

- [14] a) J. L. Rutherford, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 199–202; b) P. C. Andrews, P. J. Duggan, G. D. Fallon, T. D. McCarthy, A. C. Peatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1937–1945; c) K. B. Aubrecht, B. J. Licht, D. B. Collum, *Organometallics* **1999**, *18*, 2981–2987; d) M. A. Nichols, D. Waldmüller, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1153–1154.
- [15] Einzelheiten zur Synthese und zu den Strukturen von **3b** und **4b** werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [16] SHELXTL Plus, PC-Version, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, **1980**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.

Elektrochemische Regenerierung niedervalenter Indium(I)-Spezies als Katalysatoren zur C-C-Bindungsknüpfung**

Gerhard Hilt* und Konstantin I. Smolko

Professor Martin F. Semmelhack
zum 60. Geburtstag gewidmet

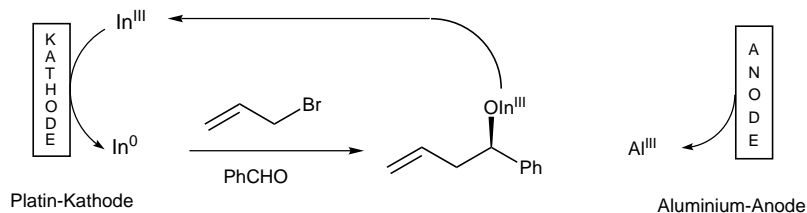
In den letzten Jahren erlangte die Chemie des Indiums, die auch in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden kann, immer mehr das Interesse organisch-präparativ arbeitender Chemiker. In mehreren Übersichtsartikeln ist die Chemie des Metalls, als auch seiner Salze zur C-C-Bindungsknüpfung zusammengefasst.^[1] Es fällt auf, dass es sich dabei nahezu durchgehend um stöchiometrische Anwendungen des Metalls handelt, und nur in einigen Fällen konnte das metallische Indium durch Zugabe stöchiometrischer Mengen eines Reduktionsmittels regeneriert werden.^[2] Zudem ist die Chemie der Indium(I)-Salze, die zwar kommerziell erhältlich, aber doch recht teuer sind, nur wenig untersucht.^[3]

Unsere Versuche, niedervalente Indiumspezies elektrochemisch zu regenerieren, gingen von der Vorstellung aus, dass die Indium(III)-Salze möglicherweise kathodisch zu metallischem Indium reduziert werden können (Schema 1). Wir

stellten jedoch fest, dass die indiumkatalysierte Umsetzung von Benzaldehyd mit Allylbromid als Testreaktion nur in Gegenwart einer Opferanode (bevorzugt wurden Aluminiumfolien eingesetzt)^[4] mit guten Umsatzgeschwindigkeiten in einer ungeteilten Zelle zu bewerkstelligen ist, wohingegen sowohl die Anordnung einer geteilten Zelle (Pt-Kathode und Al-Anode), als auch die einer quasi-geteilten Zelle (Pt-Folien-Kathode und Pt-Draht-Anode)^[5] nur geringe Mengen des gewünschten Produkts ergaben. Wir schlossen daraus, dass die Aluminiumanode eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung zum Homoallylalkohol in der ungeteilten Zelle spielt.

