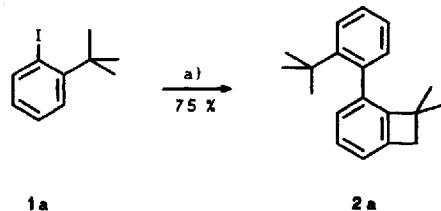


- [3] 1*H*-Diphosphiren sind sowohl in der unkomplexierten (**a**) als auch in der komplexierten Form (**b**) bekannt: a) E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673; b) R. Streubel, N. H. Tran Huy, L. Ricard, 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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2073 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1985 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1960–1919 vs, b ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1602 m ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  = 631 ( $M^+$ ). **5b**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2072 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1984 s ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1964–1912 vs, b ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1600 m ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  = 647 ( $M^+$ ). **6**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 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 ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . 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**:  $C_{20}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{PSi}_2\text{W}$ , monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a$  = 1393.4(5),  $b$  = 1392.1(3),  $c$  = 2714.1(9) pm,  $\beta$  = 99.58(3) $^\circ$ ,  $V$  = 5.191(3) nm $^3$ ,  $Z$  = 8,  $\mu$  = 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  $\chi$ -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.

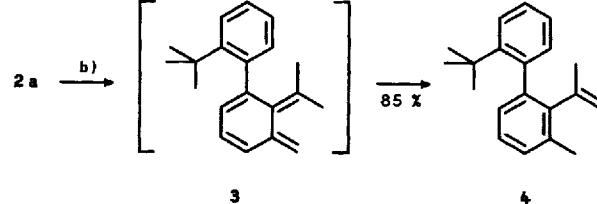
talisierte C-H-Aktivierung an einer *tert*-Butylgruppe beobachtet wird.

1-*tert*-Butyl-2-iodbenzol **1a**<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.



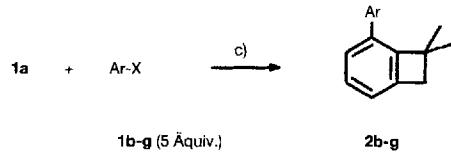
Schema 1. Homo-Kupplung von **1a**; a) 2.5 Mol-%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ ,  $N,N$ -Dimethylformamid (DMF),  $\text{N}_2$ , 4 d, 105–110  $^\circ\text{C}$ .

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-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-%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ , DMF,  $\text{N}_2$ , 4 d, 105–110  $^\circ\text{C}$ . Ar siehe Tabelle 1.

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<sup>[6]</sup> 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  $\text{sp}^2$ -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-

[\*] 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.

Tabelle 1. Kreuzkupplungen von **1a** mit den Arylhalogeniden **1b–g** zu den entsprechenden 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-Derivaten **2**.

Kupplungs- partner	Ar	X	Ausb. [a] [%]
<b>1b</b>	4-Methylphenyl	Br	56
<b>1c</b>	4-Methoxyphenyl	Br	59
	I	I	0
<b>1d</b>	3-Methoxyphenyl	Br	37
<b>1e</b>	Phenyl-4-carbonsäureethylester	Br	0
<b>1f</b>	4-Nitrophenyl-	Br	0
<b>1g</b>	2-Naphthyl	Br	11

[a] Ausbeute an **2**, durch Flash-Chromatographie isoliert.

(X = I) und **1e**; **1-tert-Butyl-2-iodbenzol 1a** wird kaum umgesetzt.

Vinylierte Arene **5**<sup>[7]</sup> und das Triphenylen-Derivat **6b** (Tabelle 2) können als Nebenprodukte der gekreuzten Kupplungsreaktionen isoliert werden (Schema 4) und lassen einen mehrstufigen Entstehungsmechanismus vermuten. Für die Hauptre-

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten [a] der Verbindungen **2a–2d**, **2g**, **4**, **6b**, **14** und **15** [4].

