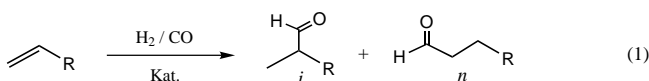


- [2] Y. F. Hallock, K. P. Manfredi, J. W. Blunt, J. H. Cardellina II, M. Schäffer, K. P. Gulden, G. Bringmann, A. Y. Lee, J. Clardy, G. François, M. R. Boyd, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6349–6355.
- [3] a) G. Bringmann, R. Götz, P. A. Keller, R. Walter, P. Henschel, M. Schäffer, M. Stäblein, T. R. Kelly, M. R. Boyd, *Heterocycles* **1994**, 39, 503–508; b) P. D. Hobbs, V. Upender, J. Liu, D. J. Pollart, D. W. Thomas, M. Dawson, *Chem. Commun.* **1996**, 923–924; P. D. Hobbs, V. Upender, M. I. Dawson, *Synlett* **1997**, 965–967; c) T. R. Hoye, M. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3099–3100; T. R. Hoye, M. Chen, L. Mi, O. P. Priest, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8747–8750; d) T. R. Hoye, L. Mi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8586–8588.
- [4] a) G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, *Synthesis* **1999**, 525–558; G. Bringmann, M. Ochse, *Synlett* **1998**, 1294–1296; G. Bringmann, R. Götz, P. A. Keller, R. Walter, M. R. Boyd, F. Lang, A. Garcia, J. J. Walsh, I. Tellitu, V. Bhaskar, T. R. Kelly, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1090–1097; G. Bringmann, D. Vitt, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7674–7681; b) T. Watanabe, M. Uemura, *Chem. Commun.* **1998**, 871–872; c) A. V. Rama Rao, M. K. Gurjar, V. Ramana, A. K. Chheda, *Heterocycles* **1996**, 43, 1–6. Repräsentative Beispiele für atropselektive Biaryl-kupplungen: T. Hayashi, S. Niizuma, T. Kamikawa, N. Suzuki, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9101–9102; A. P. Degnan, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2762–2769.
- [5] Für eine verwandte Route zu den benötigten 1,3-dimethylierten Tetrahydroisochinolininen siehe: G. Bringmann, R. Weirich, H. Reusch, J. R. Jansen, L. Kinzinger, T. Ortmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 877–888.
- [6] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28; D. Hughes, *Org. React. (N.Y.)* **1992**, 42, 335–395.
- [7] Bei 85 °C durchgeführte Reaktionen erbrachten gute Ergebnisse, eine Erwärmung auf > 90 °C führte jedoch zu niedrigen Ausbeuten. Siehe auch Zitat in Lit. [5].
- [8] Solubilisiertes LAH führte zu niedrigeren Selektivitäten bezüglich des *trans*-Isomers.
- [9] T. R. Hoye, M. Chen, L. Mi, O. P. Priest, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8747–8750.
- [10] E. B. Merkushev, N. D. Simakhina, G. M. Koveshinkova, *Synthesis* **1980**, 486–487.
- [11] T. R. Hoye, M. Chen, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7940–7942.
- [12] C. Coudret, V. Manzenc, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5293–5296; F. Liu, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8591–8594.
- [13] K. Bourneau, A. C. Gaumont, J. M. Dennis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 205–213.
- [14] a) B. Breit, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 1841–1851; B. Breit, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 535–538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 525–527; b) B. M. Trost, C. Marschner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 263–274; B. M. Trost, D. L. van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9327–9343; Beispiele für verwandte steuernde Effekte durch ein internen Phosphanrest: C. N. Farthing, P. Kocovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6661–6672; M. T. Didiuk, J. P. Morken, A. H. Hoveyda, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 1117–1130, zit. Lit.
- [15] Nach den Arbeiten von Bringmann^[14] wird angenommen, daß strukturelle Änderungen an derartigen Tetrahydroisochinolininen die beobachteten CD-Spektren ändern können, was zu falschen Zuordnungen führt. Im Falle des Derivats **16** haben Änderungen an der C-3-Methylgruppe offensichtlich keinen Einfluß, geschweige denn, daß sie die signifikanten Verzerrungen übertreffen, die jeweils durch die axial-chiralen, nichtracemischen Biarylkerne verursacht werden.

