

ten zu metallischem Silber, das eine rekonstruierte Oberfläche bildet, auf der O-Atome (γ -Zustand) stark chemisorbiert vorliegen. Diese stehen mit den O-Atomen (β -Zustand), die unterhalb der Ag-Oberfläche lokalisiert sind, in Verbindung. Alle Zustände ergeben Ag-O-Schwingungen, deren Raman-Banden bei deutlich unterschiedlichen Wellenzahlen zu beobachten sind. So konnte die entsprechende Bande von Ag_2O erstmals identifiziert werden.

Eingegangen am 18. August 1993 [Z 6293]

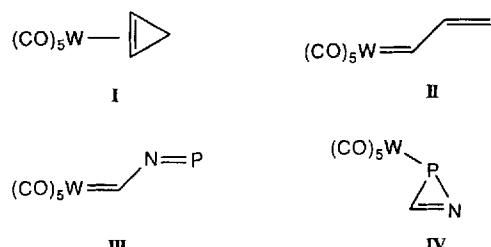
- [1] X. Bao, J. V. Barth, G. Lehmpfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl, G. Ertl, *Surg. Sci.* 1993, 284, 14.
- [2] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* 1993, im Druck.
- [3] I. Náray-Szabó, G. Argay, D. Szabó, *Acta Crystallogr.* 1965, 19, 180.
- [4] I. Náray-Szabó, K. Popp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963, 322, 286.
- [5] B. Pettinger, A. Friedrich, U. Tiedemann, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem.* 1990, 280, 49.
- [6] X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1993, 97, 322.
- [7] J. C. Hamilton, J. C. Farmer, R. J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* 1986, 133, 739.
- [8] N. Iwaraki, Y. Sasaki, Y. Nishina, *Surf. Sci.* 1988, 198, 524.
- [9] H. Matsuta, K. Hirokawa, *Appl. Spectrosc.* 1989, 43, 239.
- [10] S. S. Nandra, J. Bandekar, A. L. Cholli, *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1183.
- [11] J. A. Allen, P. H. Scaife, *Aust. J. Chem.* 1966, 19, 715.
- [12] T. L. Slager, B. J. Lindgren, A. J. Mallmann, R. G. Greenler, *J. Phys. Chem.* 1972, 76, 940.
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, 1984, S. 1099.
- [14] M. Schmalz, Ph. D. Thesis, Technische Universität Berlin, 1992.
- [15] A. N. Mansour, S. Dallek, C. R. Anderson, *Physica B* 1989, 158, 519.
- [16] A. N. Mansour, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 1006.
- [17] Ullmanns Encycl. Tech. Chem. 4. Aufl. 1972–1984, 1982, 21, 311.

Synthese der ersten 2H-1-Aza-2-phosphiren-Komplexe**

Rainer Streubel*, Jörg Jeske, Peter G. Jones und Regine Herbst-Irmer

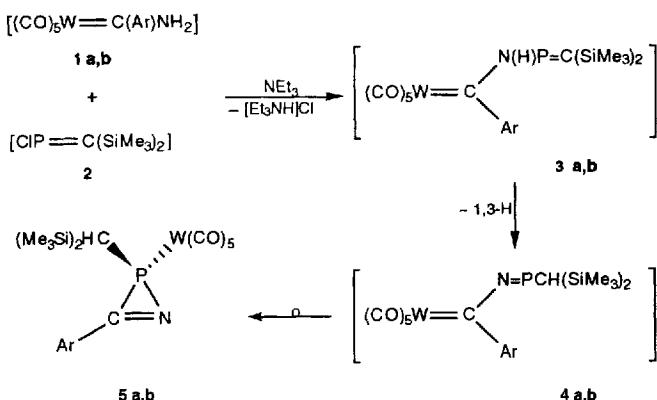
Die mechanistische Klärung präparativ wichtiger Reaktionen ist faszinierend, aber auch häufig sehr langwierig. So gelang es erst kürzlich, die Umlagerung **I** → **II** eines η^2 -Cyclopropen- in einen Vinylcarben-Komplex im Verlauf der Insertion eines Alkins in die Metall-Carben-C-Bindung eines Arylidens(pentacarbonyl)wolfram(0)-Komplexes nachzuweisen^[1], obgleich diese Reaktionsfolge präparativ viel genutzt wird^[2]. Beim Versuch, die ersten Derivate des mit **II** isolobalen 2-Aza-1-phosphira-4-wolframa-1,3-butadiens **III** zu synthetisieren, haben wir nun überraschenderweise ausschließlich zu **III** isomere 2H-1-Aza-2-phosphiren-Wolframkomplexe des Typs **IV** erhalten (Schema 1).

