

## Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit der spingesteuerten Stereoselektivität von Carbonyl-Alken-Photocycloadditionen\*\*

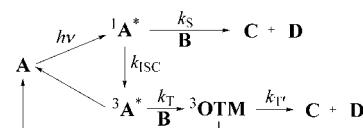
Axel G. Griesbeck,\* Samir Bondock und Murthy S. Gudipati\*

Die ungewöhnliche nichtlineare Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität von Paternò-Büchi-Photocycloadditionen elektronenreicher Cycloalkene an chirale Phenylglyoxylate war Basis für die Entwicklung des Isoinversionsprinzips durch Scharf und Mitarbeiter.<sup>[1]</sup> Der Einfluss der Multipizität des angeregten Zustandes auf die Diastereoselektivität der Photocycloaddition konnte dabei nicht erkannt werden, da aufgrund der hohen Interkombinations(ISC; intersystem crossing)-Geschwindigkeiten der eingesetzten Carbonylkomponenten von einer reinen (bimolekularen) Triplettreaktion ausgegangen worden war.<sup>[2]</sup> Jedoch wurde inkonsequenterweise eine Interkombination vom Triplett-1,4-Biradikal (2-Oxatetramethylen)<sup>[3]</sup> zurück zum Closed-Shell-Produkt als ein weiterer möglicher Selektionsschritt innerhalb des Isoinversionsprinzips nicht diskutiert.

Inversionseffekte bei Stereoselektivitäts/Temperatur-Korrelationen wurden auch für andere photochemische<sup>[4]</sup> und eine Vielzahl thermischer Prozesse beobachtet.<sup>[5]</sup> Trotz verschiedener Ansätze zum theoretischen Verständnis dieser Effekte<sup>[1]</sup> dauert die Kontroverse über deren Ursachen weiter an.<sup>[6]</sup> Ein vereinfachtes Modell interpretiert die Inversionspunkte als Wechsel zwischen zwei Selektionsebenen, die in unterschiedlichem Ausmaß von den Differenzen der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien gesteuert werden.<sup>[1]</sup> Alternativ dazu werden Inversionsregionen postuliert, die von einem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts herrühren.<sup>[7]</sup>

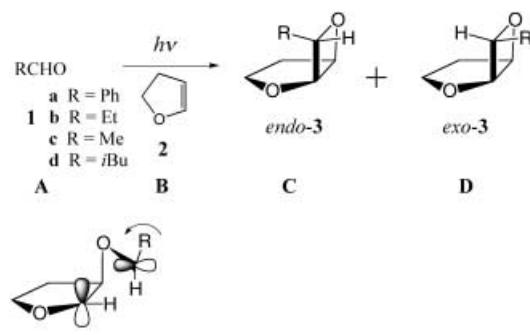
In den letzten Jahren haben wir eingehend den Mechanismus der terminalen C-C-Verknüpfung bei der Triplett-[2+2]-Photocycloaddition analysiert, wobei die Betrachtung der nichtinduzierten („einfachen“) Diastereoselektivität im Vordergrund stand.<sup>[8]</sup> Als wichtiges Merkmal für den Nachweis unterschiedlicher, einfacher Diastereoselektivitäten bei Singulett- und Triplettreaktionen erwies sich die Konzentrationsabhängigkeit der Stereoselektivität von Paternò-Büchi-

Reaktionen.<sup>[9]</sup> Jedes Paar aus Carbonyl- und Alkenkomponente ergab dabei eine charakteristische Substratkonzentration, bei der der Wechsel zwischen Singulett- und Triplettselektivität, also der Spinselkativität, gerade zur Hälfte durchlaufen wurde. Die Form der Diastereoselektivitäts/Konzentrations-Kurve spiegelt die verschiedenen kinetischen Beiträge zu diesem komplexen Reaktionsgeschehen wider (Schema 1). Die Selektivität C/D wird im Singulettfall ( $k_S$ ) durch die Geometrie der konischen Durchdringung bestimmt,<sup>[10]</sup> im Triplettfall ( $k_{T'}$ ) durch die Geometrie des 2-Oxatetramethylen-Biradikals (<sup>3</sup>OTM) bei der Spininversion.<sup>[11]</sup>



Schema 1. Verlauf der Photocycloaddition über Singulett- und Triplettzustand.

Unsere ursprüngliche Annahme war, dass sich die Aktivierungsparameter für diese prinzipiell unterschiedlichen Differenzierungsprozesse so stark unterscheiden, dass bei Temperaturänderungen charakteristische nichtlineare Verläufe auftreten. Um Effekte zu erfassen, die lediglich auf Viskositätsänderungen zurückgehen, haben wir zuerst die Triplett- und Singulett-Photocycloaddition bei verschiedenen Solvensviskositäten untersucht. Als typische Triplettreaktion wurde dabei die Photocycloaddition von Benzaldehyd **1a** an 2,3-Dihydrofuran **2** untersucht, deren Diastereoselektivität konzentrationsunabhängig ist (Schema 2).<sup>[9]</sup>



Schema 2. Photocycloaddition von **2** an **1a–d**.