Ohne InCl_3 werden die Edukte unter elektrochemischen Bedingungen zwar umgesetzt, aber etwa um den Faktor 10–15 langsamer als in Gegenwart katalytischer Mengen des Indiumsalzes (5 Mol-% InCl_3). Durch die anodische Oxidation der Aluminiumfolie wird die passivierende Oxidschicht auf der als Opferanode polarisierten Aluminiumfolie entfernt, sodass eine metallische Aluminiumoberfläche erhalten wird.^[6] Diese ist offensichtlich trotz der Polarisierung als Anode in der Lage, als effizientes Reduktionsmittel für die Indium(III)-salze zu fungieren. Die Abscheidung metallischen Indiums konnte während der Elektrolysen nicht beobachtet werden, stattdessen wurde ohne Substrate sowie bei geringen Substratkonzentrationen eine orangebraune Substanz an der Anode abgeschieden. Die Raman- sowie atomemissionsspektroskopische Untersuchung dieses Niederschlages legen die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um InAlBr_4 handeln könnte.^[7] Die direkte Reduktion des Indium(III)-Salzes durch die Aluminiumfolie zu den in THF sehr schlecht löslichen Indium(I)-Spezies kann ausgeschlossen werden, da sich ein solcher brauner bis rotbrauner Niederschlag ohne einen angelegten anodischen Strom nicht bildet. Die Bildung solcher Spezies an der Anode verläuft vermutlich so ab, dass die Indiumsalze im ersten Schritt zwar, analog zu Umsetzungen mit anderen unedlen Metallen, zu metallischem Indium reduziert werden, durch die Kombination mit einer anodischen Oxidation wird dieses jedoch sofort zu In^I reoxidiert (Schema 2).^[8] Das derartig gebildete In^I geht eine oxidative Addition mit dem Allylbromid ein und vermittelt anschließend die Knüpfung der neuen C-C-Bindung im Sinne einer indiumkatalysierten Barbier-Reaktion.

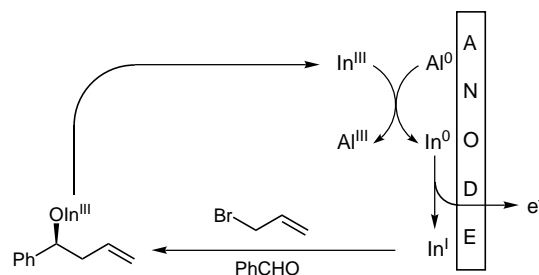
Präparative Umsetzungen mit Carbonylverbindungen unter elektrochemischen Bedingungen ergaben (Schema 3), dass sich aliphatische und aromatische Carbonylverbindungen, darunter auch



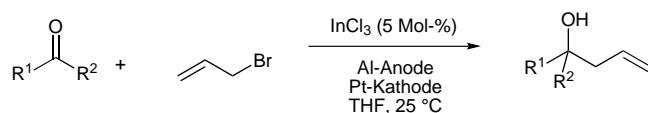
Schema 1. Geplante kathodische Reduktion von Indium(III)-Salzen in Gegenwart einer Opferanode.

[*] Dr. G. Hilt, K. I. Smolko
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7425
E-mail: Gerhard.Hilt@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. W. Schnick, W. Wünschheim sowie S. Rannabauer für die Durchführung der Raman-Messungen.



Schema 2. Bildung von niedervalenten Indiumspezies an der Aluminiumanode durch einen reduktiven anodischen Prozess in der elektrochemischen Allylierung von Benzaldehyd.



Schema 3. Katalytische Allylierung von Carbonylverbindungen unter elektrochemischen Bedingungen.

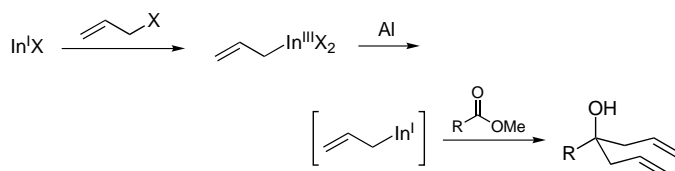
sterisch anspruchsvolle Ketone, von denen in Tabelle 1 nur einige charakteristische Beispiele gezeigt sind, als Substrate geeignet sind (Nr. 1–5). Die Elektrolysen wurden unter

Tabelle 1. Ergebnisse der elektrochemischen indiumkatalysierten Allylierung von Carbonylverbindungen.

Nr.	R ¹	R ²	Produkt	Ausb. [%]
1	Ph	H		89
2	C ₆ H ₁₁	H		76
3	Ph	CH ₃		96
4	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr		50
5	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -			87
6	Ph	OCH ₃		85
7	<i>i</i> Pr	OCH ₃		82

galvanostatischen Bedingungen (100 mA) durchgeführt, bis eine Ladungsmenge von 1.0 Fmol⁻¹ verbraucht war. Die Umsätze sind in allen Fällen vollständig (mit Ausnahme von der Reaktion unter Nr. 4 in Tabelle 1). Die Stromausbeuten für Aldehyde und Ketone sind während der Elektrolyse jedoch größer als 100 %, was darauf hindeutet, dass eine chemische Hintergrundreaktion, die wahrscheinlich auf eine Allylierung durch metallisches Indium oder Aluminium beruht, nicht zu vernachlässigen ist.

