koordination von Vinylallen bei $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ durch die sterisch anspruchsvollen



Phosphanliganden besonders groß ist, darf ein allgemeiner Modus operandi für Ligandenaustauschprozesse durch Vinylallene angenommen werden.

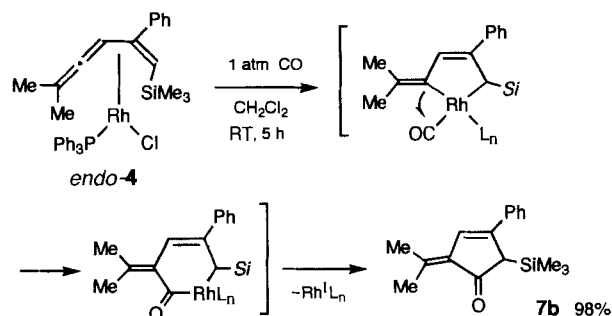
Bemerkenswert ist auch die allmähliche Isomerisierung des isolierten *endo-4* in C_6D_6 bei 70 °C ($t_{1/2} = 22.5 \text{ h}$) zu *exo-4*. Im Gegensatz dazu fand keine Isomerisierung von *exo-4* statt. Ein plausibler Mechanismus der *endo-exo*-Isomerisierung basiert auf dem Rhoda-3-cyclopenten-Intermediat **6** (Schema 3)^[10].



Schema 3. Die thermische Isomerisierung von *endo-4* zu *exo-4* durch Umklappen des Rhodiumzentrums im cyclischen Intermediat **6**.

Die Dekomplexierung der Doppelbindung in **6** und das folgende Umklappen des Rhodiumzentrums führt bei erneuter η^4 -Komplexierung zur *exo*-Orientierung. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Reaktion von **2b** mit $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ durch einfachen Ligandenaustausch anfänglich *endo-4* mit Retention der Silylgruppenorientierung gebildet wird. Durch ein folgendes Umklappen des Rhodiumzentrums entsteht eine Mischung der beiden Formen.

Die beobachtete Strukturumwandlung von *endo-4* läßt einen hohen Anteil an Rhodacyclo-3-penten vermuten. Als eine wichtige Konsequenz dieses Resultats darf der Einbau von Kohlenmonoxid in das konjugierte Diensystem als Folge einer Wanderung und Insertion des Kohlenmonoxids in die C-Rh- σ -Bindung von Rhodacyclo-3-penten angenommen werden. Dies führt zu einer [4 + 1]-Anordnung. Darüber hinaus ist eine durch direkten Ligandenaustausch zustandegekommene η^4 -Koordination eines Vinylallens an Rhodium besonders interessant, weil sie einen Zugang zu einem Katalysezyklus eröffnet. Wir untersuchten daher als nächstes die Reaktion des Rhodium(I)-Komplexes *endo-4* mit Kohlenmonoxid (Schema 4). Eine Lösung von



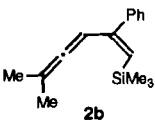
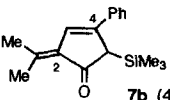
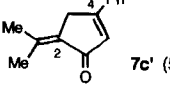
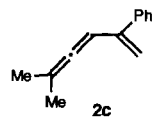
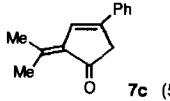

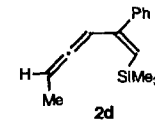
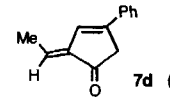

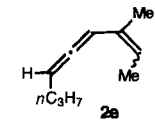
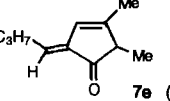

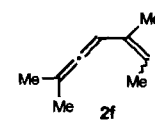
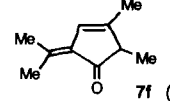

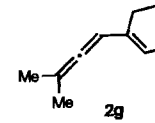
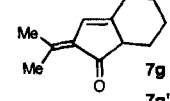
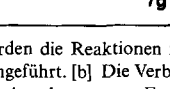
Schema 4. Die [4 + 1]-Cycloaddition des η^4 -(Vinylallen)rhodium-Komplexes *endo-4* mit CO.