Die Variation der Solvensviskosität über einen großen Bereich ( $\eta = 0.3\text{--}1500\text{ cP}$ )<sup>[12]</sup> führte zu einer geringfügigen Erhöhung der *endo*-Selektivität von 82 % auf 91 % (Tabelle 1, Abbildung 1).<sup>[13]</sup>

Deutlichere Effekte wurden bei den analogen Reaktionen mit den aliphatischen Aldehyden **1b–d** (bei 1 M Ausgangskonzentrationen) festgestellt. In allen Fällen stieg die Diastereoselektivität mit zunehmender Solvensviskosität an (der Wert für die Reaktion von **1b** in Glycerin ist in Abbildung 1 nicht eingetragen). In unserem mechanistischen Modell (Schema 1) begünstigt eine Zunahme der Solvensviskosität

[\*] Prof. Dr. A. G. Griesbeck, M. Sc. S. Bondock

Institut für Organische Chemie

Universität zu Köln

Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)

Fax: (+49) 221-470-5057

E-mail: griesbeck@uni-koeln.de

Priv.-Doz. Dr. M. S. Gudipati

Institut für Physikalische Chemie

Universität zu Köln

Luxemburgerstraße 116, 50939 Köln (Deutschland)

Fax: (+49) 221-470-5144

E-mail: murthy.gudipati@uni-koeln.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S.B. bedankt sich für ein Promotionsstipendium der ägyptischen Regierung.

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

Tabelle 1. Viskositätsabhängigkeit der Diastereoselektivität bei der Paternò-Büchi-Reaktion von **2** (1M) mit **1a** (1M) und **1b** (1M) bei 293 K.

Lösungsmittel	$\eta$ [P]	$k_{\text{Diff.}}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>	$k'_{\text{Diff.}}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ] <sup>[b]</sup>	<i>endo/exo</i> <sup>[c]</sup> für <b>2 + 1a</b>	<i>endo/exo</i> für <b>2 + 1b</b> <sup>[d]</sup>
<i>n</i> -Hexan	0.0033	$1.8 \times 10^{10}$	$2.9 \times 10^{10}$	82:18	45.3:54.7
Acetonitril	0.0036	$1.6 \times 10^{10}$	$2.6 \times 10^{10}$	82:18	45.3:54.7
<i>n</i> -Heptan	0.0041	$1.4 \times 10^{10}$	$2.3 \times 10^{10}$	85:15	48.6:51.4
Methanol	0.0060	$9.8 \times 10^9$	$1.6 \times 10^{10}$	84:16	49.6:50.4
Ethanol	0.012	$4.8 \times 10^9$	$7.9 \times 10^9$	86:14	50.4:49.6
<i>n</i> -Propanol	0.023	$2.5 \times 10^9$	$4.1 \times 10^9$	90:10	52.1:47.9
<i>n</i> -Butanol	0.029	$2.0 \times 10^9$	$3.3 \times 10^9$	87:13	53.6:46.4
<i>n</i> -Octanol	0.085	$6.9 \times 10^8$	$1.1 \times 10^9$	89:11	57.5:42.5
Ethylenglycol	0.20	$2.9 \times 10^8$	$4.7 \times 10^8$	83:17	59.0:41.0
1,2-Propandiol	0.56	$1.0 \times 10^8$	$1.6 \times 10^8$	87:13	60.5:39.5
1,4-Butandiol	0.89	$6.6 \times 10^7$	$1.1 \times 10^8$	91:9	72.6:27.4
Glycerin	15.0	$3.9 \times 10^6$	$6.3 \times 10^6$	[e]	80.2:19.8

[a]  $k_{\text{Diff.}} = 2 \times 10^5 T / \eta$ . [b]  $k'_{\text{Diff.}} = 8RT/2000\eta$  (Lit. [12]). [c] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der Produktmischung. [d] Bestimmt durch GC-Analyse der Produktmischung. [e] Konnte nicht bestimmt werden.