Besonders interessant ist die Umsetzung von aromatischen und aliphatischen Estern (Nr. 6, 7), da diese nicht durch herkömmliche stöchiometrische Allylierungen der Ester mittels Indiummetall oder Indium(i)-iodid erreicht werden kann.^[9] Eine Bisallylierung der Ester durch Allylaluminiumsesquibromid lieferte zwar das Produkt, jedoch mit geringem Umsatz (<30 % nach 2 h). Auch trat eine Bisallylierung der Carbonsäureester in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an InAlBr₄ oder an InBr/AlBr₃ nicht auf. Demgegenüber findet man die gewünschten Produkte der Bisallylierungen, wenn man Allylindiumsesquibromid oder Allylindiumdihalogenide mit Aluminiumpulver und Estern unter Einwirkung von Ultraschall umgesetzt (>70 % Umsatz nach 2 h, Schema 4).



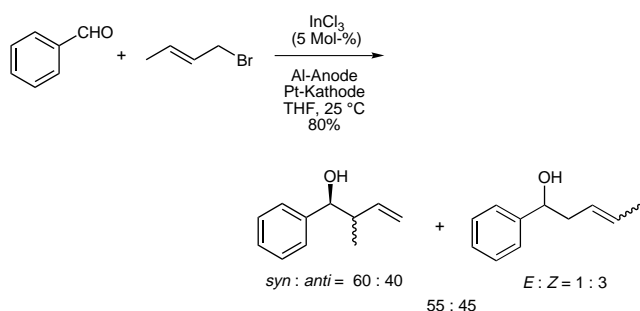
Schema 4. Reduktive Aktivierung von Allylindium(III)-Intermediaten in der elektrochemischen Allylierung von Estern.

Offensichtlich sind Allylindium(III)-Spezies nicht in der Lage, Ester zu allylieren, sodass eine weitere chemische Reduktion dieser Intermediate zu reaktiveren niedervalenten Indiumspezies führt, die dann in der Lage sind, die Ester effektiv zu allylieren. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass eine Ummetallierung von Allylmagnesiumhalogenid auf Indium(i)-halogenid bei -40 °C und die anschließende Umsetzung mit Estern die gewünschten bisallylierten Produkte liefern. Dabei legt man das in THF unlösliche rotviolette Indium(i)-iodid als Suspension in THF vor und gibt bei -78 °C Allylmagnesiumbromid zu. Nach dem Erwärmen auf -40 °C wird eine klare, farblose Lösung erhalten, und nach Zugabe des Esters wird nach 10 Minuten ein Umsatz von 80 % erzielt.^[10] Für die Umsetzungen der Aldehyde und Ketone reicht die Reaktivität der primär erhaltenen Allylindium(III)-dihalogenide jedoch aus, sodass hier, zumindest theoretisch, keine weitere Reduktion des Allylindium(III)-dihalogenids mehr vonnöten ist.

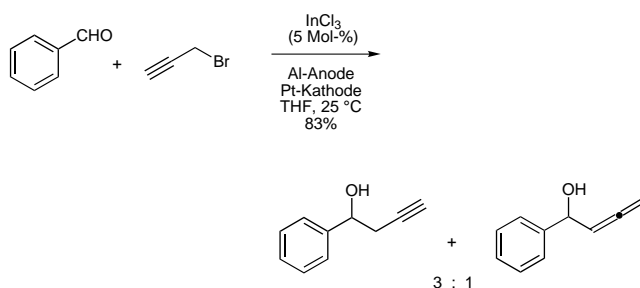
Durch Bromidionen (0.1 M Bu₄NBr als Elektrolyt) wird die Bildung von Lewis-sauren AlX₃-Verbindungen unterdrückt, sodass die sonst als Nebenreaktion ablaufende Oppenauer-Oxidation der sekundären Homoallylalkohole (Tabelle 1, Nr. 1) zu β,γ -ungesättigten Ketonen und eine anschließende zweite Allylierung zu bisallylierten Produkten bei den elektrochemischen Umsetzungen vermieden werden.^[3b]

