

$\rho_{\text{ber.}} = 1.309 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.04 \text{ mm}^{-1}$, Vierkreisdiffraktometer P2₁ (Syntex), $6.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$, MoK_α , Wyckoff-Scan, $T = -100^\circ\text{C}$, $N(hkl) = 18628$, davon 18406 $> -3\sigma(I)$, Lorenz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, min./max. Transmission: 0.63/0.99). Alle untersuchten Kristalle lagen nach (1 0 1) durch Pseudomeroedrie verzwilligt vor. Bei dem schließlich zur Strukturaufklärung verwendeten Individuum war jedoch der verfeinerte Volumenanteil der Minoritätskomponente sehr klein [0.0131(5)]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und mit der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) basierend auf F_o^2 -Werten verfeinert (SHELXL93). Pb-, Si- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome auf idealen Positionen berechnet und nach einem Reitermodell (AFIX 137) mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen. In zwei der vier symmetrieunabhängigen Molekülen weist das Bleiatom eine Lagefehlordnung auf, der durch ein Split-Modell Rechnung getragen wurde. 1068 Parameter, 64 Restraints, Restelektronendichte: $1.874/-1.074 \text{ e \AA}^{-3}$, $R1 [F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.067$, $wR2 = 0.141$, $\text{GOF} = 1.10$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-141531 ((1)₂) und CSD-141530 (2) angefordert werden.

[15] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 602.

[16] Siehe beispielsweise M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1489, zit. Lit.

[17] Siehe beispielsweise S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5623.

Die übergangsmetallkatalysierte Diborierung von Vinylarenen**

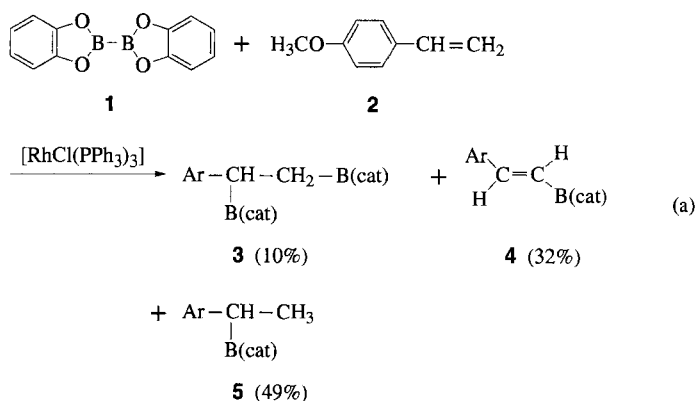
R. Thomas Baker*, Paul Nguyen, Todd B. Marder* und Stephen A. Westcott*

Dr. George W. Parshall zum 65. Geburtstag gewidmet

Auf die Entdeckung der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen und Alkinen^[1] folgten Untersuchungen analoger metallkatalysierter Additionen anderer Bor-Heteroatom-Bindungen^[2]. Tetraalkoxydiborane können allerdings auf konventionelle Art nicht an C-C-Mehrfachbindungen addiert werden^[3]. 1993 beschrieben Suzuki et al. dann eine platin-katalysierte Variante unter Verwendung eines Bis(pinakol)-derivates^[2d], die aber nur die Diborierung von Alkinen, nicht die von Alkenen ermöglichte. Die katalytische Diborierung von Alkenen zu 1,2-Bis(boronsäureestern) könnte einen neuen Zugang zu einer großen Vielfalt 1,2-difunktionaler organischer Verbindungen eröffnen^[4]. Reaktivitätsuntersuchungen an Bis(boryl)rhodiumkomplexen^[5a] und die Beobachtung der oxidativen Addition von B-B-Bindungen an Rh^I-Zentren^[5b] veranlaß-

ten uns, die Rh-katalysierte Diborierung von Vinylarenen unter Verwendung von $\text{B}_2(\text{cat})_2$ ($\text{cat} = 1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4$)^[6] zu untersuchen. Wir berichten nun über die ersten metallkatalysierten Additionen von B-B-Bindungen an C-C-Doppelbindungen.

