

- [3] 1-H-Diphosphirene 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: F. 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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2073 \text{ s (C=O)}$ ,  $1985 \text{ s (C=O)}$ ,  $1960-1919 \text{ vs, b (C=O)}$ ,  $1602 \text{ m (C=N)}$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI,  $70 \text{ eV}$ ,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z = 631 (M^+)$ . **5b**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2072 \text{ s (C=O)}$ ,  $1984 \text{ s (C=O)}$ ,  $1964-1912 \text{ vs, b (C=O)}$ ,  $1600 \text{ m (C=N)}$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI,  $70 \text{ eV}$ ,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z = 647 (M^+)$ . **6**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2078 \text{ s (C=O)}$ ,  $2065 \text{ s (C=O)}$ ,  $1996 \text{ s (C=O)}$ ,  $1964-1913 \text{ vs, b (C=O)}$ ,  $1603 \text{ m (C=N)}$   $\text{cm}^{-1}$ . 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**:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{PSi}_2\text{W}$ , monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 1393.4(5)$ ,  $b = 1392.1(3)$ ,  $c = 2714.1(9) \text{ pm}$ ,  $\beta = 99.58(3)^\circ$ ,  $V = 5.191(3) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\mu = 4.6 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = -130^\circ\text{C}$ . Ein gelber, ca.  $0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$  großer Kristall wurde in Inertöl (Typ RS 3000, Riedel de Haën) montiert. Auf einem Stoe-STAD14-Diffraktometer wurden mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung  $6276$  Intensitäten bis  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$  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  $262$  Restriktionen. 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  $x$ -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. Strohmeyer, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.

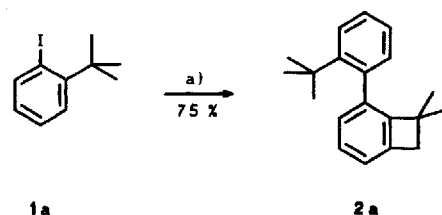
## Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung von *tert*-Butyl-Gruppen: einfache Synthese von 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-Derivaten\*\*

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  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffzentren als ein Schlüsselschritt zur selektiven Funktionalisierung von Alkenen und Arenen inzwischen etabliert ist<sup>[1]</sup>, sind solche Reaktionen am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff, die vielfältige Synthesemöglichkeiten eröffnen könnten, weitgehend unerschlossen<sup>[2]</sup>. Hier wird nun von einer neuen Domino-Kupplungsreaktion berichtet, in deren Verlauf erstmals eine Palladium-ka-

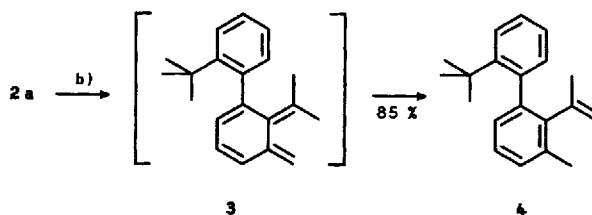
talysierte C-H-Aktivierung an einer *tert*-Butylgruppe beobachtet wird.

1-*tert*-Butyl-2-iodbenzol **1a**<sup>[3]</sup> 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)<sup>[4]</sup>. Bei einer ähnlichen Kupplungsreaktion von 2-Iodanisol<sup>[2c]</sup> 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.



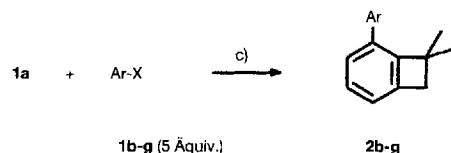
Schema 1. Homo-Kupplung von **1a**; a) 2.5 Mol-%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ ,  $N,N$ -Dimethylformamid (DMF),  $\text{N}_2$ , 4 d,  $105-110^\circ\text{C}$ .

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)<sup>[5]</sup> das substituierte Biphenyl **4** gebildet.