Durch Rhodium(II)-Olefinkomplexe katalysierte Isomerisierung von Aldehyden**

Christian P. Lenges und Maurice Brookhart*

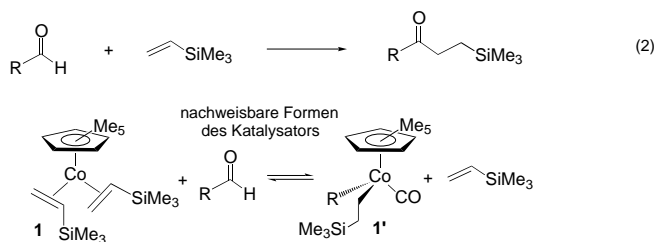
Die Hydroformylierung von Olefinen ist einer der ersten und am eingehendsten untersuchten Prozesse, die durch Übergangsmetalle katalysiert werden [Gl. (1)].^[1–8] Die oxidative Addition von H₂ an ein Übergangsmetallzentrum ist



kombiniert mit reversiblen Insertionen eines Olefins und CO unter Bildung eines Acylhydridkomplexes. Als letzter Schritt dieses katalytischen Prozesses wird allgemein die irreversible reduktive Eliminierung des Acylhydrids unter Bildung der Aldehydprodukte angesehen.^[9–11] Bei den meisten Anwendungen möchte man das lineare Produkt erhalten, obwohl die verzweigten Produkte zunehmend an Bedeutung gewinnen, was sich anhand der jüngsten Versuche zur asymmetrischen Hydroformylierung von Olefinen zeigt.^[7b, c] Ein aktuelles Bestreben auf diesem Forschungsgebiet gilt der Änderung des Verhältnisses von linearen und verzweigten Isomeren durch Variation der Struktur des Liganden und des Katalysators.

Kürzlich berichteten wir, daß Komplexe vom Typ [C₅Me₅Co-(Olefin)₂] dazu verwendet werden können, intermolekulare Hydroacylierungen von sperrigen Olefinen wie Vinyltrimethylsilan durchzuführen. Die nachweisbare Form des Katalysators, die vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorliegt („resting state“), wurde als Gemisch des Co^I-Bisolefinkomplexes und des Co^{III}-Dialkylcarbonylkomplexes bestimmt, deren Mengenverhältnis von den Strukturen und Konzentrationen der Substrate abhängt [Gl. (2)].^[12, 13]

Wird *n*-Butyraldehyd als Substrat verwendet, so sind Spuren von Isobutyraldehyd kurz vor der vollständigen



[*] Prof. Dr. M. Brookhart, Dipl.-Chem. C. P. Lenges
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2476
E-mail: brook@net.chem.unc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 28938) gefördert. Wir danken Dr. P. S. White (Dept. of Chemistry, Univ. of North Carolina at Chapel Hill) für die Bestimmung der Kristallstruktur von **2**. C.P.L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

Umsetzung des Aldehyds nachweisbar, was auf eine gewisse Reversibilität vor der reduktiven Eliminierung des Ketons hindeutet.^[12] Die reduktive Eliminierung sollte bei Verwendung von Katalysator-Analoga mit Übergangsmetallen der zweiten Reihe, wie Rhodium, höhere Energiebarrieren aufweisen als die mit den Cobaltkomplexen; daher könnten Reaktionen, die von Rhodium-Analoga katalysiert werden, eine deutlichere Reversibilität aufweisen, so daß die Aldehyde vor der Bildung der Ketone isomerisieren können.^[14, 15] Tatsächlich beschreiben wir hier, daß Rhodium(I)-Olefinkomplexe des Typs $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})_2]$ die Umwandlung von linearen in verzweigte Aldehyde sowie Transferformulierungen katalysieren.^[16]

Die Reduktion von $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2)_2]$ mit Zink in Gegenwart von Propen führte zur Bildung von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Me})_2]$ **2**, das als analytisch reiner, gelber Feststoff isoliert wurde.^[17, 18] Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **2** deutet auf das Vorliegen eines Isomerengemisches hin. Umkristallisieren aus Aceton führt zur Bildung eines einzigen Isomers, **2a**, das kristallographisch charakterisiert wurde (Abbildung 1). Wird der Komplex **2a** in $[\text{D}_6]$ Aceton gelöst, so bildet sich innerhalb von Minuten ein Gemisch

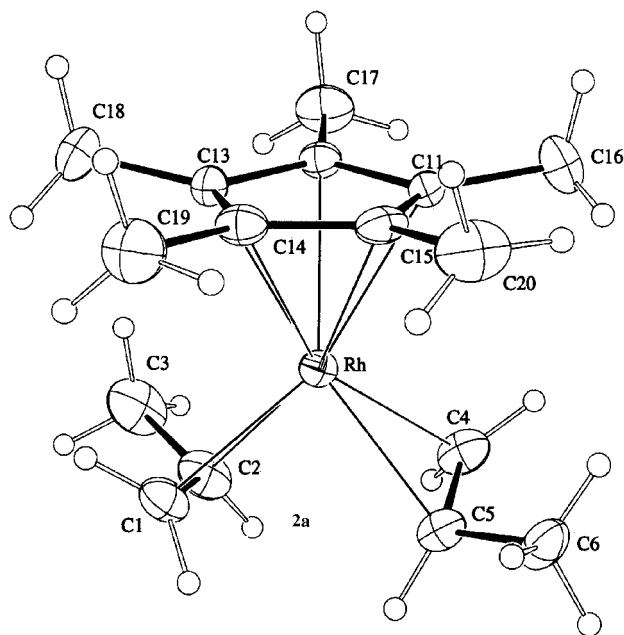
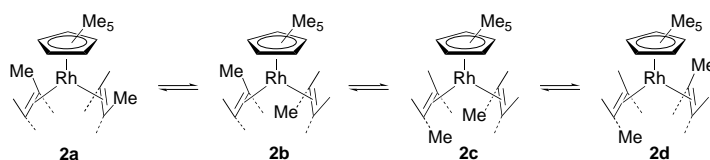