Ein weiterer Hinweis für die Beteiligung von Indium(i)-Spezies an den Allylierungen der Aldehyde und Ketone ist die Umsetzung von Benzaldehyd mit Crotylbromid. Hierbei werden ausgehend von Indium(i)-iodid oder Indiummetall Allylindiumdihalogenide bzw. Allylindiumsesquibromide gebildet, die als Allylierungsreagentien fungieren. Während die Reaktion, die durch Indium(i)-halogenide vermittelt wird, ein Produktgemisch aus den vier möglichen Stereoisomeren (γ -Substitutionsprodukt: *syn/anti*-Isomere; α -Substitutionsprodukt: *E/Z*-Isomere) liefert,^[3] treten bei den Umsetzungen mit metallischem Indium lediglich die γ -Substitutionsprodukte auf.^[11] In unseren elektrochemischen Versuchen findet man eine Produktverteilung wie sie für Indium(i)-Reaktionen beschrieben wurde (Schema 5). Eine Ummetallierung des Allylrests von Indium auf Aluminium kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da sowohl bei den Umsetzungen von Benzaldehyd mit Crotylaluminiumsesquibromid als auch bei der recht langsamen elektrochemischen Umsetzung in Abwesenheit von Indium(III)-Salzen lediglich die γ -Substitutionsprodukte erhalten wurden.

Bei der elektrochemischen Umsetzung von Propargylbromid mit Benzaldehyd konnte ebenfalls ein Produktgemisch aus dem Homopropargylalkohol und dem umgelagerten Allenylalkohol isoliert werden (3:1) (Schema 6). Ohne ein



Schema 5. Katalytische Crotylierung von Benzaldehyd unter elektrochemischen Bedingungen.



Schema 6. Katalytische Propargylierung von Benzaldehyd unter elektrochemischen Bedingungen.

Indiumsalz konnte elektrochemisch jedoch kein Produkt isoliert werden.^[12] Die analogen Umsetzungen mit metallischem Indium in wässrigem Methanol liefern zwar ähnliche Produktverteilungen (6:1),^[13] doch erhielten wir bei der gleichen Reaktion in THF mit metallischem Indium nur ein komplexes Produktgemisch.

Diese Befunde deuten auch im Fall der Propargylierung darauf hin, dass die Reaktion nicht über Aluminiumspezies und auch nicht über Indiumsesequibromide abläuft, sondern dass infolge des Zusammenspiels von metallischem Aluminium und der Anode reaktive niedervalente Indiumspezies gebildet werden.

Uns ist es damit erstmalig gelungen, eine hochreaktive niedervalente Indium(I)-Spezies elektrochemisch zu regenerieren. Die außerordentliche Besonderheit dieser Reaktion liegt darin, dass die Indiumsalze an der Aluminiumanode reduziert werden. Durch Kombination von elektrochemisch aktivierter Aluminiumoberfläche zur Reduktion der Indiumsalze und anodischer Oxidation des gebildeten metallischen Indiums zu Indium(I)-aluminiumhalogeniden konnten erstmals In^{I} -katalysierte Allylierungen durchgeführt werden. Durch diese neuartige Regenerationsmöglichkeit für niedervalente Indium(I)-Spezies werden katalytische Umsetzungen mit verschiedenen Aldehyden, Ketonen und auch Estern als Carbonylkomponenten in präparativem Maßstab ermöglicht.