endo-4 in CH_2Cl_2 wurde unter CO-Normaldruck bei Raumtemperatur gerührt. Die [4 + 1]-Cycloaddition fand glatt unter Bildung von 2-(Alkyliden)-cyclopentenon **7b** in 98% isolierter Ausbeute statt. Ein naheliegender Mechanismus wird in Schema 4 gezeigt. Durch Eintreten des Kohlenmonoxids in die Koordinationssphäre des Metalls entsteht (Vinylallen)(carbonyl)rhodium, das in Lösung zum Teil in einer Rhodacyclo-3-penten-

Form vorliegt. Die Wanderung und Insertion der Carbonylgruppe in die Rh-C_{sp}²(oder Rh-C_{sp}³)-σ-Bindung des Rhodacyclo-3-pentens und die darauf folgende reduktive Eliminierung eines Rh^I-Komplexfragments liefert **7b**. Da der η²-Komplex **3** hingegen unter analogen Bedingungen keine Cycloaddition zu **7a** einging, spricht dies dafür, daß die η⁴-Koordinat ion eine Voraussetzung der carbonylierenden [4 + 1]-Cycloaddition ist.

Anschließend richteten sich unsere Bemühungen auf den Aufbau eines katalytischen Systems. Das freie Vinylallen wurde mit katalytischen Mengen verschiedener Rhodium(I)-Komplexe unter einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre (1 atm) behandelt. [RhCl(PPh₃)₃] zeigte zwar nur geringe Aktivität, kationische Komplexe wie [Rh(cod)(MeCN)₂]PF₆ und [Rh(cod)(dppb)]BF₄ (cod = Cyclooctadien, dppb = Bis(diphenylphosphino)butan) katalysierten jedoch die carbonylierende [4 + 1]-Cycloaddition

Tabelle 1. Die Rhodium(I)-katalysierte [4 + 1]-Cycloaddition von Vinylallenen mit CO [a]. dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan, dppb = Bis(diphenylphosphino)butan, dppp = Bis(diphenylphosphino)pentan, cod = Cyclooctadien.

2	Katalysator/ Bedingungen	7, 7' [b] (Ausb. [%]) [c]	Gesamtausb. [%] [c]
	[Rh(cod)- (MeCN) ₂]PF ₆ CH ₂ Cl ₂ Rückfluß 21 h	 7b (45)  7c' (54)	99
	[Rh(cod) ₂]PF ₆ / dppe Toluol [d] 80 °C 20 h	 7c (56)  7c' (26)	82
	[Rh(cod) ₂]PF ₆ / dppe Toluol 80 °C 2 h	 7d (50)  7d' (47)	97
	[Rh(cod)- dppb]BF ₄ Toluol 80 °C 6 d	 7e (17)  7e' (61)	78
	[Rh(cod) ₂]PF ₆ / dppe Toluol 80 °C 24 h	 7f (44)  7f' (47)	91
	[Rh(cod) ₂]PF ₆ / dppp Toluol 80 °C 60 h	 7g (42)  7g' (53)	95

[a] Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen mit 2–10 Mol-% des Rh^I-Komplexes unter CO (1 atm) durchgeführt. [b] Die Verbindungsnummern mit Strich kennzeichnen die 2-(Alkyliden)-4-cyclopentenon-Form. [c] Isolierte Ausbeute. [d] Die Reaktion wurde in einem Autoklaven unter einem CO-Druck von 15 atm durchgeführt.

von Vinylallenen effektiv (Tabelle 1). Das entsprechende 2-Alkyliden-3-cyclopentenon **7** wurde zusammen mit 2-Alkyliden-4-cyclopentenon **7'** in guter Ausbeute erhalten. Das Verhältnis von **7/7'** nahm während des Reaktionsverlaufes zu, so daß **7'** wohl durch Verlagerung der C³-C⁴-Doppelbindung des primären Produkts durch Doppelbindungsisomerisierung und/oder Proto-Desilylierung entsteht. Die Trimethylsilylgruppen der aus **2b** und **2d** hervorgegangenen primären Produkte sind α sowohl zur Carbonylgruppe als auch zur C-C-Doppelbindung positioniert, was sie gegen Hydrolyse extrem empfindlich macht. Wahrscheinlich wurden die Trimethylsilylgruppen durch Reaktion mit Wasser aus der Reaktionsmischung unter Bildung von Trimethylsilanol abgespalten.