**2a:** Farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.22 (s, 3H), 1.23 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 2.92 (d, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, 1H; H<sub>a</sub>-7), 2.95 (d, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, 1H; H<sub>b</sub>-7), 7.00–7.05 (m, 3H), 7.10–7.16 (m, 2H), 7.28 (m, 1H), 7.54 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 26.39 (q), 27.77 (q), 33.03 (q), 36.67 (s), 44.95 (t; C-7), 46.00 (s; C-8), 122.00 (d), 124.42 (d), 125.70 (d), 127.11 (d), 127.40 (d), 128.70 (d), 132.98 (d), 137.89 (s), 139.62 (s), 141.46 (s), 147.78 (s), 150.78 (s)

**2b:** Farblose Nadeln, Schmp. 67–68 °C; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.46 (s, 6H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3H), 2.96 (s, 2H; H-7), 7.05 (m, 1H), 7.22 (m, 2H), 7.24–7.26 (m, 2H), 7.41 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.19 (q), 27.23 (q), 44.73 (t; C-7), 46.05 (s; C-8), 122.23 (d), 126.35 (d), 127.54 (d), 128.07 (d), 129.13 (d), 136.39 (s), 136.45 (s), 136.76 (s), 142.23 (s; C-6), 151.14 (s; C-1)

**2c:** Farbloser Feststoff, Schmp. 53 °C; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.46 (s, 6H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.96 (s, 2H; H-7), 3.85 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 6.95 (m, 2H; H-3', H-5'), 7.03 (m, 1H), 7.21–7.27 (m, 2H), 7.45 (m, 2H; H-2', H-6'); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 27.00 (q), 44.50 (t; C-7), 45.80 (s; C-8), 55.11 (q), 113.65 (d; C-3', C-5'), 121.78 (d), 125.94 (d), 127.36 (d), 129.05 (d; C-2', C-6'), 131.58 (s), 135.89 (s), 142.04 (s; C-6), 150.74 (s; C-1), 158.70 (s; C-4')

**2d:** Farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.47 (s, 6H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.97 (s, 2H; H-7), 3.85 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 6.88 (m, 1H), 7.04–7.12 (m, 3H), 7.24–7.28 (m, 2H), 7.32 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 27.24 (q), 44.74 (t; C-7), 45.08 (s; C-8), 55.31 (q), 112.74 (d), 113.74 (d), 120.74 (d), 122.63 (d), 126.44 (d), 127.56 (d), 129.36 (d), 136.34 (s), 140.75 (s), 142.28 (s), 151.22 (s), 159.62 (s)

**2g:** Farbloser Feststoff, Schmp. 91 °C; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.49 (s, 6H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.00 (s, 2H; H-7), 7.10 (m, 1H; H-5), 7.31 (m, 1H; H-4), 7.39 (m, 1H; H-3), 7.45–7.53 (m, 2H; H-6', H-7'), 7.67 (dd, J = 8.5, 1.7 Hz, 1H; H-3'), 7.84–7.91 (m, 3H; H-4', H-5', H-8'), 7.97 (,,s", 1H; H-1'); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 27.30 (q; CH<sub>3</sub>), 44.77 (t; C-7), 46.16 (s; C-8), 122.60 (d; C-5), 125.89 (d; C-6'), 126.21 (d; C-7), 126.66 (d; C-3'), 126.68 (d; C-3), 126.94 (d; C-1'), 127.68 (d; C-4), 127.69 (d; C-5'), 127.93 (d; C-4'), 128.15 (d; C-8'), 132.53 (s; C-4a'), 133.54 (s; C-8a'), 136.43 (s; C-2), 136.79 (s; C-2'), 142.31 (s; C-6), 151.56 (s; C-1)

**4:** Farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.17 (s, 9H), 1.74 (s, br, 3H; Vinyl-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H; Aryl-CH<sub>3</sub>), 4.76 (m, 1H), 5.08 (m, 1H), 6.99 (m, 1H; H-6'), 7.03 (m, 1H; H-6), 7.07 (m, 1H; H-5'), 7.09 (m, 1H; H-2), 7.17 (m, 1H; H-4), 7.25 (m, 1H; H-4'), 7.52 (m, 1H; H-3'); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 20.50 (q; Aryl-CH<sub>3</sub>), 24.54 (q, br [b]; Vinyl-CH<sub>3</sub>), 33.30 (q), 37.01 (s), 116.63 (t, br) 123.88 (d; C-5'), 124.97 (d; C-5), 126.85 (d; C-4'), 128.31 (d; C-3'), 128.40 (d; C-6), 128.71 (d; C-4), 133.14 (d; C-6'), 134.99 (s; C-3), 139.47 (s; C-1'), 141.74 (s), 144.11 (s), 147.35 (s; C-2')