Experimentelles

Synthese von 1-Phenyl-3-buten-1-ol (repräsentative Vorschrift, Tabelle 1, Nr. 1): In einer 50-mL-Becherglaszelle werden Benzaldehyd (212 mg, 2.0 mmol), Allylbromid (605 mg, 5.0 mmol, 2.5 Äquiv.), Indiumtrichlorid (22 mg, 0.1 mmol, 5.0 Mol-%) und Tetra-*n*-butylammoniumbromid (0.1 M) unter Stickstoff in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst. Man elektrolysiert die Lösung bei einer Stromstärke von 100 mA so lange, bis 1.0 F mol^{-1} verbraucht ist, an einer Anode aus Aluminiumfolie (6 cm^2) und

einer Kathode aus Platinfolie (6 cm^2). Nach der Elektrolyse rührt man noch 10 min und entfernt das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Pentan/Diethylether 10/1), und man erhält das Produkt als farbloses Öl (260 mg, 1.78 mmol, 89% Ausbeute).

Eingegangen am 7. März 2001 [Z16729]

- [1] K. K. Chauhan, C. G. Frost, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 18, 3015–3019; C. J. Li, T. H. Chan, *Tetrahedron* **1999**, 55, 11149–11176; P. Cintas, *Synlett* **1995**, 11, 1087–1096; T. H. Chan, C. J. Li, M. C. Lee, Z. Y. Wei, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1181–1192; B. C. Ranu, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2347–2356; G. Babu, P. T. Perumal, *Aldrichimica Acta* **2000**, 33, 16–22.
- [2] S. Steuer, J. Podlech, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 251–254; J. Auge, N. Lubin-Germain, A. Thiaw-Woaye, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 9245–9247; S. Araki, S. J. Jin, Y. Idou, Y. Butsugan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 1736–1738.
- [3] a) S. Araki, T. Kamei, T. Hirashita, H. Yamamura, M. Kawai, *Org. Lett.* **2000**, 2, 847–849; b) S. Araki, H. Ito, N. Katsumura, Y. Butsugan, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 291–296.
- [4] Aluminiumfolie der Firma Merck (Katalog-Nr.: 101057).
- [5] K. Danielmeier, K. Schierle, E. Steckhan, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9743–9754.
- [6] A. V. Kuchin, R. A. Nurusev, G. A. Tolstikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, 2519–2527.
- [7] Die Atomemissionsmessungen ergaben, dass in den sehr hygroskopischen Proben sowohl Indium als auch Aluminium vorhanden sind: In: 19.1%; Al 3.3% (ber. für InAlBr_4 : In: 24.8%; Al: 5.8%); das Raman-Spektrum des Niederschlags zeigt eine einzige Bande bei 196 cm^{-1} ($\nu_1(\text{A}_1)$ -Bande von AlBr_4^-), siehe hierzu: P. L. Radloff, G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 992–1000.
- [8] T. A. Annan, D. G. Tuck, M. A. Khan, C. Peppe, *Organometallics* **1991**, 10, 2159–2166; H. E. Mabrouk, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 746–750.
- [9] Umsetzungen mit aktivierten Estern: V. J. Bryan, T.-H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6493–6496; J. Yoo, K. E. Oh, S. B. Kang, Y. Kim, *Polyhedron* **2000**, 19, 549–551; Umsetzungen mit Carbonsäurechloriden: J. S. Yadav, D. Srinivas, G. S. Reddy, K. H. Bindu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8745–8748.
- [10] In wässrigen Medien scheint eine Indium(I)-Spezies für die Allylierung von Carbonylverbindungen verantwortlich zu sein (T.-H. Chan, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3228–3229), die Ergebnisse können aber wohl nicht ohne Weiteres auf organische Lösungsmittel übertragen werden.^[11] Solange die aktive Spezies sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch bei den elektrochemischen Umsetzungen nicht eindeutig charakterisiert ist, wollen wir eine Beteiligung von Aluminium am Allylierungsprozess nicht vollkommen ausschließen.
- [11] E. Kim, D. M. Gordon, W. Schmidt, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5500–5507; B. I. Methvin, T.-H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8957–8960.
- [12] Elektrolysen in DMF: N. Kurono, K. Sugita, M. Tokuda, *Tetrahedron* **2000**, 56, 847–854.
- [13] X.-H. Yi, Y. Meng, X.-G. Hua, C.-J. Li, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7472–7480.