Unseres Wissens sind weder 2H-1-Aza-2-phosphiren noch dessen cyclische Isomere bekannt, auch über Komplexe mit diesen Dreiringen als Liganden ist bislang noch nicht berichtet worden^[3]. Die Umsetzung der Amino(aryl)carben-Wolfram-



Schema 1.

komplexe **1a, b**^[4] mit Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **2**^[5] in Gegenwart von Triethylamin ergibt unter milden Bedingungen die 2H-1-Aza-2-phosphiren-2-pentacarbonyl-Wolframkomplexe **5a, b** (Schema 2). Diese werden aus Pentan als gelbe, kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert.



Schema 2. Vorgeschlagene Reaktionssequenz zur Bildung der 2H-1-Aza-2-phosphiren-Wolframkomplexe **5a, b**. **1a, 3a–5a**: Ar = *p*-Tolyl; **1b, 3b–5b**: Ar = *p*-Anisyl.

Wenn auch keines der Intermediate isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, so erscheint doch die in Schema 2 zusammengefaßte Reaktionssequenz für die Bildung der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **5a, b** plausibel. Im Primärschritt der Reaktion wird unter Abspaltung von Triethylammoniumchlorid die P-N-Bindung zu den 3-Aza-2-phosphira-5-wolframa-1,4-pentadien-Derivaten **3a, b** geknüpft. Eine nachfolgende 1,3-Wasserstoffverschiebung in **3a, b** führt zur Bildung der P-N-Doppelbindung der Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2-Aza-1-phosphira-4-wolframa-1,3-butadiene **4a, b** – ähnliche 1,3-Wasserstoffverschiebungen sind bereits zur Synthese eines Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Iminophosphans^[6] und zur Synthese von (1-Dialkylaminopropyliden)-aminocarben-Komplexen^[7] genutzt worden. Eine sich unmittelbar anschließende Valenzisomerisierung der Verbindung **4a, b**, möglicherweise über eine metallacyclische Zwischenstufe unter Bildung der C-N-Doppelbindung und eine nachfolgende Verschiebung des Pentacarbonylwolfram-Fragments zum Phosphoratom, liefert die 2H-Azaphosphiren-Komplexe **5a, b**. Die Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **5a, b** sind durch Elementaranalysen, massenspektrometrische sowie IR-^[8] und NMR-spektroskopische Untersuchungen (Tabelle 1) belegt. Die Phosphoratome in **5a, b** ergeben jeweils ein Resonanzsignal im Hochfeldbereich des ^{31}P -NMR-Spektrums (**5a**: $\delta = -111.19$ ($^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 293.09$ Hz), **5b**: $\delta = -115.1$ ($^1\text{J}(\text{P}, \text{W}) = 292.5$ Hz)), wobei die großen Beträge der $^1\text{J}(\text{P}, \text{W})$ -Kopplungskonstanten charakteristisch für eine direkte Bindung des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragments an das Phosphoratom sind. Das ^{13}C -NMR-Signal des Iminkohlenstoffatoms (**5a**: $\delta = 191.44$

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387

Dr. R. Herbst-Irmer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Göttingen
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **5a**, **b** und **6** [a].

5a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.10$ (s, 9 H, SiMe₃), 0.29 (s, 9 H, SiMe₃), 0.71 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 2.8$ Hz, 1 H, PCH), 2.48 (s, 3 H, p-CH₃), 7.43 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 2 H, m-H), 7.91 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 2 H, o-H); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.35$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.13$ Hz, SiMe₃), 2.14 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.04$ Hz, SiMe₃), 22.02 (s, Ph-CH₃), 27.44 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 24.24$ Hz, PCH), 123.79 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 15.08$ Hz, Ph), 129.62 (s, Ph), 130.47 (s, Ph), 145.30 (s, Ph), 191.44 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 1.44$ Hz, PCN), 195.91 (dd, $^2J(\text{C},\text{P}) = 9.11$ Hz, $^1J(\text{C},\text{W}) = 125.93$ Hz, cis-CO), 197.87 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 35.91$ Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -111.19$ (d, $^1J(\text{P},\text{W}) = 293.09$ Hz).