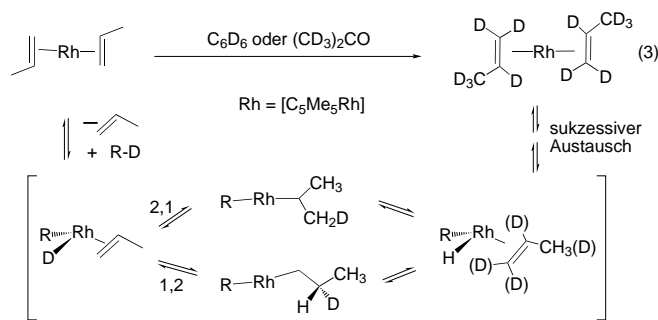
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Komplexes **2a** im Kristall (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-C1 2.129(4), Rh-C2 2.129(5), Rh-C4 2.133(5), Rh-C5 2.134(4), C1-C2 1.404(6), C2-C3 1.493(7), C4-C5 1.416(6), C5-C6 1.517; C1-Rh-C2 38.51(18), C1-Rh-C4 108.61(19), C1-Rh-C5 87.38(18), C2-Rh-C4 85.15(20), C2-Rh-C5 87.00(20), C4-Rh-C5 38.77(16), C1-C2-C3 124.5(5), C4-C5-C6 120.4(4), C5-Rh-C1-C2 88.5(5), C4-Rh-C2-C1 128.4(6), C1-Rh-C4-C5 60.2(4), C2-Rh-C5-C4 86.0(5), C1-Rh-C2-C3 119.7(6), C2-Rh-C4-C5 91.2(5), C4-Rh-C5-C6 115.0(5), Rh-C1-C2-C3 110.1(7).

der Isomere **2a**, **2b** und **2c**.^[19] Diese entsprechen den Isomeren, die durch Rotation um die Rh-Olefin-Bindung entstehen. Schließlich wird noch ein viertes Isomer **2d** beobachtet, das durch Dissoziation des Olefins und dessen erneute Bindung entsteht (Schema 1).



Schema 1. Isomere von **2**.

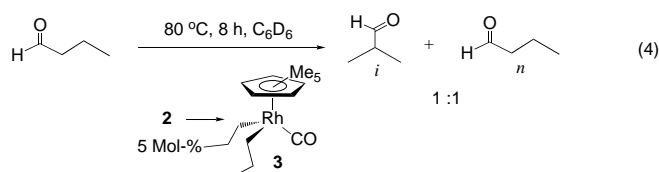
Propen dissoziiert leicht aus **2** unter Bildung einer 16-Elektronen-Spezies vom Typ $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Me})]$. Die Thermolyse von **2** in $[\text{D}_6]$ Benzol oder $[\text{D}_6]$ Aceton führt zu H/D-Austauschreaktionen des Lösungsmittels mit dem koordinativ gebundenen Olefin. Nach der Aktivierung der C-H(D)-Bindung des Lösungsmittels können reversible 1,2- und 2,1-Olefininsertionen stattfinden, wobei die Deuteriummarkierung auf die Methin-, Methylene- und Methylgruppen übertragen wird. Alle ^1H -NMR-Signale für das koordinativ gebundene Propen sind nach 5 h bei 55 °C aus dem Spektrum verschwunden, und im Resonanzbereich von C_5Me_5 sind nur Singulets für die Isomere von **2** zu finden [Gl. (3)].



Als nächstes wurde die Reaktion von **2** mit aliphatischen Aldehyden untersucht. Anfänglich wurden *n*- und Isobutanal untersucht, da diese Aldehyde bei den im größten Maßstab durchgeführten Hydroformylierungsprozessen beteiligt sind. Die Reaktion von **2** mit zehn Äquivalenten *n*-Butanal in $[\text{D}_6]$ Benzol bei 50 °C führt nach 30 min zum Verschwinden der Serie der C_5Me_5 -Signale von **2** unter Bildung einer einzigen neuen Rhodiumspezies **3** mit einem C_5Me_5 -Signal bei $\delta = 1.74$ im NMR-Spektrum. Zusätzlich wird in der Reaktionsmischung ein Äquivalent freies Propen nachgewiesen. Wird in diesem Stadium das gesamte flüchtige Material entfernt, bleibt ein gelbes Öl zurück, das als **3** identifiziert wurde. Es ist ^1H -NMR-spektroskopisch rein und weist eine Serie von Multipletts in der Alkylregion ($\delta = 1.21 - 1.48$) für 8 Protonen und ein Triplet bei $\delta = 0.89$ (t , $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8 \text{ Hz}$, 6H; CH_3) auf, was die Gegenwart zweier äquivalenter CH_3 -Gruppen anzeigt. Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Analyse ergibt, zusätzlich zu den Methin- und Methylsignalen für die C_5Me_5 -Einheit, drei Signale in der Alkylregion bei $\delta = 24.2$ (d, $J(\text{Rh}, \text{C}) = 25.8 \text{ Hz}$), 19.7 (d, $J(\text{Rh}, \text{C}) = 2.6 \text{ Hz}$) und 29.4 (s) sowie ein Signal bei $\delta = 196.0$ (d, $J(\text{Rh}, \text{C}) = 83.2 \text{ Hz}$), das charakteristisch für eine CO-Gruppe ist, die an ein Rhodiumzentrum koordiniert ist. Entsprechend enthält das IR-Spektrum der Reaktionsmischung eine starke Rh-CO-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1979 \text{ cm}^{-1}$. Der Komplex **3** ist als $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ zu formulieren und ist das Ergebnis der