Die metallkatalysierte Addition von **1** an 4-Vinylanisol **2** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt^[7]. Bei Verwendung typischer Rh-Hydroborierungskatalysatoren wie $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ [Gl. (a)] entstanden durch β -H-Eliminierung vorwiegend die Alkenyl- und Alkylboronsäureester **4** bzw. **5**^[8] und nur zu 10% der gewünschte 1,2-Bis(boronsäureester) **3**^[9].



Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß konkurrierende β -H-Eliminierungen durch Verwendung eines Rhodiumkomplexes mit einem chelatisierenden Bis(phosphan)liganden verhindert werden können^[10, 11]. Tatsächlich ergab die aktivere zwitterionische Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{dppb})\{\eta^6\text{-(cat)}\text{B(cat)}\}]$ ^[11] ($\text{dppb} = \text{Butan-1,4-diylbis(diphenylphosphan)}$) die höchste Ausbeute an **3** von allen Rhodiumkatalysatoren (44%). Doch auch hier konkurriert die β -H-Eliminierung noch (23% **5**, 22% $\text{ArCH}_2\text{B(cat)}_2$, **6**^[7])^[12].

Eine Möglichkeit zur Verhinderung der Eliminierung ist, ein Katalysatorsystem zu finden, in dem die Alkylmetallzwischenstufe gegenüber dem Alkenmetallhydrid stabilisiert ist. Da Alkengoldkomplexe für ihre Labilität bekannt sind und es keine einkernigen Goldhydride gibt^[13], haben wir versucht, Diborierungen mit Phosphangoldkomplexen zu katalysieren. Die Komplexe $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)_n]$, $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ und $n = 2, 3$, zeigten aber sogar bei 80°C nur eine geringe Aktivität. Kürzlich berichteten wir über die Synthese neuer Gold(I)-Komplexe, die voluminöse, elektronenreiche Bis(phosphan)liganden enthalten^[14]. Die Zugabe von zwei Äquivalenten dcppe (Ethan-1,2-diylbis(dicyclohexylphosphan)) zu kommerziell erhältlichem $[\text{AuCl}(\text{PET}_3)]$ lieferte ein Katalysatorsystem, das nur 1,2-Bis(boronsäureester) bildet^[15].

Dieses neue Katalysatorsystem reagiert selektiv mit Vinylarenen, einschließlich dem elektronenarmen $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH=CH}_2$, und einigen aktivierten Alkenen wie Allylbenzol^[7]. Polare Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid erhöhen zwar die Diborierungsgeschwindigkeit, aber der konkurrierende Abbau von **1** wurde ebenfalls beobachtet. Obwohl wir noch keine mechanistischen Studien durchgeführt haben, vermuten wir, daß das elektronenreiche Phosphan für die reversible B-B-Bindungsaktivierung durch das einwertige Goldzentrum benötigt wird (Schema 1)^[2d, 5b, 16]. Weitere Studien sind in Arbeit, um den Mechanismus aufzuklären und die Aktivität der Phosphangold-Katalysatorvorstufen für diese neue selektive Route zu 1,2-Bis(boronsäureestern) zu erhöhen.

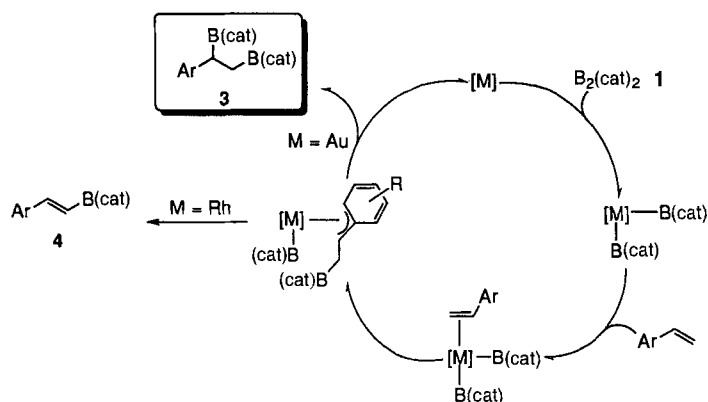
[*] Dr. R. T. Baker

Central Research and Development
Dupont Science and Engineering Laboratories
Experimental Station, Wilmington, DE 19880-0328 (USA)
Telefax: Int. + 302/695-8281