5b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.05$ (s, 9 H, SiMe₃), 0.31 (s, 9 H, SiMe₃), 0.71 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 2.77$ Hz, 1 H, PCH), 3.09 (s, 3 H, OCH₃), 6.57 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.82$ Hz, 2 H, m-H), 7.89 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.82$ Hz, 2 H, o-H); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.32$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.18$ Hz, SiMe₃), 2.15 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.20$ Hz, SiMe₃), 27.47 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 24.32$ Hz, PCH), 54.98 (s, OCH₃), 115.39 (s, Ph), 119.08 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 15.0$ Hz, Ph), 131.85 (s, Ph), 164.54 (s, Ph), 190.27 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 3.05$ Hz, PCN), 196.53 (dd, $^2J(\text{C},\text{P}) = 9.03$ Hz, $^1J(\text{C},\text{W}) = 126.01$ Hz, cis-CO), 198.09 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 35.38$ Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -115.1$ (d, $^1J(\text{P},\text{W}) = 292.5$ Hz).

6: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.10$ (s, 9 H, SiMe₃), 0.44 (s, 9 H, SiMe₃), 0.88 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 1.73$ Hz, 1 H, PCH), 2.51 (s, 3 H, p-CH₃), 7.53 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.19$ Hz, 2 H, m-H), 8.04 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.19$ Hz, 2 H, o-H); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.49$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.06$ Hz, SiMe₃), 2.94 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3.81$ Hz, SiMe₃), 21.90 (s, Ph-CH₃), 30.18 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 31.33$ Hz, PCH), 122.86 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 12.88$ Hz, Ph), 128.98 (s, Ph), 130.30 (s, Ph), 146.14 (s, Ph), 195.17 (s, cis-CO), 196.31 (s, trans-CO), 197.39 (s, cis-CO), 199.39 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 40.71$ Hz, trans-CO), 201.64 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 1.44$ Hz, PCN); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -62.0$ (d, $^1J(\text{P},\text{W}) = 305.02$ Hz).

[a] Alle Spektren von **5a** und **6** in CDCl₃ von **5b** in C₆D₆, 25 °C; $^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 50.3 MHz, $^{31}\text{P-NMR}$: 81.0 MHz; die deuterierten Lösungsmittel wurden als interner Standard und 85 proz. H₃PO₄ als externer Standard benutzt.

($^1J(\text{C},\text{P}) = 1.44$ Hz); **5b**: $\delta = 190.27$ ($^1J(\text{C},\text{P}) = 3.05$ Hz) ist gegenüber den entsprechenden Signalen von 3-Aryl-2*H*-azirinen^[19] deutlich tieffeldverschoben. Die Beträge der $^1J(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von **5a**, **b** sind bemerkenswert klein; 1-Aryl-1*H*-phosphiren-Komplexe zeigen das gleiche Phänomen^[10].

Die vorgeschlagene Konstitution der Verbindungen **5a**, **b** konnte im Fall von **5a** durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die jedoch keine signifikanten Unterschiede aufweisen^[11]. Wie in Abbildung 1 gezeigt, ist die 2*H*-1-Aza-2-phosphiren-Einheit in **5a** durch eine kurze C1-N1-Bindung, wie sie auch in 2*H*-Azirin-Palladiumkomplexen beobachtet wird^[19], charakterisiert (126.5(11)/126.2(11) pm). Als eine Folge dieser kurzen C1-N1-Bindung in **5a** tritt ein sehr spitzer endocyclischer Winkel von 41.6(4) $^\circ$ sowie von 41.8(4) $^\circ$ am Phosphoratom auf. Die sehr kurze C1-C3-Einfachbindung (145.8(12)/147.0(12) pm) zeigt deutlich eine π -Wechselwirkung der beiden Ringsysteme in **5a** an (Interplanarwinkel 2° sowie 3°). Hier stellt sich nun die Frage, ob es mit geeigneten Substituenten am Phenylring möglich ist, die 2*H*-1-Aza-2-phosphiren-Einheit zu stabilisieren oder zu destabilisieren und so im letzteren Fall Isomerisierungen dieses Rings zu induzieren.