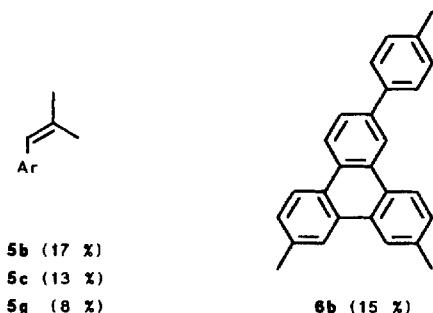
**6b:** Farbloser Feststoff, Schmp. 182 °C, kristallisiert aus Ether/Pentan; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.44 (s, 3H; Phenyl-CH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 6H), 7.32 (,,d", 2H; H-3', H-5'), 7.46 (m, 2H, H-6, H-11), 7.69 (m, 2H; H-2', H-6'), 7.81 (dd, J = 8.4, 1.9 Hz, 1H; H-3), 8.42 (s, br, 2H; H-8, H-9), 8.51 (,,d", „J" = 8.4 Hz, 1H; H-5), 8.58 (,,d", „J" = 8.4 Hz, 1H; H-12), 8.61 (,,d", „J" = 8.4 Hz, 1H; H-4), 8.76 (,,d", „J" = 1.9 Hz, 1H; H-1).

**14:** <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.25 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 1.28 (s, 6H), 2.84 (sept. d, J = 6.8, 1.1 Hz, 1H), 5.99 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 7.14–7.32 (m, 4H).

**15:** <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.26 (s, 6H), 1.87 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.51 (s, br, 2H), 7.14–7.32 (m, 3H), 7.52 (m, 1H)

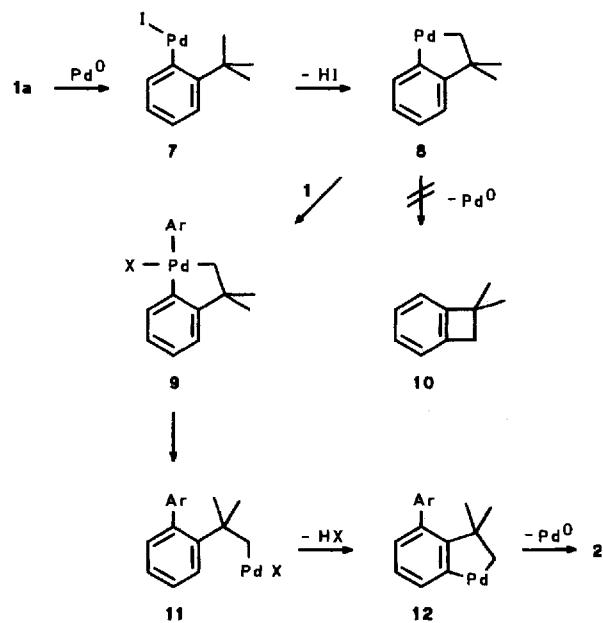
[a] <sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS; <sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

[b] Mehrere <sup>13</sup>C-NMR-Signale von **4** sind stark verbreitert, ein Singulett konnte nicht detektiert werden.



Schema 4. Nebenprodukte bei Kreuzkupplungen von **1a** mit den Arylhalogeniden **1b**, **1c**, **1g**. Ar siehe Tabelle 1.

aktion sollen mechanistische Vorstellungen erläutert werden, die sich in Einklang mit den experimentellen Befunden und in Analogie zur ähnlichen Kupplungsreaktion von 2-Iodanisol<sup>[12]</sup> entwickeln lassen (Schema 5). Die Cyclometallierung von **7** zu **8**

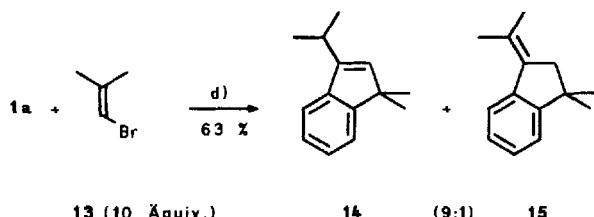


Schema 5. Vorstellungen zum Mechanismus der Kupplungsreaktionen von **1a** zu **2**. Als aktiver Katalysator werden Pd<sup>0</sup>-Komplexe angenommen.