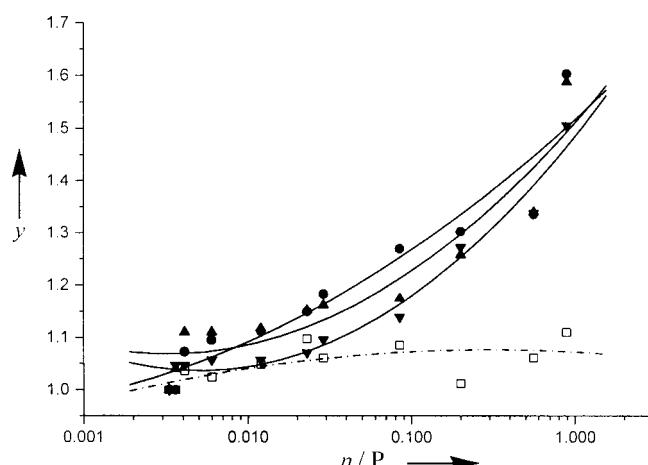


Abbildung 1. Viskositätsabhängigkeit der Diastereoselektivität bei der Paternò-Büchi-Reaktion von **2** mit **1a–d** (**1a**: □; **1b**: ●; **1c**: ▲; **1d**: ▼) bei 293 K;  $y = \text{endo/exo}$ -Diastereoselektivität (normiert auf 1.0 bei niedrigster Viskosität).

das Erreichen des Tripletts-Reaktionskanals durch Erniedrigung der Diffusionsgeschwindigkeit (um knapp 4 Zehnerpotenzen über den gesamten Viskositätsbereich).<sup>[14]</sup> Auf die Diastereoselektivität der abschließenden Bindungsbildung im *Triplettsfall* ( $k_{T''}$ , die von der Geometrie des <sup>3</sup>OTM<sup>[8, 11]</sup> bei der Spininversion abhängt, wirkt sich die Erhöhung der Solvensviskosität somit nur gering aus. Der Einfluss der Solvensviskosität auf die Diastereoselektivität der *Singulett*-Photocycloaddition ist, wie wegen des Kurvenverlaufs (Abbildung 1) vermutet werden kann, stärker ausgeprägt.

Die Temperaturabhängigkeit der Paternò-Büchi-Reaktion wurde zunächst an dem reinen Triplettsystem **1a** + **2** untersucht. Hierbei wurde nur ein minimaler, innerhalb der Messgenauigkeit zu vernachlässigender Einfluss festgestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Paternò-Büchi-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen untersuchten wir an dem Standardsystem **2** + **1b** in *n*-Hexan (Abbildung 2). Dieses war von uns bereits als Modell zur Bestimmung der unterschiedlichen Diastereoselektivitäten bei Singulett- und Tripletts-angeregten Carbonylverbindungen verwendet worden.<sup>[9]</sup>

Im Temperaturbereich zwischen –14 °C und +25 °C veränderte sich der Kurvenverlauf der Diastereoselektivitäts-

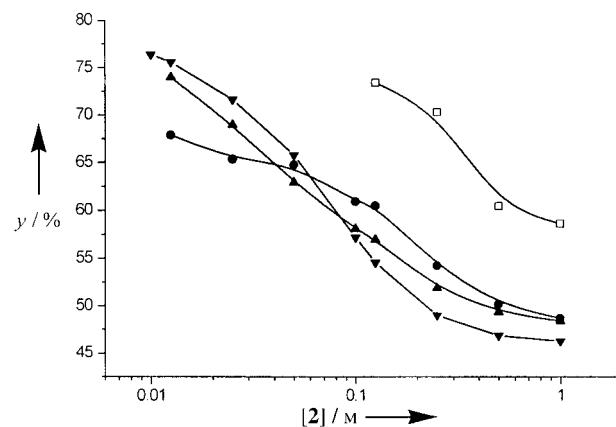


Abbildung 2. Konzentrationsabhängigkeit der Diastereoselektivität bei der Paternò-Büchi-Reaktion von **2** mit **1b** bei verschiedenen Temperaturen (+25 °C: ●; +10 °C: ▲; –14 °C: ▼; –78 °C: □) in *n*-Hexan;  $y = \text{endo}$ -Selektivität.

Konzentrations-Korrelation nur geringfügig, bei tiefen Temperaturen (–78 °C) verschiebt sich der Punkt der Isospinselektivität zu höheren Konzentrationen. Dies allein konnte noch nicht als Hinweis auf nichtlineare Temperaturabhängigkeiten gewertet werden, zeigte aber deutlich, dass bei Paternò-Büchi-Reaktionen mit Carbonylkomponenten, die vom S<sub>1</sub>- und vom T<sub>1</sub>-Zustand aus abreagieren können, sowohl die Konzentration der Substrate als auch die Reaktionstemperatur die einfache Diastereoselektivität stark beeinflussen. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der *endo/exo*-Selektivität bei konstanter Konzentration (1M) der Reaktanten untersucht. Bei den aliphatischen Aldehyden **1b–d** wurden ausgeprägte Temperatureffekte beobachtet, und es traten Inversionpunkte bei unterschiedlichen Temperaturen auf (Abbildung 3).