Prof. T. B. Marder, P. Nguyen
Department of Chemistry, University of Waterloo
Waterloo, Ontario N2L 3G1 (Kanada)

Dr. S. A. Westcott
Department of Chemistry, University of North Carolina
Chapel Hill, NC 27514 (USA)

[**] Beitrag Nr. 6936 der zentralen Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Dupont Science and Engineering Laboratories. Wir danken Todd W. Hunt, John Nguyen und Fred Davidson für ihre sachkundige technische Hilfe. T. B. M. dankt dem kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) für seine Unterstützung, P. N. und S. A. W. danken ihm für Stipendien.



Schema 1. Vorgeschlagener Cyclus für metallkatalysierte Diborierungen und die störende β -H-Eliminierung im Fall von $M = \text{Rh}$.

Experimentelles

Bei einer typischen Rh-katalysierten Diborierung wurde eine Lösung von 34 mg (0.25 mmol) **2** in 0.5 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$ zu einer Suspension aus 60 mg (0.25 mmol) **1** und 0.01 mmol Katalysator in 0.5 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$ gegeben und die Mischung 20 h gerührt. Nach dieser Zeit wurden die ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen. In mehreren Fällen wurde das ^1H -NMR-Spektrum 4–6 Wochen später erneut aufgenommen. Dabei zeigten sich keine signifikanten Veränderungen in den Produktverteilungen. Die Produktverteilungen wurden durch Vergleich der OMe-Signalintensitäten in den ^1H - und den ^{13}C -NMR-Spektren überprüft. Der 2.2.2-Tris(boronsäureester) **6** wurde zusätzlich unabhängig durch katalytische Diborierung des Vinylboronsäureesters **4** hergestellt; ausführliche Vorschriften werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die Diborierungen unter Goldkomplekkatalyse wurden 48 h bei 80°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit 8 Mol-% Katalysator und 1.5 Äquiv. **1** bezogen auf **2** durchgeführt.

Eingegangen am 24. Oktober 1994,
veränderte Fassung am 24. März 1995 [Z 7425]

Stichworte: Borverbindungen · Diborierungen · Goldverbindungen · Katalyse

- [1] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878.
- [2] a) K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tuckmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2007; b) S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *ibid.* **1988**, 29, 261; c) T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7219; d) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaoura, A. Suzuki, *ibid.* **1993**, 115, 11018.
- [3] Über Reaktionen von Tetrahalogendiboranen mit ungesättigten C-C-Bindungen wurde bereits berichtet, aber die Schwierigkeiten, diese Verbindungen zu handhaben, schränken ihre Anwendung in der organischen Synthese ziemlich ein. a) P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6368; b) T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, **1975**, S. 38–40; zit. Lit.; c) L. Ahmed, J. Castillo, D. A. Saulys, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 76.
- [4] Zur Verwendung von Organoboranen in der organischen Synthese siehe: A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, New York, **1988**.
- [5] a) R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4367; b) P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623.
- [6] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 225.
- [7] Die spektroskopischen Daten von **3–5** sind an anderer Stelle veröffentlicht [5a, 11]. – Ausgewählte NMR-Daten von **6** in $[\text{D}_8]\text{THF}$: $\delta(^1\text{H}) = 3.66$ (s, OMe), 3.92 (s, CH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 55.32$ (OMe), 33.9 (C_2), das C_β -Signal wurde wegen der durch die Borkerne verursachten Quadrupolverbreiterung nicht beobachtet. – ^1H -NMR-Daten von $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}[\text{B}(\text{cat})]\text{CH}_2[\text{B}(\text{cat})]$: $\delta = 1.87$ (dd, $J = 16.5, 7$ Hz, 1H, CH_2), 2.22 (dd, $J = 16.5, 9.5$ Hz, 1H, CH_2), 3.46 (dd, $J = 9.5, 7$ Hz, CH). – ^1H -NMR-Daten von $\text{PhCH}_2\text{CH}[\text{B}(\text{cat})]\text{CH}_2[\text{B}(\text{cat})]$: $\delta = 3.21$ (dd, $J = 13.5, 6$ Hz, 1H, PhCH_2), 2.88 (dd, $J = 13.5, 9$ Hz, 1H, PhCH_2), 2.27 (ddd, $J = 9, 8.5, 6.5, 6$ Hz, 1H, CH), 1.57 (dd, $J = 16.5, 8.5$ Hz, 1H, CH_2), 1.48 (dd, $J = 16.5, 6.5$ Hz, 1H, CH_2).
- [8] Von Alkenylboranen und Alkenylboronsäureestern als Produkten übergangsmetallkatalysierter Reaktionen wird angenommen, daß sie aus der Insertion des Eduktalkens in eine M-B-Bindung entstehen. Siehe z.B. a) T. Davan, E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *Organometallics* **1983**, 2, 1693; b) K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese,