Der Katalysezyklus ist als eine der in Schema 4 gezeigten Reaktion analog vorstellbar, wobei der Zyklus durch erneute Komplexierung eines Vinylallen-Moleküls durch Rhodium(I) wieder aufgenommen wird. Vinylallene (**2d** und **2e**), denen das symmetrische Substitutionsmuster der Allenylgruppe fehlt, ergaben nur ein Stereoisomer bezüglich der exocyclischen Doppelbindung. Diese Stereoselektivität kann auf die seitendifferenzierende η⁴-Koordinat ion an der weniger gehinderten Seite des Vinylallens und nachfolgendem disrotatorischem Ringschluß zum Rhodacyclo-3-penten-Intermediat zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den in Tabelle 1 aufgeführten Vinylallenen mit Substituenten an den Allenyl-Termini, entzog sich das Vinylallen **2a** der katalytischen Cycloaddition. Dieses Ergebnis kann durch die sterische Präferenz der η⁴- gegenüber der η²-Koordinat ion erklärt werden.

Obwohl die [4 + 1]-Cycloaddition eine effektive Reaktion zur Herstellung von fünfgliedrigen Carbocyclen^[11] ist, gibt es keine Berichte von Übergangsmetall-katalysierten Carbonylierungsreaktionen von 1,3-Dienen ohne kummulierte Doppelbindungen^[12]. In zwei bisher berichteten Beispielen wurden Bisallene^[13] und 4-En-2-ynyl-carbonate^[14] verwendet. Tatsächlich schlugen ähnliche Rh^I-katalysierte Carbonylierungsreaktionen mit 1,3-Dienen wie 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,3-Diphenyl-1,3-butadien und 1,4-Diphenyl-1,3-butadien fehl. Die hohe Reaktivität von Vinylallenen kann der großen Befähigung zum Ligandenaustausch sowie dem starken Einfluß des aus der η⁴-Koordinat ion resultierenden Metallacyclo-3-pentens zugeschrieben werden. Die weitere Nutzbarkeit des Reaktionspotentials von Vinylallenen gegenüber Übergangsmetallkatalysatoren unter Berücksichtigung der η⁴-Koordinat ion wird zur Zeit untersucht.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von (*E*)-4-Phenyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,4-pentatrien **2a** (25 mg, 0.12 mmol) in 3 mL Benzol wurde [RhCl(PPh₃)₃] (129 mg, 0.139 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Die Mischung wurde 13 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂:Hexan = 3:1) gereinigt. Man erhielt **3** (80 mg, 78%) als gelbes Pulver.

4: Zu einer Lösung von (*E*)-5-Methyl-2-phenyl-1-(trimethylsilyl)-1,3,4-hexatrien **2b** (40 mg, 0.165 mmol) in 4 mL Benzol wurde [RhCl(PPh₃)₃] (153 mg, 0.165 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Die Mischung wurde 20 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂:Hexan = 3:1) gereinigt. Man erhielt *endo*-**4** (47 mg, 44%, orangefarbenes Pulver) und *exo*-**4** (20 mg, 19%, gelbes Pulver).

7c, 7c': Eine Mischung von [Rh(cod)₂]PF₆ (10.9 mg, 23.5 μmol), dppe (11.2 mg, 28.1 μmol) und **2c** (200 mg, 1.17 mmol) wurde unter 15 atm CO-Druck in einem Autoklaven 20 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether:Hexan = 1:10) gereinigt. Man erhielt **7c** (130 mg, 56%) und **7c'** (60 mg, 26%) als farblose Festkörper.