Die stärkste Abweichung von der Linearität wurde für das **1c/2**-System mit einer Inversionstemperatur von –17 °C beobachtet. Für diese Reaktion konnten wir aus der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit entnehmen,<sup>[9]</sup> dass der Acetaldehyd aus dem Tripletztatzen heraus mit hoher *endo*-Selektivität (bis zu 85 %) an **2** addiert, während die Reaktion aus dem Singulettzustand heraus mit mäßiger *exo*-Selektivität (bis zu 65 %) abläuft. Somit kann der Temperaturverlauf der Diastereoselektivität des **1c/2**-Systems qualitativ wie folgt

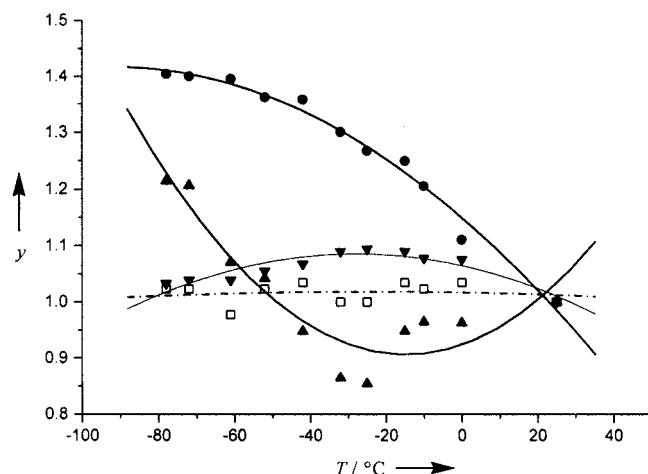


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Diastereoselektivität bei der Paternò-Büchi-Reaktion von **2** mit **1a–d** (**1a**: □; **1b**: ●; **1c**: ▲; **1d**: ▼) in *n*-Hexan;  $y = endo/exo$ -Diastereoselektivität (normiert auf 1.0 bei 23 °C).

interpretiert werden: Bei Raumtemperatur werden die Cycloaddukte **3c** bei hoher Substratkonzentration mit geringer *exo*-Selektivität überwiegend über den Singulettkanal gebildet. Diese Selektivität nimmt mit abnehmender Temperatur zu und erreicht einen Inversionspunkt bei –17 °C. Ab diesem Punkt gewinnt die Tripletts-Reaktivität so viel Einfluss, dass die Selektivitätskurve in Richtung *endo*-Selektivität ansteigt. Die Geschwindigkeit der Interkombination ( $k_{ISC}$ ) unter Bildung des  $T_1$ -Zustandes des Aldehyds sollte nur geringfügig temperaturabhängig sein.<sup>[15]</sup>

Die Selektivitätsumkehr tritt bei dem **1c/2**-System bei einer experimentell einfach zugänglichen Temperatur auf, geringfügig andere Aktivierungsparameter führen allerdings dazu, dass die Inversionstemperatur innerhalb unseres Temperaturfensters (ca. +40 °C bis –78 °C) nicht beobachtet werden kann. Dies könnte der Grund dafür sein, dass für das System **1b/2** keine Inversion festgestellt wurde. Wenn dies zutrifft, dann sollte man durch Veränderung der Substratkonzentration den Inversionspunkt in das Messfenster verschieben können. Dies gelang tatsächlich für **1b/2** durch Erhöhung der Konzentration auf 5 M (für beide Reaktanten), wobei ein Inversionspunkt bei –27 °C auftrat. Vermutlich wird in diesem Fall der Umkehrpunkt durch Konzentrationserhöhung von einem Bereich höherer in einen Bereich niedrigerer Temperaturen verschoben (Abbildung 4). Der umgekehrte Fall sollte bei Reaktionen eintreten, deren Inversionspunkt bei sehr tiefen Temperaturen liegt; ein solches Beispiel könnten wir bisher allerdings nicht experimentell bestätigen.

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter haben wir die Kurvenverläufe in Abbildung 4 simuliert. Die Simulationen wurden unter folgenden Überlegungen durchgeführt: Die Anteile  $P_j$  des über den Singulett- oder den Triplettskanal gebildeten *exo*- oder *endo*-Produkts sind durch Gleichung (1) gegeben (d.h. es werden vier Kanäle berücksichtigt: *exo* ( $j=1$ ) und *endo* ( $j=2$ ) aus dem Singulettzustand sowie *exo* ( $j=3$ ) und *endo* ( $j=4$ ) aus dem Triplettszustand des Aldehyds).