Als Beispiel für den nucleophilen Charakter des 2*H*-Aza-phosphiren-Komplexes **5a** soll die Umsetzung von **5a** mit [W(CO)₅(thf)]^[12] dienen. Die Reaktion führt glatt und unter Erhaltung des dreigliedrigen Rings zu dem orangefarbenen 1,2-Bis(pentacarbonylwolfram)-1-aza-2-phosphiren-Derivat **6** [Gl. (a)].

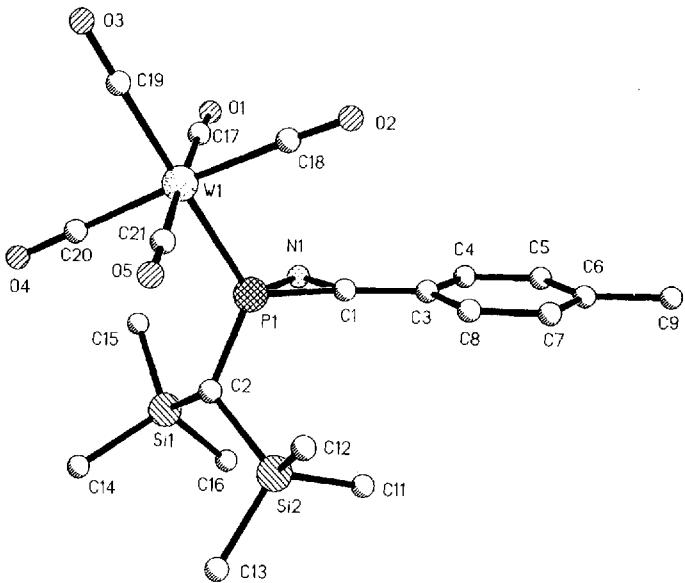
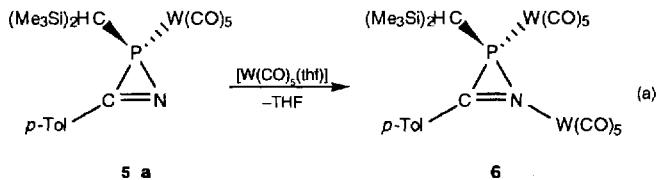


Abb. 1. Eines der zwei unabhängigen Moleküle von **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Werte für beide Moleküle): P1-C1 176.5(9), 174.9(9), P1-C2 180.1(8), 180.3(8), P1-N1 179.3(8), 178.9(9), P1-W1 247.0(2), 247.9(2), N1-C1 126.5(11), 126.2(11), C1-C3 145.8(12), 147.0(12); C1-P1-N1 41.6(4), 41.8(4), C1-N1-P1 68.0(5), 67.4(6), N1-C1-P1 70.4(6), 70.8(6), N1-C1-C3 134.5(8), 132.6(8), C3-C1-P1 154.9(7), 156.6(6).

Die η^1 -Koordination des [W(CO)₅]-Fragments am Stickstoffatom hat nicht nur einen deutlich entschirmenden Einfluß auf die beiden anderen Ringatome, sondern auch auf die Phenylkohlenstoffatome in **6** (vgl. NMR-Daten in Tabelle 1). Sowohl das NMR-Signal des Phosphor- als auch das des Kohlenstoffatoms im Dreiring von **6** sind im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **5** signifikant tieffeldverschoben (**5a**, **6**: $\delta^{31}\text{P} = -111.19$, -62.0 ; $\delta^{13}\text{C} = 191.44$, 201.64); darüber hinaus sind die Beträge der exocyclischen $^1J(\text{C},\text{P})$ - und $^1J(\text{P},\text{W})$ -Kopplungskonstanten deutlich erhöht.

Wie diese Ergebnisse zeigen, lassen sich Amino(aryl)carben-Wolframkomplexe für die Synthese neuartiger Phosphaheterocyclen nutzen.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **5a**, **b**: Eine Lösung von 1.5 mmol **1a**, **b** in 15 ml Et₂O wird unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit 0.34 g (1.5 mmol) **2** sowie 5 mL NEt₃ versetzt und zwei Tage gerührt. Die orangene Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit 30 mL Pentan versetzt, anschließend filtriert und der Filtrationsrückstand zweimal mit 5 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf 10 mL eingeengt und auf -30°C abgekühlt, wobei kristalline Feststoffe ausfallen. Diese werden mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum (10^{-3} mbar) von Lösungsmittelresten befreit. **5a**: gelbe Kristalle, 49% Ausbeute, Schmp. 104–105 °C (Zers.); **5b**: gelb-orange Kristalle, 45% Ausbeute; Schmp. 103–104 °C (Zers.).