Schema 2. Thermolyse von **2a**; b) 1,2-Dichlorbenzol, 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

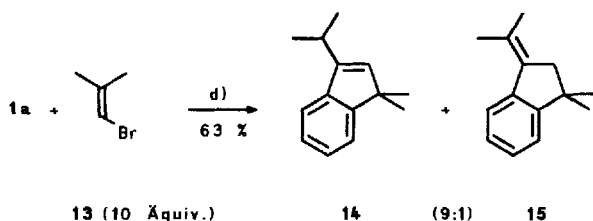


Schema 3. Kreuzkupplungen von **1a** mit den Arylhalogeniden **1b-g**; c) 10 Mol-%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ , DMF,  $\text{N}_2$ , 4 d,  $105-110^\circ\text{C}$ . Ar siehe Tabelle 1.

[\*] 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.





Schema 6. Kreuzkupplung von **1a** mit Vinylbromid **13**; d) 10 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nBu<sub>4</sub>NBr, DMF, N<sub>2</sub>, 3 d, 105–110 °C.

gruppe, insbesondere durch Einbeziehung von Silylgruppen, soll auch der Zusammenhang von Strukturparametern und Kupplungsverlauf geklärt werden.

### Experimentelles

**2a:** Ein Gemisch aus 520 mg (2 mmol) **1a**, 11 mg (0.05 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 1.1 g (8.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 645 mg (2.0 mmol) nBu<sub>4</sub>NBr in 10 mL DMF wird unter Stickstoff in einem verschließbaren Reaktionsgefäß 4 d bei 105–110 °C gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Wasser extrahiert man dreimal mit 50 mL Ether, filtriert die organischen Phasen adsorptiv über Kieselgel und destilliert das Lösungsmittel ab. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether) wird die am wenigsten polare Fraktion (R<sub>f</sub> = 0.34) isoliert. Kugelrohr-Destillation bei 100 °C/0.1 Torr ergibt 197 mg (75%) **2a** als farbloses Öl.

Eingegangen am 1. Juli 1993 [Z 6182]

- [1] a) R. F. Heck, *Org. React. N. Y.* **1982**, 27, 345–390; b) S. J. Tremont, H. U. Rahman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5759–5760.  
 [2] a) A. Sen, *Platinum Met. Rev.* **1991**, 35, 126–132; b) *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 421–428; c) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1079–1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1023–1025.  
 [3] M. S. Lesslie, U. J. H. Mayer, *J. Chem. Soc.* **1961**, 611–618.  
 [4] Die neuen Verbindungen **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2g**, **4** und **6b** wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, UV, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR), Massenspektrometrie und durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert; die NMR-Signale von **2g**, **4** und **6b** konnten anhand von 2D-NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, COLOC) und von NOE-Experimenten zugeordnet werden; für **15** konnten die <sup>1</sup>H-NMR-Daten erhalten werden (ausgewählte Daten in Tabelle 2).  
 [5] T. Kametani, M. Tsubuki, Y. Shiratori, Y. Kato, H. Nemoto, M. Ihara, K. Fukumoto, F. Satoh, H. Inoue, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2672–2676.  
 [6] G. Dyker, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 234–238.  
 [7] D. A. R. Happer, B. E. Steenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 19–24.  
 [8] a) A. J. Canty, *Platinum Met. Rev.* **1993**, 37, 2–7; b) *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83–90.  
 [9] H. A. Staab, C. M. Wittig, P. Naab, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2965–2981.

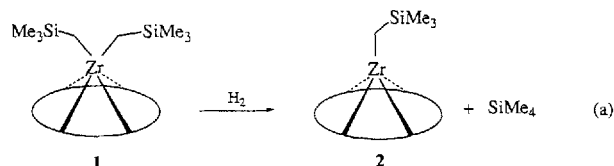
## Leichte Reduktion eines Dialkylzirconium(IV)-Octaethylporphyrin(OEP)-Komplexes durch H<sub>2</sub>: Kristallstrukturanalyse und spektroskopische Charakterisierung von [(OEP)ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Holger Brand und John Arnold\*