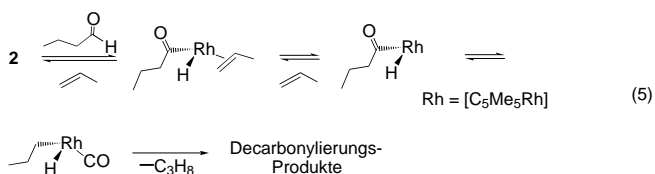
Dissoziation von Propen aus **2**, anschließender oxidative Addition von *n*-Butanal, Insertion von Propen in das Rh^{III}-Hydrid und einer CO-Desinsertion.^[20] Die Zersetzung von **3** erfolgt nach 24 h in einer Inertgasatmosphäre oder in Lösung unter Bildung carbonylierter Rhodiumkomplexe, deren Hauptprodukt gemäß der IR-Analyse ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1732 \text{ cm}^{-1}$) das blaue Dimer $[\{\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\}_2]$ **4** ist.^[21, 22]

Die Reaktion von **2** (0.01 g, $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$) mit 20 Äquivalenten *n*-Butanal bei 80 °C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. In einer schnellen Anfangsreaktion wurde aus **2** der Komplex **3** gebildet. Nach 8 h hatte *n*-Butanal unter Bildung eines 1:1-Gemischs aus *n*-Butanal und Isobutanal isomerisiert. Die einzige während dieses gesamten Prozesses in Lösung vorliegende Rhodiumspezies ist **3** [Gl. (4)]



neben einer kleinen Menge freien Propens. Diese Reaktion kann mit ähnlichen Ergebnissen in einer Vielzahl von Lösungsmitteln durchgeführt werden, z. B. in Aceton, Toluol oder Cyclohexan. Das Zufügen von weiterem *n*-Butanal in eine auf diese Weise erhaltene Reaktionsmischung ermöglicht eine weitere Isomerisierung, was darauf hindeutet, daß noch immer eine gewisse Menge aktiven Katalysators vorhanden war. Höhere Reaktionstemperaturen (über 100 °C) begünstigen die konkurrierende Decarbonylierung und führen zu einer anfänglich raschen Isomerisierung, der eine Desaktivierung des Katalysators folgt.

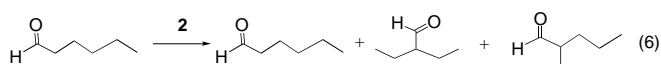
Eine geringere Katalysatorkonzentration (0.5 %) führt noch immer zu einer anfänglichen Isomerisierung, aber es wird beobachtet, daß die Desaktivierung des Katalysators unter Bildung carbonylierter Rhodiumkomplexe (hauptsächlich **4**) in Konkurrenz zur Aldehydisomerisierung steht. Die Hydroacylierung von Propen unter diesen Reaktionsbedingungen liefert keine nennenswerte Menge an 4-Heptanon.^[23] Eine längere Lebensdauer des Katalysators wurde erreicht, indem die Thermolyse in Gegenwart von zugesetztem Propen durchgeführt wurde (48 h bei 100 °C, 3 Mol-% **2**, *n*-Butanal, 50 Äquiv. Propen, es wird ein 3:2-Gemisch von *n*- und Isobutanal erhalten). Der Verlust von Olefin aus einem Rh^{III}-Acylhydrid-Olefin-Komplex, der nach der oxidativen Addition des Aldehyds aus **2** gebildet wird, wird als Hauptdesaktivierungsweg^[12] angesehen, denn ein Alkanverlust aus einer Rh^{III}-Alkylhydrid-Carbonylspezies ist unter diesen Reaktionsbedingungen höchstwahrscheinlich irreversibel. Dieser Weg wird in Gegenwart eines Überschusses an Olefin zurückgedrängt [Gl. (5)]. Die Bildung von Hexan durch



reduktive Eliminierung aus **3** wurde bei dem Desaktivierungsprozeß nicht festgestellt.^[12, 23]