6: 0.6 g (0.95 mmol) **5a** in 20 mL THF werden bei 0°C mit 100 mL einer 0.095 M [W(CO)₅(thf)]-Lösung versetzt und 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck auf 15 mL eingeengt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand mit 50 mL Pentan aufgenommen, abfiltriert und wieder bis zur Trockene eingeengt. Nimmt man den Rückstand mit 15 mL Et₂O auf, so verbleibt **6** im Rückstand. Der Feststoff wird von der Lösung separiert, zweimal mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Oranges Pulver, 69% Ausbeute, Schmp. 121 °C (Zers.).

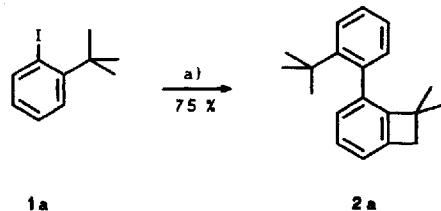
Eingegangen am 6. August 1993 [Z 6264]

- [1] H. Fischer, J. Hofmann, E. Mauz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 998.
[2] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587, zit. Lit.

- [3] 1*H*-Diphosphiren sind sowohl in der unkomplexierten (**a**) als auch in der komplexierten Form (**b**) bekannt: a) E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673; b) R. Streubel, N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *77*, 229.
- [4] Die Amino(aryl)carben-Wolframkomplexe **1a, b** wurden nach bekannten Verfahren dargestellt: E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1339.
- [5] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4957.
- [6] R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1245.
- [7] K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3597.
- [8] Ausgewählte IR-spektroskopische und MS-Daten von **5a, b** und **6-5a**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2073 s ($\text{C}=\text{O}$), 1985 s ($\text{C}=\text{O}$), 1960–1919 vs, b ($\text{C}=\text{O}$), 1602 m ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z = 631 (M^+). **5b**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2072 s ($\text{C}=\text{O}$), 1984 s ($\text{C}=\text{O}$), 1964–1912 vs, b ($\text{C}=\text{O}$), 1600 m ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z = 647 (M^+). **6**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2078 s ($\text{C}=\text{O}$), 2065 s ($\text{C}=\text{O}$), 1996 s ($\text{C}=\text{O}$), 1964–1913 vs, b ($\text{C}=\text{O}$), 1603 m ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} . Korrekte Elementaranalysen für **5a, b** und **6**.
- [9] A. Hassner, C. A. Bunnell, K. Haltiwanger, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 57.
- [10] a) F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1323; b) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5a**: $C_{20}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{PSi}_2\text{W}$, monoklin, Raumgruppe Cc , a = 1393.4(5), b = 1392.1(3), c = 2714.1(9) pm, β = 99.58(3) $^\circ$, V = 5.191(3) nm 3 , Z = 8, μ = 4.6 mm $^{-1}$, T = –130 $^\circ\text{C}$. Ein gelber, ca. 0.4 \times 0.4 \times 0.4 mm großer Kristall wurde in Inertöl (Typ RS 3000, Riedel de Haen) montiert. Auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 6276 Intensitäten bis $2\theta_{\max}$ = 55 $^\circ$ gemessen, von denen nach einer Absorptionskorrektur 6208 unabhängig waren und 6198 für alle Berechnungen verwendet wurden (Programm SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1993). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und auf F^2 anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige Gütefaktor $wR(F^2)$ betrug 0.069, mit einem konventionellen $R(F)$ 0.032 für 555 Parameter und 262 Restraints. Die Struktur ist durch eine schwere Pseudosymmetrie geprägt; die Intensitätsstatistik und die größten Peaks der Patterson-Funktion deuten auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ hin, in der jedoch nur die Lage des W-Atoms bestimmt werden konnte. Erst in Cc (mit zwei unabhängigen Molekülen) konnte die Struktur erweitert werden; die Wahl der Raumgruppe wurde dann durch eine χ -Verfeinerung [H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect A* **1983**, *39*, 876] bestätigt, wobei x auf den Wert –0.002(8) verfeinert wurde. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400333 angefordert werden.
- [12] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.