$$P_j = A_j e^{-E_j / RT} \quad (1)$$

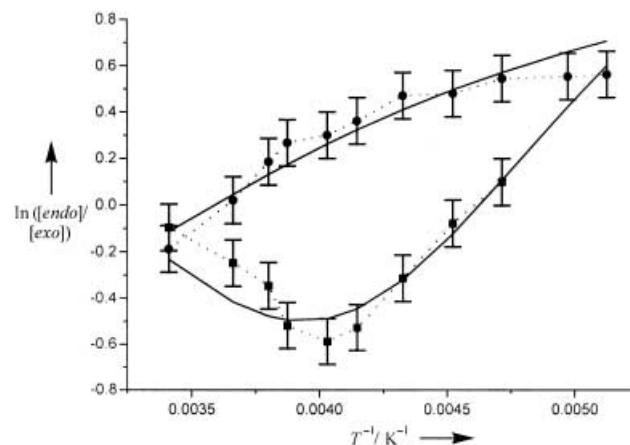


Abbildung 4. Auftragung von  $\ln([endo]/[exo])$  gegen  $T^{-1}$  für die Paternò-Büchi-Reaktion von **2** mit **1b** bei Konzentrationen von 1 M (●) und 5 M (■) mit simulierten Kurvenverläufen.

Wie man an der kurzen Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes von aliphatischen Aldehyden (Größenordnung 1 ns)<sup>[16]</sup> erkennt, wird die Reaktionswahrscheinlichkeit im Singulettkanal durch die molekulare Diffusion verringert. Dabei konkurrieren photophysikalische Desaktivierungsprozesse mit photochemischen Prozessen. Somit verringert sich in verdünnten Lösungen die Reaktionswahrscheinlichkeit aus dem Singulettkanal ( $R_S$ ), und die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der Triplettszustände ( $\phi_T$ ) steigt. Andererseits sind bei hohen Aldehydkonzentrationen weitere Reaktionen zu berücksichtigen – z.B. Lösung der angeregten Singulett- und Triplettszustände durch Aldehyd im Grundzustand –, sodass die Reaktivität aus dem Singulettkanal weniger stark zunimmt als erwartet. Bei Temperaturerniedrigung wird eine Abschwächung der Reaktion aus dem Singulettkanal erwartet. Aufgrund der ca. 200 mal höheren Lebensdauer der  $T_1$ -Zustände bei aliphatischen Aldehyden (200–400 ns)<sup>[16]</sup> sollte die Reaktionswahrscheinlichkeit aus dem Triplettskanal weniger stark temperaturabhängig sein.<sup>[17]</sup> Aus unseren bisherigen Untersuchungen wissen wir, dass die Reaktion von **1b** mit **2** bei Konzentrationen größer 1 M bei Raumtemperatur ausschließlich über den Singulettkanal verläuft.<sup>[18]</sup> Die – bezogen auf Raumtemperatur (300 K) – normalisierten temperaturabhängigen Reaktionswahrscheinlichkeiten für den Singulett- und Triplettskanal können durch die Gleichungen (2a, b) ausgedrückt werden. Der Exponent  $n$  beschreibt die Nichtlinearität der temperaturabhängigen Beiträge durch Diffusion, Viskosität und Konzentration.<sup>[19]</sup>

$$R_S = (T/300K)^n \quad (2a)$$

$$R_T = (1 - R_S)\phi_T \quad (2b)$$

Aus den konzentrationsabhängigen Messungen bei 300 K sind die *endo/exo*-Verhältnisse für die reinen Singulett- und Triplettsreaktionen bekannt.<sup>[9]</sup> Für den Singulettkanal lassen sich die Gleichungen (3) und (4) angeben.

$$S_{endo/exo}^{300K} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{A_2}{A_1} e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{300K R}} \quad (3)$$

$$E_1 = E_2 + 300K R \ln \left( \frac{S_{endo/exo}^{300K} A_1}{A_2} \right) \quad (4)$$

Für den Triplettskanal gilt die entsprechende Gleichung (5).

$$E_3 = E_4 + 300K R \ln \left( \frac{S_{endo/exo}^{300K} A_3}{A_4} \right) \quad (5)$$

Somit ergibt sich für das temperaturabhängige *endo/exo*-Verhältnis  $\Sigma$  die Gleichung (6).

$$\Sigma_{endo/exo}^T = \frac{R_S P_2 + (1 - R_S) \phi_T P_4}{R_S P_1 + (1 - R_S) \phi_T P_3} \quad (6)$$

Die simulierte *endo/exo*-Selektivität unter Verwendung dieser Parameter für Konzentrationen von **1b** und **2** von 1M und 5M ist in Abbildung 4 den experimentellen Daten gegenübergestellt.