Die Isomerisierung von Isobutanal zu *n*-Butanal wird auch dann beobachtet, wenn **2** als Katalysatorvorstufe verwendet wird (5 Mol-% **2**, 80 °C, 24 h, *n*-Isobutanal = 2:3). Der Komplex **3** ist das einzige spektroskopisch (¹H-NMR) nachweisbare Zwischenprodukt während dieses Isomerisierungsprozesses. Das mögliche Analogon $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})(n\text{Pr})(i\text{Pr})]$ **3'** wurde nicht nachgewiesen. Die IR-spektroskopische Analyse einer Reaktionsmischung aus der Umsetzung von Isobutanal mit **2** ergab eine Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1980 \text{ cm}^{-1}$, die **3** zuzuschreiben ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Aldehydisomerisierung von beiden isomeren Aldehyden ausgehend abläuft. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den isomeren Aldehyden wird wegen einer Zersetzung des Katalysators aber nicht in allen Fällen erreicht.^[24]

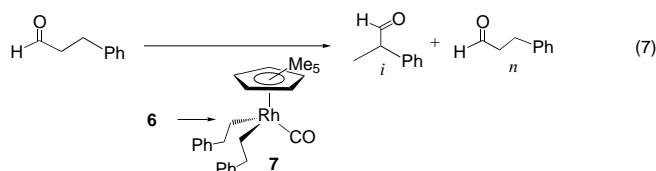
Die Eignung von *n*-Hexanal als Substrat wurde unter Verwendung des Komplexes **2** als Katalysatorvorstufe untersucht. Der Komplex **2** (0.01 g, $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 5 Mol-%) wurde in Gegenwart von *n*-Hexanal (20 Äquiv.) und fünf Äquivalenten 1-Penten in Benzol auf 80 °C erhitzt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung von isomeren Pentenen und der drei isomeren Hexanale an (9.27 (t); 9.33 (d); 9.51 (d)).^[25] Die Pentenisomerisierung erfolgt schnell (30 min, 80 °C), wohingegen die Aldehydisomerisierung über 5 h abläuft. Diese Ergebnisse zeigen, daß – wie bei Butanal – die Aldehydaktivierung stattgefunden hat und von Insertions- und Desinsertionsprozessen gefolgt wird, durch die die Formylgruppe entlang der gesamten Pentylkette verteilt wird [Gl. (6)].



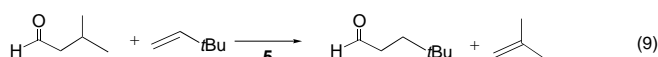
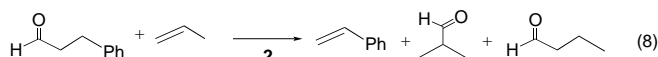
Um die Aktivität des Katalysators zu steigern und, wenn möglich, die Katalyse auch bei tieferen Temperaturen durchführen zu können, wurde ein elektronenärmerer Rhodium-Olefin-Komplex untersucht. Die Isomerisierung von *n*-Butanal zu einem 1:1-Gemisch von *n*- und Isobutanal mit $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **5** (0.011 g, $2.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 5 Mol-%)^[26] wurde bei 55 °C über 5 h verfolgt. Kleine Mengen eines weiteren Aldehyds, der als $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ identifiziert wurde, werden während dieses Prozesses ebenfalls gebildet. Eine Resting-state-Spezies analog zu **3** wird für dieses System vorgeschlagen. Dies wird durch die charakteristische IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ nahegelegt, die eine deutliche Verringerung der Elektronendichte am Rhodiumzentrum anzeigt. Dies erleichtert vielleicht die Umwandlung der Rh^{III}-Resting-state-Spezies in Rh^I-Intermediate.^[27]

Die Anwendung dieses Isomerisierungsprozesses auf substituierte Aldehyde wurde ebenfalls untersucht. Die Isomerisierung von 2-Phenylpropanal wurde mit dem Bisstyrolkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Ph})_2]$ **6** als Katalysatorvorstufe durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Olefindissoziation aus **6** ist gegenüber der aus **2** verringert. Das 24stündige Erhitzen einer Lösung von **6** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ auf 80 °C führt zur vollständigen Deuterierung der Olefinpositionen [siehe Gl. (3)]. Die vollständige Ringdeuterierung von koordinativ

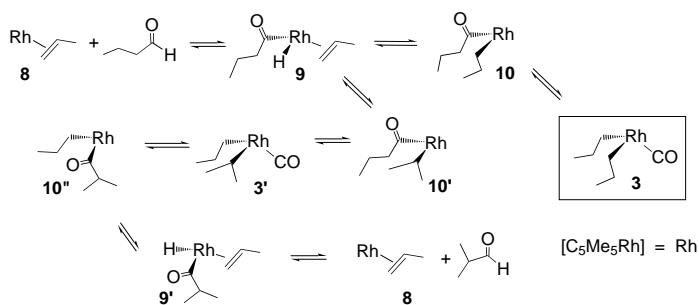
gebundenem Styrol wird nach einwöchiger Thermolyse festgestellt. Das Erhitzen einer Lösung von **6** (0.01 g, 2.2×10^{-5} mol, 5 Mol-%) mit 2-Phenylpropanal (20 Äquiv.) in Benzol auf 120 °C führt nach 12 h zu einem Gemisch der beiden isomeren Aldehyde in einem Verhältnis von 2:1 (*n:iso*). Während der Aldehydisomerisierung wurde ein zu **3** analoges Zwischenprodukt **7** gebildet, das der Resting-state-Form des Katalysators zugeordnet wird ($\delta = 1.68$ (C_5Me_5); $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1983 \text{ cm}^{-1}$) [Gl. (7)].^[28]