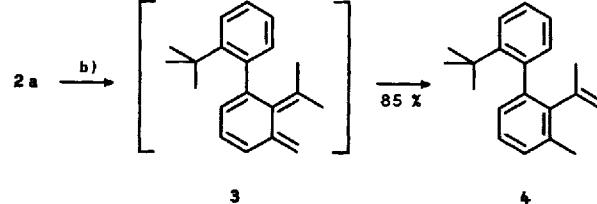
talisierte C-H-Aktivierung an einer *tert*-Butylgruppe beobachtet wird.

1-*tert*-Butyl-2-iodbenzol **1a**^[3] wird unter Palladiumkatalyse in 75% Ausbeute zum gespannten 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-Derivat **2a** kondensiert (Schema 1, spektroskopische Daten dieser und weiterer neuer Verbindungen siehe Tabelle 2)^[4]. Bei einer ähnlichen Kupplungsreaktion von 2-Iodanisol^[2c] war bisher ungeklärt, ob das Heteroatom entscheidend zur C-H-Aktivierung beiträgt. Der nun vorliegende Befund belegt, daß die intramolekulare C-H-Aktivierung an Alkylgruppen als ein allgemeines Reaktionsprinzip nicht von einer zusätzlichen Aktivierung durch ein Heteroatom abhängt.



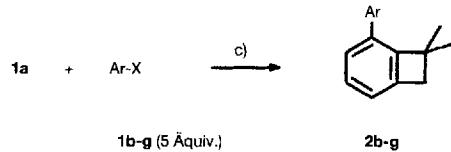
Schema 1. Homo-Kupplung von **1a**; a) 2.5 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, N,N -Dimethylformamid (DMF), N_2 , 4 d, 105–110 $^\circ\text{C}$.

Zum chemischen Strukturbeweis wurde **2a** bei 200 $^\circ\text{C}$ thermolysiert (Schema 2). Dabei wird durch eine pericyclische Reaktionskaskade (1. Ringöffnung zur *ortho*-chinoiden Verbindung **3**; 2. [1,5]-Wasserstoffverschiebung unter Rearomatisierung)^[5] das substituierte Biphenyl **4** gebildet.



Schema 2. Thermolyse von **2a**; b) 1,2-Dichlorobenzol, 24 h, 200 $^\circ\text{C}$.

Mit Versuchen zu gekreuzten Kupplungsreaktionen wurde die Anwendungsbreite der neuen Anellierungsreaktion ausgelotet. Die Arylhalogenide **1b–g** werden als zweite Kupplungskomponente im Überschuß eingesetzt (Schema 3). Während mit



Schema 3. Kreuzkupplungen von **1a** mit den Arylhalogeniden **1b–g**; c) 10 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, DMF, N_2 , 4 d, 105–110 $^\circ\text{C}$. Ar siehe Tabelle 1.

4-Bromtoluol **1b** und 4-Bromanisol **1c** (X = Br) die Kupplungsprodukte **2b** bzw. **2c** in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 1), wird durch die reaktiveren Arylhalogenide 4-Iodanisol **1c** (X = I) und 4-Brombenzoësäureethylester **1e** der Domino-Kupplungsprozeß inhibiert. Es dominiert dann die Palladium-katalysierte Ullmann-Reaktion^[6] von **1c**

Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung von *tert*-Butyl-Gruppen: einfache Synthese von 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-Derivaten **

Gerald Dyker *

Zur Aktivierung reaktionsträger C-H-Bindungen sind Metallierungsreaktionen häufig das Mittel der Wahl. Präparativ besonders interessant ist dabei der Einsatz von Übergangsmetallen für eine katalytische Reaktionsführung. Während die Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung an sp^2 -Kohlenstoffzentren als ein Schlüsselschritt zur selektiven Funktionalisierung von Alkenen und Arenen inzwischen etabliert ist^[1], sind solche Reaktionen am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff, die vielfältige Synthesemöglichkeiten eröffnen könnten, weitgehend unerschlossen^[2]. Hier wird nun von einer neuen Domino-Kupplungsreaktion berichtet, in deren Verlauf erstmals eine Palladium-ka-

[*] Dr. G. Dyker

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5388

[**] Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert. – 4. Mitteilung: G. Dyker, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6426–6428.