Eingegangen am 3. Juli,
veränderte Fassung am 26. September 1995 [Z 8164/8165]

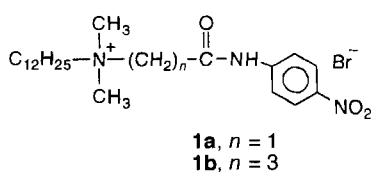
Stichworte: Carbonylierungen · Cycloadditionen · Koordinat ion · Rhodiumverbindungen · Vinylallene

- [1] a) D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. W. Wilkinson, F. G. A. Stone, K. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 19; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Nalley, CA, USA, 1989, Kap. 17.
- [2] A. C. Reduto dos Reis, L. S. Hegedus, *Organometallics* 1995, 14, 1586, zit. Lit.
- [3] P. Areces, S. Jeganathan, W. H. Okamura, *Anal. Quim.* 1993, 89, 101.
- [4] L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, R. Trewo, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 551.
- [5] S. P. Saberi, S. E. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1992, 259.
- [6] a) M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, Y. Ito, *Organometallics* 1993, 12, 4223; b) M. Murakami, H. Amii, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1476.
- [7] a) S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 1976, 14, 245; b) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kukudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 317.
- [8] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] a) H. Werner, P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, *Chem. Ber.* 1992, 125, 2641; b) H. Werner, D. Schneider, M. Schulz, *J. Organomet. Chem.* 1993, 451, 175.
- [10] a) J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4858; b) B. Eaton, J. A. King, Jr., K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 1986, 108, 1359.
- [11] a) L. S. Liebeskind, R. Chidambaram, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5025; b) D. P. Curran, H. Liu, *ibid.* 1991, 113, 2127.
- [12] Zur Übergangsmetall-katalysierten [4+1]-Cycloaddition von heterokonjugierten Systemen wie Allenylketonen und Allenyliminen unter Bildung von fünfgliedrigen Heterocyclen siehe: a) M. S. Sigman, C. E. Kerr, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7545; b) M. S. Sigman, B. E. Eaton, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7488.
- [13] B. E. Eaton, B. Rollman, J. A. Kaduk, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6245.
- [14] a) J. Tsuji, T. Mandai, *J. Organomet. Chem.* 1993, 451, 15; b) T. Mandai, J. Tsuji, Y. Tsujiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5865.

„Schnelle Spaltung von Amidbindungen“ oder reproduzierbare, konzentrations- und zeitabhängige Aggregation anionischer und kationischer Tenside?*

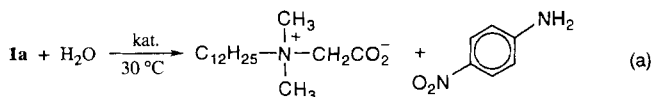
Wilmer K. Fife* und Shangao Liu

In einer im vorigen Jahr in dieser Zeitschrift erschienenen Veröffentlichung^[1] beschrieben Menger und Fei die beispiellos schnelle Hydrolyse ($t_{1/2} \approx 3$ min, pH 8, 25 °C) des aktivierten



Amids **1a** in Aggregaten, die 1.0 Äquivalente Hexadecanoat-Ionen enthielten. Im Rahmen unserer Untersuchungen synthetischer, enzymartiger

Acyltransferkatalysatoren haben wir dieses Experiment wiederholt und kommen zu dem Schluß, daß es sich bei dem zuvor als Amidhydrolyse [Gl. (a)] bezeichneten Prozeß um eine zeit- und



[*] Prof. W. K. Fife, Dr. S. Liu
Department of Chemistry, Indiana University-Purdue University
Indianapolis
402 N. Blackford Street
Indianapolis, IN 46202 (USA)
Telefax: Int. + 317/274-4701
E-mail: Fife@chem.iupui.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert. Wir danken Prof. F. M. Menger für Diskussionen und die Ermutigung, diese Experimente weiter zu verfolgen. Prof. E. W. Kaler und Prof. D. Jaeger danken wir für hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

konzentrationsabhängige Aggregation des Amidsubstrats **1**, eines kationischen Tensids, mit dem Hexadecanoat, einem anionischen Tensid, handelt. Es ist bekannt^[2-4], daß Anionen-Kationen-Tensidpaare schon bei Konzentrationen deutlich unterhalb der CMC-Werte (CMC = kritische Micellbildungskonzentration) der einzelnen Tenside molekulare Aggregate, beispielsweise Doppelschichtmembranen oder Vesikel, bilden.