Bei unseren Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung von Olefinen mit [(OEP)ZrR<sub>2</sub>]-Komplexen (OEP = Octaethylporphyrin, R = Alkyl) beobachteten wir, daß sich in Abwesenheit von Olefin der Katalysator zu einer grünen, paramagnetischen Verbindung umsetzt. Diese konnten

wir nun für R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> rein isolieren und zeigen, daß es sich um den reduzierten Monoalkylkomplex [(OEP)-ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> mit Zirkonium in der formalen Oxidationsstufe +III handelt. Aus zwei Gründen ist dieser Befund sehr bemerkenswert: Erstens gibt es bisher kaum Informationen über Alkylzirkonium(III)-Verbindungen<sup>[4]</sup> und zweitens liegt hier das erste Beispiel für eine Reduktion von Zr<sup>IV</sup> zu Zr<sup>III</sup> durch molekularen Wasserstoff vor. Der kombinierte Einsatz mehrerer spektroskopischer Methoden machte jedoch eine differenzierte Betrachtung erforderlich, die eine zweite Resonanzform von **2** als neutrales Zirkonium(IV)-Porphyrin-Radikalanion<sup>[5]</sup> berücksichtigt. Schon früher hatten Reed et al. ähnliche Beobachtungen an reduzierten Eisenporphyrinen gemacht, so daß unsere Ergebnisse interessante Vergleiche zwischen den Porphyrinradikalen der frühen Übergangsmetalle mit den besser untersuchten der späten Übergangsmetalle<sup>[6, 7]</sup> ermöglichen.

Die Reaktion von [(OEP)Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>1+</sup> mit H<sub>2</sub> (1 atm) in Toluol bei 20 °C bewirkt einen Farbumschlag der Lösung von rot nach grün und liefert nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels in quantitativer Ausbeute den Monoalkylkomplex [(OEP)ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>2</sup> [Gl. (a); OEP ist durch einen Kreis



symbolisiert]. Durch Kristallisation aus Pentan bei –40 °C konnten blaue Kristalle des analysenreinen Komplexes **2** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **2** im Kristall (Abb. 1) läßt die fünffache Koordination des Zirkoniumatoms mit der Alkylgruppe in axialer Position gut erkennen<sup>[8]</sup>. Das Zirkoniumatom ist um 0.63 Å

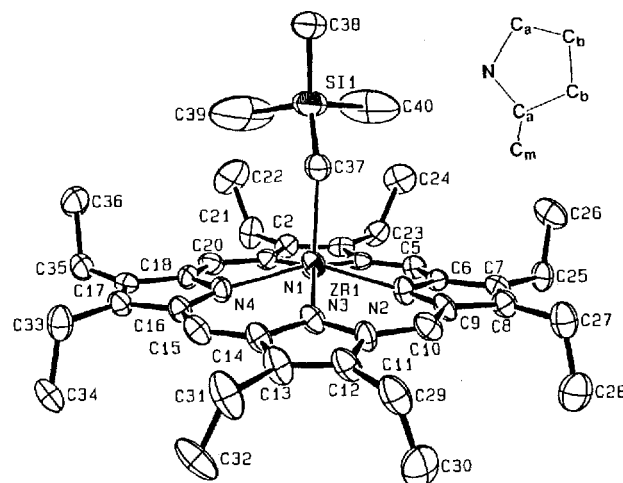


Abb. 1. Struktur eines der beiden voneinander unabhängigen Moleküle von [(OEP)ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>2</sup> im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C37 1.846(8); Zr1–N1 2.152(6); Zr1–N2 2.146(6); Zr1–N3 2.143(6); Zr1–N4 2.160(6); Zr1–C37–Si1 124.1(4).

[\*] Prof. Dr. J. Arnold, H. Brand  
 Department of Chemistry, University of California  
 Berkeley, CA 94720 (USA)  
 Telefax: Int. + 510/642-8369

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) und der Exxon Education Foundation gefördert. Wir danken Prof. S. Strauss, Fort Collins, Colorado, für hilfreiche Diskussionen.