Mit diesen Rhodiumkatalysatoren können Formylgruppen zwischen zwei verschiedenen Olefinen übertragen werden. Die Thermolyse (110 °C, 24 h, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) von 2-Phenylpropanal (6×10^{-4} mol) mit dem Katalysator **2** (0.01 g, 3.1×10^{-5} mol, 5 Mol-%) in Gegenwart eines Überschusses von Propen führt z. B. zur Transferformylierung und ausschließlichen Bildung isomerer Butanale und freiem Styrol [Gl. (8)]. Eine IR-spektroskopische Analyse des Katalysatorsystems zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ und spricht für einen Rh^{III} -Dialkylcarbonyl-Resting-state. Die Natur der Alkylgruppe konnte jedoch wegen der niedrigen Katalysatorkonzentration und der Anwesenheit verschiedener organischer Spezies in hohen Konzentrationen ^1H -NMR-spektroskopisch nicht identifiziert werden. Analog liefert die Transferformylierung von Isovaleraldehyd und 3,3-Dimethyl-1-buten (50 Äquiv.) mit dem Komplex **5** als Katalysator ausschließlich den entsprechenden linearen Aldehyd und 2-Methylpropen (2 Mol-% **5**, 60 °C, 24 h, 85 % Umsatz) [Gl. (9)].



Ausgehend von den hier beschriebenen Befunden und von früheren Untersuchungen zur Reaktivität dieser Art von Rhodiumkomplexen^[29] wird ein Mechanismus für diesen katalytischen Aldehydisomerisierungsprozeß vorgeschlagen (Schema 2). Die Olefindissoziation aus **2** führt zu einer reaktiven 16-Elektronen-Spezies **8**, die unter Bildung eines Rhodium(III)-Acyl-Hydrid-Olefinkomplexes **9** oxidativ *n*-Butanal addiert. Bei der Olefininsertion unter Bildung einer Acylalkylrhodium(III)-Spezies können zwei Regioisomere gebildet werden, entweder **10** oder **10'**. Die CO-Desinsertion aus **10** führt zur nachgewiesenen Resting-state-Spezies **3**. Das aus **10'** gebildete verzweigte Zwischenprodukt **3'** wurde nicht nachgewiesen, muß aber entstehen, um die Aldehydisomerisierung zu erklären. Die Desinsertion aus **3'** unter Bildung von **10''** gefolgt von einer β -Eliminierung liefert **9'**, aus dem nach



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen Isomerisierung von Aldehyden.

reduktiver Eliminierung Isobutyraldehyd gebildet wird. Gekoppelt mit dem Olefinaustausch trägt dieses Schema auch der beobachteten Transferformylierung Rechnung.

Die Umsetzung von Alkylaldehyden mit $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{Olefin})_2]$ -Komplexen stellt einen katalytischen Isomerisierungsprozeß dar, der ein Gemisch isomerer Aldehyde liefert. Diese Anfangsergebnisse führen einen katalytischen Prozeß ein, der eine indirekte Methode zur Beeinflussung des *n:iso*-Produktverhältnisses von Aldehyden bei Hydroformylierungsreaktionen bietet. Dieses Verfahren ist von seinem Konzept her ein neuer Weg zur Herstellung eines gewünschten linearen oder verzweigten Aldehyds, denn die Hydroformylierung von Olefinen kann vom Prozeß einer Aldehydisomerisierung getrennt werden, der die Bedingungen der Hydroformylierung vermeidet. Es wurden Mechanismen der Katalysatordeaktivierung identifiziert, die zu Decarbonylierungsprodukten führen. In Gegenwart anderer Olefine fand eine Transferformylierung statt, die prinzipiell eine allgemein anwendbare Methode zur Einführung einer Formylgruppe in ein Olefinsubstrat ist.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in einer Ar-Atmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden entgast und gereinigt.