unter intramolekulärer C-H-Aktivierung an der *tert*-Butylgruppe als entscheidender Reaktionsschritt dürfte einen Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup>-Pd<sup>II</sup>-Katalyzyclus<sup>[8]</sup> mit **9** und **11** als weitere reaktive Zwischenstufen einleiten. Die Bildung des 1,2-Dihydrocyclobutabenzols **10** durch reduktive Eliminierung von Pd<sup>0</sup> aus **8** konnte nicht nachgewiesen werden. Anscheinend übt der Arylsubstituent in **12** den entscheidenden sterischen Druck aus, um die Bildung der gespannten 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-Derivate **2** zu begünstigen.

Auch das Bromolefin **13** ist als Kupplungskomponente geeignet (Schema 6). In diesem Fall erfolgt der den Dominoprozeß terminierende Ringschluß unter Bildung der Inden-Derivate **14**<sup>[9]</sup> und **15**.

Die hier erstmals beschriebene Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung an *tert*-Butyl-Nachbargruppen ist ein neuer Basisprozeß für gekreuzte Kupplungsreaktionen, der einfache Synthesen speziell substituierter 1,2-Dihydrocyclobutabenzol- und Inden-Derivate ermöglicht. Durch Variationen der Nachbar-



Schema 6. Kreuzkupplung von **1a** mit Vinylbromid **13**; d) 10 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *n*Bu<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) *n*Bu<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. Kometani, 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. Carty, *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>]\*\*

Holger Brand und John Arnold\*

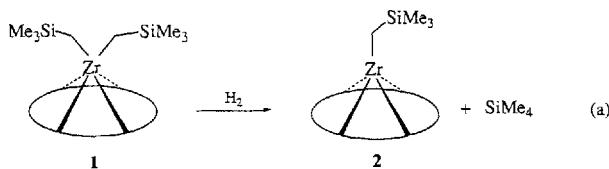
Bei unseren Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung von Olefinen mit [(OEP)ZrR<sub>2</sub>]-Komplexen (OEP = Octaethylporphyrin, R = Alkyl) beobachteten wir, daß sich in Abwesenheit von Olefin der Katalysator zu einer grünen, paramagnetischen Verbindung umsetzt. Diese konnten

\* 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.

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>] **2**<sup>[1–3]</sup> mit Zirconium in der formalen Oxidationsstufe + III handelt. Aus zwei Gründen ist dieser Befund sehr bemerkenswert: Erstens gibt es bisher kaum Informationen über Alkylzirconium(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 differenziertere Betrachtung erforderlich, die eine zweite Resonanzform von **2** als neutrales Zirconium(IV)-Porphyrin-Radikal anion<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>] **1**<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>] **2** [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 Zirconiumatoms mit der Alkylgruppe in axialer Position gut erkennen<sup>[8]</sup>. Das Zirconiumatom ist um 0.63 Å

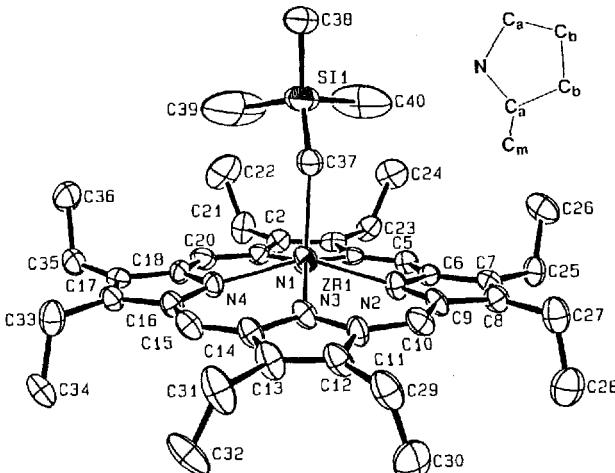


Abb. 1. Struktur der beiden voneinander unabhängigen Moleküle von [(OEP)ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>] **2** im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 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).