Die tensidunterstützte Hydrolyse lipophiler Substrate, insbesondere von *p*-Nitrophenylestern, hat viel Beachtung gefunden^[1, 5, 6]. Es ist jedoch allgemein bekannt, daß sich die Reaktivität von Carboxamiden von der Reaktivität der damit verwandten *p*-Nitrophenylester deutlich unterscheidet^[11, 7], so daß die Entdeckung einer schnellen Amidhydrolyse unter milden Bedingungen Aufmerksamkeit erregen mußte.

Wie Abbildung 1 und Tabelle 1 zeigen, führte die Wiederholung des Menger-Fei-Experiments in unserem Laboratorium mit **1a** (2×10^{-5} M) und Hexadecanoat (1×10^{-5} und 2×10^{-5} M) zu ähnlichen Ergebnissen. Beispielsweise wurde in beiden Laboratorien bei 1×10^{-5} M Hexadecanoat für k_{obs} der Wert 0.12 min^{-1} erhalten, und in beiden wurde eine ungefähre Verdopplung der Werte für k_{obs} und ΔA_{390} (Differenz zwischen den Absorptionswerten des Reaktionsgemisches bei 390 nm für $t = 0$ und ∞) beobachtet, wenn die Hexadecanoat-Konzentration auf 2×10^{-5} M erhöht wurde. Wir stellten jedoch fest, daß

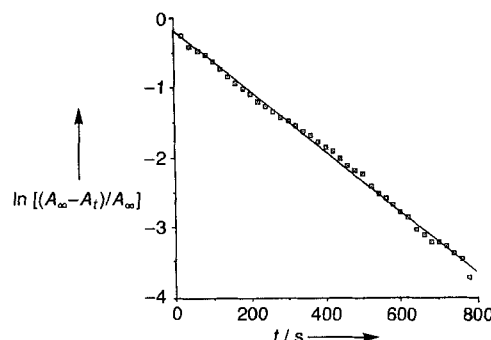


Abb. 1. $\ln[(A_{\infty} - A_t)/A_{\infty}]$ ($\lambda = 390 \text{ nm}$) als Funktion der Zeit t für ein äquimolares Gemisch aus **1a** und Hexadecanoat (2×10^{-5} M) bei pH 8 und 30 °C in Wasser. Ausgleichsgerade: $y = -0.18898 - 4.3126 \times 10^{-3} x$; $R^2 = 0.997$.

Tabelle 1. Kinetische Daten aus der graphischen Darstellung von A_{390} als Funktion der Zeit für Amide **1** in Wasser bei 30.0 °C [a].

kationisches „Substrat“	anionischer „Katalysator“	[„Katalysator“] [mol L ⁻¹]	k_{obs} [min ⁻¹]	ΔA_{390} [b]
1a	–	–	– (1.3×10^{-6}) [c]	–
1a	Hexadecanoat	1×10^{-5}	0.12 (0.12) [c]	0.061
1a	Hexadecanoat	2×10^{-5}	0.26 (0.22) [c]	0.135
1a	Hexadecanoat	4×10^{-5}	0.24	0.100
1a [d]	Hexadecanoat	3×10^{-5}	0.28	0.160
1a [e]	Hexadecanoat	4×10^{-5}	0.27	0.220
1a	Tetradecanoat	2×10^{-5}	0.08	0.026
1a	Dodecylsulfat	1×10^{-5}	0.17	0.025
1a	Dodecylsulfat	2×10^{-5}	0.30	0.105
1a	Hexadecansulfonat	1×10^{-5}	0.51	0.036
1a	Hexadecansulfonat	2×10^{-5}	1.09	0.089
1b	Hexadecanoat	2×10^{-5}	0.14	0.124
1b	Dodecylsulfat	2×10^{-5}	0.3	0.17
1b	Hexadecansulfonat	2×10^{-5}	0.47	0.109
2	Hexadecanoat	2×10^{-5}	–	<0.01
2	Dodecylsulfat	2×10^{-5}	–	<0.01

[a] Das Reaktionsmedium war 2×10^{-5} M an Amid als kationischem Tensid und auf pH 8 gepuffert (0.05 M an $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$). [b] $\Delta A_{390} = A_{390}(t_{\infty}) - A_{390}(t_0)$. [c] Wert aus Lit. [1]; die „Reaktions“-Temperatur betrug 25.0 °C. [d] Konzentration: 3×10^{-5} M. [e] Konzentration: 4×10^{-5} M.