2: $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2)_2]$ (0.2 g, 6.5×10^{-4} mol) wurde mit Zink (0.45 g, 6.5×10^{-3} mol) in THF (15 mL) 24 h gerührt, während ein Strom von Propen langsam über die Reaktionsmischung geleitet wurde. Der Zinkrückstand wurde aus der homogenen gelben Mischung durch Filtrieren entfernt, die eingengt und mit Pentan extrahiert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein gelber Feststoff zurück. Umkristallisieren aus Aceton lieferte den Komplex **2a** als gelbes, kristallines Material (ein Isomer), das für die Strukturbestimmung verwendet wurde (Abbildung 1). ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.51, 1.56, 1.62$ ($3 \times \text{s}$, $3 \times 15 \text{ H}$, $3 \times \text{C}_5\text{Me}_5$), 0.95, 1.41, 1.45, 1.59 ($4 \times \text{d}$, $4 \times 3 \text{ H}$, Me), olefinische CH-Signale überlappend, das vierte C_5Me_5 -Signal ist verdeckt; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C): **2a:** $\delta = 9.40, 97.0$ (d, 3.8 Hz, C_5Me_5), 60.0, 45.7 (d, 5.6 Hz), 21.1 (Me); **2c:** 10.1, 97.5 (d, 3.8 Hz), 52.6, 47.8 (d, 14 Hz), 21.3 (Me); **2b** und **2d:** 9.3, 96.9 (d, C_5Me_5 und 8.7, 96.5 (d, C_5Me_5), 56.0, 54.5, 54.1, 52.2, 50.1, 47.4, 46.6, 44.6 (d), 21.8, 21.4, 19.5, 17.1 (Me). C,H-Analyse: ber.: C 59.63, H 8.44; gef.: C 59.90, H 8.62.

Kristallstrukturdaten von **2a:** aus Aceton erhaltene Kristalle; $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Rh}$, $M_r = 322.29$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 14.2482(7)$, $b = 7.1385(4)$, $c = 15.7584(8)$ Å, $\beta = 108.8420(10)^\circ$, $V = 1516.91(14)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.411 \text{ g cm}^{-3}$, $T = -110^\circ\text{C}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 7807 gemessene Reflexe; 2672 unabhängige Reflexe, davon wurden 2100 mit $I > 3.0\sigma(I)$ für die Verfeinerung verwendet. Die Daten wurden an einem Siemens-SMART-Diffraktometer gesammelt (ω -Scans). Für signifikante Reflexe $R_{\text{merge}} = 0.035$, $R_F = 0.044$, $R_w = 0.047$ (signifikante Reflexe), GOF:

2.54. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-136183“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

3: Eine Lösung von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Me})_2]$ (0.1 g, 3.1×10^{-4} mol) in Benzol (10 mL) wurde mit 10 Äquiv. *n*-Butanal (0.22 g) versetzt und 1 h auf 50 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt, und der Komplex **3** wurde als gelbes Öl isoliert. **3** zersetzte sich als Öl oder in Lösung nach mehreren Stunden bei 20 °C. Versuche zur Kristallisation von **3** aus Aceton waren erfolglos. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.74$ (s, 15 H, C_5Me_5), 0.89 (t, 7.8 Hz, 6 H, CH_3), 1.21 (m, 4 H, CH_2), 1.48 (m, 4 H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C): $\delta = 9.0$ (C_5Me_5), 101.9 (C_5Me_5), 24.2 (d, 25.8 Hz, RhCH_2), 19.7 (d, 2.6 Hz, CH_2), 29.4 (s, CH_3), 196.0 (d, 83.2 Hz, RhCO); IR (Toluol): $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1979 \text{ cm}^{-1}$.

6: Der Komplex **6** wurde in analoger Weise hergestellt wie der Komplex **2** und nach Umkristallisieren aus Aceton als orangefarbener Feststoff isoliert. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt die Bildung eines Hauptisomers (70 %) und zweier Nebenisomere an, die sich in der Olefin-Koordination unterscheiden, wie für **2** diskutiert wurde (siehe Text). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 20 °C): $\delta = 1.43$ (s, 15 H, C_5Me_5), 2.10 (dd, 16.0, 2 Hz, 2 H), 2.55 (dd, 16.0, 2 Hz, 2 H), 3.83 (ddd, 16.0, 10, 2 Hz, 2 H), 6.38 (m, 2 H, Ar), 6.89–7.05 (m, 2 H, Ar), 7.02–7.23 (m, 6 H, Ar).

Eingegangen am 30. Juni 1999 [Z13656]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3533–3537

Stichwörter: Aldehyde • C-H-Aktivierung • Hydroformylierungen • Isomerisierungen • Rhodium