Die Güte der Simulationen (trotz der hohen Parameterzahl) kommt dadurch zustande, dass nach Angleich der Parameter an die experimentellen Werte der 5-M-Versuchsreihe alle berechneten Parameter bis auf  $n$  und  $\phi_T$  zur Simulation der 1-M-Kurve konstant gehalten werden.<sup>[20]</sup>

Die beobachtete „Selektivitätsinversion“ kann qualitativ folgendermaßen interpretiert werden: Im Singulettkanal ist die Aktivierungsenergie für die Bildung des *exo*-Produktes ( $E_1$ ) wesentlich geringer als für die Bildung des *endo*-Produktes ( $E_2$ ), allerdings ist der präexponentielle Faktor für die Bildung des *endo*-Produktes  $A_2$  größer als für die Bildung des *exo*-Produktes  $A_1$ . Mit abnehmender Temperatur wird der exponentielle Term dominant, und mehr *exo*-Produkt wird gebildet.

Für den Triplettskanal ergibt sich eine völlig andere Situation: Während die Bildung sowohl des *endo*- als auch des *exo*-Produkts annähernd aktivierungslos verläuft, begünstigt der präexponentielle Faktor die Bildung des *endo*-Produkts. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergien sollte keine Temperaturabhängigkeit der Diastereoselektivität im Triplettskanal beobachtet werden. Dies wurde von uns für die Reaktion von **1a** mit **2** experimentell bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Wären nicht die Reaktionswahrscheinlichkeiten  $R_S$  und  $R_T$  temperaturabhängig, so würde man in diesem Fall *keine* Selektivitätsinversion beobachten. Die temperaturabhängigen Reaktionswahrscheinlichkeiten  $R_S$  und  $R_T$  spiegeln sich in den  $n$ - und  $\phi_T$ -Werten wider. Bei hohen Konzentrationen (5M) ist  $n$  groß, was auf eine schnellere Abnahme von  $R_S$  aus dem Singulettkanal hinweist. Dies kann mit einer verstärkten Konzentrationslöschung des S<sub>1</sub>-Zustandes erklärt werden. In gleicher Weise ist auch die relative Triplettsquantenausbeute  $\phi_T$  sehr klein, was auf eine effiziente physikalische- oder Reaktionslöschung des S<sub>1</sub>-Zustandes hinweist. Bei niedrigeren Konzentrationen wird  $n$  klein,  $R_S$  nimmt rasch mit der Temperatur ab und  $(1 - R_S)$  steigt ausgehend vom Wert 0 bei 300 K an. Entsprechend steigt der Wert für die relative Triplettsquantenausbeute  $\phi_T$  auf annähernd 1.0 an. Bei Konzentrationen von 1M konkurrieren Singulett- und Triplettskanal daher miteinander. Mit sinkender Temperatur nimmt der Triplettsbeitrag zu. Aufgrund der hohen *endo/exo*-Selektivität im Triplettskanal (5.6)<sup>[9]</sup> steigt das totale *endo/exo*-Verhältnis über den gesamten Temperaturbereich stetig an.

Die Simulationen zeigen keinen abrupten Wechsel in der Selektivitätsbeziehung an, wie im Rahmen des Isoinversionsprinzips erwartet wird,<sup>[1]</sup> sondern einen Umkehrbereich, wie

von Hale und Ridd postuliert.<sup>[7]</sup> Dieser Bereich ist nur unter bestimmten Randbedingungen experimentell zugänglich, sodass die Nichtlinearität häufig nicht festgestellt werden kann. In unserem Fall gelang es, durch Änderung der Substratkonzentrationen den Inversionsbereich zu beeinflussen und damit in den experimentell zugänglichen Bereich zu verschieben.

Eingegangen am 21. Juni 2001 [Z 17334]