- [1] O. Roelen (Ruhrchemie AG), DE-489548, **1938**.
- [2] G. Wilkinson, J. A. Osborn, D. J. Evans, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133.
- [3] a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1992**; b) M. Beller, B. Cornils, C. D. Fröhning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 104(1), 17–85.
- [4] I. Tkatchenko in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 101.
- [5] R. L. Pruett, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1977**, 195, 239.
- [6] L. M. Petrovich, C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6007.
- [7] a) L. A. Van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 349–351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 336; b) B. Breit, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1123–1134; c) K. Nozaki, H. Takaya, T. Hiyama, *Top. Catal.* **1998**, 4, 175.
- [8] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 63.
- [9] Die C-H-Bindungsaktivierung von Aldehyden ist beschrieben worden; sie wurde bis vor kurzem vorwiegend bei Aldehyddecarbonylierungen angewendet, um einen Metall-CO-Komplex und das entsprechende Alkan herzustellen. Siehe: H. M. Colquhoun, D. J. Thomson, M. V. Twigg, *Carbonylation: Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum, New York, **1991**.
- [10] J. Tsuji, K. Ohno, *Synthesis* **1969**, 157.
- [11] J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 99.
- [12] M. Brookhart, C. P. Lenges, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6965.
- [13] C. P. Lenges, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3165.
- [14] C.-H. Jun, J.-B. Hong, D.-Y. Lee, *Synlett* **1999**, 1.
- [15] B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 667.
- [16] Bei einigen Ru-katalysierten Hydroacylierungsreaktionen wurde die Transferformylierung von Benzaldehyd und Cyclohexen zu Benzol und Cyclohexanaldehyd beobachtet; siehe: T. Kondo, M. Akazome, Y. Tsuij, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1286.
- [17] Der Komplex **2** wurde bereits von Müller et al. durch Reaktion von $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2)_2]$ mit *i*PrMgBr hergestellt. Siehe: J. Müller, H.-O. Stühler, W. Goll, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1074.
- [18] Der analoge $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}]$ -Komplex wurde beschrieben; siehe: L. P. Seiwel, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2560.
- [19] Die Bildung von Isomeren wurde auch bei analogen Rhodium-Methylacrylatkomplexen beobachtet; siehe: E. Hauptman, S. Sabo-Étienne, P. S. White, M. Brookhart, J. M. Garner, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8038.
- [20] Maitlis et al. haben ähnliche Komplexe durch Reaktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{dmsO})\text{Me}_2]$ mit Aldehyden hergestellt. Der Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{MeEt}]$ ($\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1990 \text{ cm}^{-1}$) wurde durch Reaktion mit Propionaldehyd gebildet, war aber zu instabil für eine Isolierung. Siehe: P. M. Maitlis, G. J. Sunley, J. M. Kisenyi, M. Gomez, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 197.
- [21] Die Thermolyse von **3** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 50 °C liefert **4** (ca. 85 %) und andere, nicht identifizierte metallorganische Komplexe neben *n*-Butanal, Propen und Propan.
- [22] A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, C21.
- [23] a) Die katalytische Hydroacylierung aromatischer Aldehyde läuft bei Verwendung von Komplexen des Typs **2** bei 100 °C mit 5 Umsetzungen pro Stunde ab; Alkylaldehyde werden unter diesen Bedingungen nicht umgesetzt. Siehe: C. P. Lenges, M. Brookhart, unveröffentlichte Ergebnisse. b) Die Gegenwart von sauren Verunreinigungen in der Reaktionsmischung kann die Katalyse beenden und ist bei Reaktionen mit einer geringeren Katalysatorkonzentration verstärkt von Bedeutung.
- [24] a) Ausgehend von den Bildungsenthalpien von *n*- und Isobutyraldehyd und berechneten Bildungsentropien sollte das thermodynamisch kontrollierte Verhältnis dieser Aldehyde etwa 1:1 betragen. Siehe: K. B. Wiberg, L. S. Crocker, K. M. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3447. b) Bei katalytischen Hydroacylierungsreaktionen mit Katalysatoren auf Cobaltbasis wurde für die isomeren Butanale nur die Bildung der Co-*n*-Alkyl-Zwischenprodukte beobachtet, was mit den hier beobachteten Ergebnissen mit **3** im Vergleich zu denen mit **3'** in Einklang steht. Die Bildung des verzweigten Alkyl-Zwischenprodukts wurde anhand von Markierungsversuchen und der Bildung von Gemischen von isomeren Produkten postuliert, wurde aber nicht direkt nachgewiesen; siehe Lit. [12].
- [25] Zusätzlich werden Propen und die isomeren Butanale in der Reaktionsmischung nachgewiesen.
- [26] Der chlorverbrückte Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2)_2]$ wurde als Vorstufe nach literaturbekannten Methoden hergestellt. Siehe: P. G. Gassman, J. W. Mickelson, J. R. Sowa, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6942. Aus diesem Dimer wurde der Komplex **5** durch Reduktion mit Zink nach einem analogen Verfahren wie dem für **2** beschriebenen hergestellt. Experimentelle Einzelheiten hierzu werden in einer gesonderten Veröffentlichung beschrieben werden.
- [27] Ein elektronenärmeres Rhodiumzentrum könnte auch die Insertionsreaktionen bei Rh^{III} -Zwischenstufen beschleunigen, was in einer gesteigerten Aktivität resultieren würde.
- [28] Die Bildung eines Zwischenprodukts mit den gleichen Eigenschaften wie **7** wurde auch bei einer Reaktion von 1-Phenylpropanal mit **6** beobachtet. An dieser Stelle kann für **7** eine alternative Struktur nicht ausgeschlossen werden (z. B. die eines verzweigten Isomers wie bei **3'**).
- [29] C. P. Lenges, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4385.