- [1] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. W. Plath, J. Runsink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5367–5373.
- [2] Im Gegensatz dazu siehe die Reaktionen mit aromatischen Acylcyaniden: C. Źagar, H.-D. Scharf, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 967–969.
- [3] a) S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6255–6257; b) R. A. Caldwell, T. Majima, C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 629–630; c) S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3819–3822. Zur Terminologie: Eine Suche in der ISI Citation Database von 1993 bis 2001 ergab 1240 Treffer für „biradical\*“ und 886 Treffer für „diradical\*“.
- [4] a) N. Braussand, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14701–14712; b) J. Muzart, F. Hénin, J.-P. Pète, A. M'Boungou-M'Passi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2531–2534; c) J. Muzart, F. Hénin, S. J. Aboulhoda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 381–389; d) T. Bach, K. Jödicke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2457–2466; e) D. Becker, Y. Cohen-Arazi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8278–8284.
- [5] a) H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *103*, 480–518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477; b) D. Heller, H. Buschmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1964–1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1852–1854; c) A. Wiegers, H.-D. Scharf, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2303–2312; d) M. A. Meyer-Stork, D. Haag, H.-D. Scharf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 593–595; e) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1417–1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1329–1331; f) G. Cainelli, D. Giacomini, P. Galletti, *Chem. Commun.* **1999**, 567–572.
- [6] L. Liu, Q.-X. Guo, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 673–695.
- [7] K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 357–358.
- [8] A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 70–76.
- [9] A. G. Griesbeck, M. Fiege, S. Bondock, M. S. Gudipati, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3623–3625.
- [10] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2121–2132.
- [11] A. Kutateladze, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9279–9282.
- [12] Die  $\eta$ -Werte sind einem Beitrag über die Photodenitrogenierung von Azoalkanen über die Singulett-Route entnommen: W. Adam, V. Marti, C. Sahin, A. V. Trofimov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5002–5003.
- [13] Ein Einfluss der Solvenspolarität auf die Stereoselektivität ist bei dieser Reaktion nicht relevant – diese wirkt sich allerdings auf die Regioselektivität der Paternò-Büchi-Reaktion aus: A. G. Griesbeck, S. Buhr, M. Fiege, H. Schmickler, J. Lex, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3847–3854.
- [14] Dies ergibt sich aus der Debye-Gleichung  $k_{\text{diff}} = 2 \times 10^5 T/\eta$  (P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* **1942**, *82*, 265) sowie aus der modifizierten Gleichung  $k'_{\text{diff}} = 8RT/2000\eta$ . Siehe auch Diskussion in P. J. Wagner, I. Kochavar, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2232–2238.
- [15] Zu ISC bei Azoalkanen: M. H. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2333–2334; N. J. Turro, C. A. Renner, W. H. Waddell, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4320–4322; zu ISC bei aromatischen Kohlenwasserstoffen: J. B. Birks in *Organic Molecular Photophysics* (Hrsg.: J. B. Birks), Wiley, New York, **1973**, S. 39–45.
- [16] J. Kossanyi, S. Sabbah, P. Chaquin, J. C. Ronfart-Haret, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3307–3315.
- [17] Die Quantenausbeute für die „reine“ Triplettsreaktion von **1a** mit **2** wurde mit Valerenphenon-Aktinometrie bestimmt:  $\phi = 0.48$  (in Benzol). Zur Methode siehe: P. J. Wagner, A. E. Kempainen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7495–7499. Zur Anwendung des Verfahrens bei Paternò-Büchi-Reaktionen siehe: M. Abe, E. Torii, M. Nojima, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3426–3431.

- [18] Die Stern-Volmer-Auswertung der Fluoreszenzlösung von Propionaldehyd durch 2,3-Dihydrofuran ergab mit  $\tau(S_1) = 1.8 \times 10^{-9}$  s eine Löschgeschwindigkeitskonstante von  $k_q = 2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- [19] Versuche, die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Beiträge für die Simulation zu verwenden, führten zu unbefriedigenden Korrelationen.
- [20] Simulationsparameter für die Reaktion von **2** mit **1b**:  $E_1 = 157$ ,  $E_2 = 8992$ ,  $E_3 = -12.5$  und  $E_4 = 5.8 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $A_1 = 0.054$ ,  $A_2 = 1.599$ ,  $A_3 = 0.057$ ,  $A_4 = 0.327$ ; für 5 M:  $n = 8.99$ ,  $\phi_T = 0.0079$ ; für 1 M:  $n = 0.88$ ,  $\phi_T = 0.9975$ . Aus der Simulation resultieren die relativen Werte für die präexponentiellen Faktoren  $A_j$ .

eine Vorstufe für das Fragment  $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$  und wurde als Katalysator für die Aktivierung von C-H-Bindungen in Arenen und Alkanen sowie von Si-H-Bindungen verwendet.<sup>[9]</sup> Da Berichte über die Aktivierung von Bindungen zwischen Wasserstoff und Elementen der Gruppe 15 fehlen, stellten wir uns die Frage, in welcher Weise sekundäre Phosphane mit dem Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{TMS}))_2]$  **1a** reagieren würden.<sup>[10]</sup>

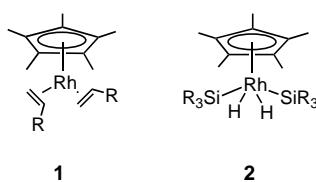
Erhitzt man Diphenylphosphan  $\text{HPPH}_2$  in Gegenwart katalytischer Mengen des Komplexes **1a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf  $140^\circ\text{C}$ , tritt ein spontaner Farbumschlag der Lösung von Gelb nach Rot ein. Dieser wird begleitet von der Bildung einer neuen Verbindung mit einem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -13.6$  ohne  $^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplung. Gleichzeitig verschwindet das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal für das P-H-Proton von  $\text{HPPH}_2$ , und ein Signal für molekularen Wasserstoff tritt bei  $\delta = 4.46$  auf [Gl. (1)]. Als

## Rhodium(I)-katalysierte Dehydrokupplung von Phosphanen\*\*

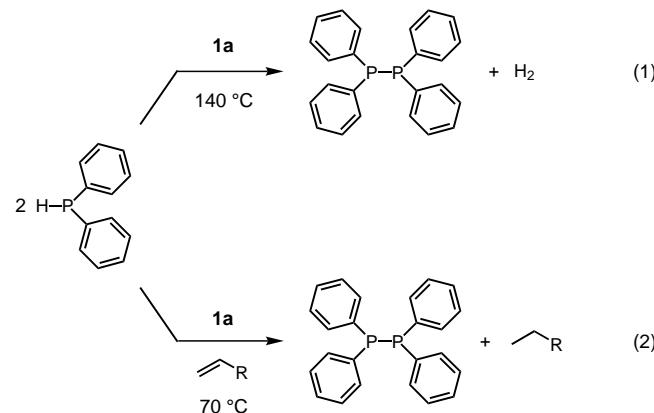
Volker P. W. Böhm und Maurice Brookhart\*

Zwar wurde die katalytische Dehydrokupplung von Phosphanen bereits mit den Gruppe-4-Metallocen-Katalysatoren  $[\text{K}(\text{thf})_2][\text{Cp}_2^*\text{ZrH}_3]$  und  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) beschrieben, doch ist diese Reaktion auf die Aktivierung primärer Phosphane  $\text{RPH}_2$  bei der Bildung (cyclischer) Oligomere und auf die Kreuzkupplung primärer und sekundärer Phosphane mit primären Silanen beschränkt.<sup>[1-3]</sup> Späte Übergangsmetalle wurden als Katalysatoren für diese Reaktionen nur in der Kreuzkupplung von Phosphanen mit Boran beschrieben.<sup>[4]</sup>

Komplexe des Typs  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{olefin})_2]$  **1** sind bekannt dafür, C-H-Bindungen in Arenen,<sup>[5]</sup> Olefinen,<sup>[6]</sup> Aldehyden<sup>[7]</sup> und



Alkanen<sup>[6, 8]</sup> sowie B-H-Bindungen<sup>[8]</sup> zu aktivieren. Die resultierenden Spezies wurden auch erfolgreich in Katalyzyklen integriert.<sup>[5-8]</sup> Der Rhodium(V)-Komplex **2** ist ebenfalls



Nebenreaktion wird die Hydrierung des Vinyltrimethylsilans beobachtet [Gl. (2)]. Das Produkt der Reaktion wurde durch Vergleich mit der Reinsubstanz als Tetraphenyldiphosphane  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  identifiziert.<sup>[11]</sup> Führt man das Experiment ohne den Katalysator **1a** durch, kann die Ausgangsverbindung  $\text{HPPH}_2$  vollständig zurückgewonnen werden. Mit Vinyltrimethylsilan im Überschuss findet die Kupplung bereits bei niedrigeren Temperaturen unter Hydrierung des Olefins und Freisetzung von molekularem Wasserstoff statt [Gl. (2)].

Um die generelle Anwendbarkeit dieser katalytischen Reaktion zu untersuchen, wurden verschiedene Diaryl- und Dialkylphosphane eingesetzt (Tabelle 1). Der Katalysator ist unempfindlich gegenüber elektronischen Effekten, allerdings spielt der sterische Anspruch der Phosphane eine entscheidende Rolle: Mesityl- ( $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), *tert*-Butyl- und Cyclohexyl-Substituenten verhindern die Kupplung (Nr. 8, 11 und 13), während Phenyl-, *para*-Anisyl-, Ethyl- und Isobutyl-Gruppen weitgehend toleriert werden (Nr. 5, 7, 9 und 10). Dicyclopentylphosphan hingegen reagiert nur sehr schleppend und stellt damit einen Grenzfall bezüglich der Reaktivität dar (Nr. 12). Die Aktivität des Katalysators wird an Umsatzzahlen (turnover numbers, TON) von bis zu 1300 Mol Produkt pro Mol Rh bei der Kupplung von  $\text{HPPH}_2$  (Nr. 6) deutlich. Etherfunktionalitäten werden toleriert (Nr. 7 und 17). Weiterhin kann  $\text{HPPH}_2$  bei  $110^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Vinyltrimethylsilan oder 3,3-Dimethyl-1-butene in guten Aus-

[\*] Prof. Dr. M. Brookhart, Dr. V. P. W. Böhm  
Department of Chemistry  
University of North Carolina at Chapel Hill  
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)  
Fax: (+1)919-962-2476  
E-mail: mbrookhart@unc.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH) und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für V.P.W.B.) unterstützt. Die Autoren danken O. Daugulis für die freundliche Überlassung von Dimesitylphosphan und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan.

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