J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 9350; c) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *ibid.* **1993**, 115, 866.

- [9] Ca. 10% der Produkte aus den rhodiumkatalysierten Reaktionen waren andere Boronsäureester; genauere Angaben werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [10] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, *Organometallics* **1993**, 12, 975.
- [11] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8863.
- [12] Andere Metallkomplexe wurden ebenfalls eingesetzt. Beispielsweise ergaben $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{DiPPE}$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ und PtBr_2 bei 80°C nur Umsätze $< 20\%$.
- [13] a) H. Schmidbaur, *Organogold Compounds*, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin **1980**; b) R. J. Puddephatt in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. X (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kapitel 15, S. 765–821.
- [14] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] Die Katalysatorlebensdauer war bei weniger voluminösen Bis(phosphan)liganden $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2$ mit $\text{R} = \text{Et}$, $i\text{Pr}$ begrenzt.
- [16] Die oxidative Addition von $\text{B}_2(\text{cat})_2$ an Organoplatinverbindungen wurde kürzlich beschrieben: C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4403.

Enantiomerenreine Palladacyclen aus β -Ketosulfoxiden**

José L. García-Ruano*, Ana M. González, Isabel López-Solera, José R. Masaguer, Carmen Navarro-Ranninger*, Paul R. Raithby und Jesús H. Rodríguez

Die Koordination der Sulfinylgruppe an Übergangsmetallatome wurde besonders im Hinblick darauf eingehend untersucht, ob der Ligand über Schwefel oder über Sauerstoff gebunden ist^[1]. Wir interessieren uns für *ortho*-Metallierungen^[2] und die Anwendung enantiomerenreiner β -Ketosulfoxide in der asymmetrischen Synthese^[3] und untersuchten deshalb das Verhalten der Sulfinyle $\text{RC}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-S}(\text{O})\text{-}p\text{-Tol}$ gegenüber Pd^{II} -Salzen. Diese Verbindungen enthalten mehrere mögliche Koordinationsstellen, z.B. das Carbonyl- und das Sulfinylsauerstoffatom, und ein chirales Zentrum (das Sulfinylschwefelatom). Die Chiralität dieser Verbindungen, die in hoher optischer Reinheit zugänglich sind, läßt sich auf die von ihnen abgeleiteten Komplexe übertragen. Zusätzlich besteht bei solchen β -Ketosulfoxiden die Möglichkeit, daß diastereomere *ortho*-metallierte Verbindungen entstehen, je nachdem in welche der beiden der SO- und der CO-Gruppe benachbarten, stark aciden C-H-Bindungen das elektrophile Pd^{II} -Salz inseriert^[4], bevor die *ortho*-Metallierung des *para*-Tolyrings erfolgt. Obwohl ein großes Interesse an chiralen Verbindungen mit stereogenem, sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoffatom besteht, das direkt an ein Palladiumatom gebunden ist, sind bisher nur sehr wenige bekannt^[5]. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur des enantiomerenreinen Trimers **2**, das – wie durch Röntgenbeugungsanalyse eindeutig bewiesen ist – die bislang einzigartige Struktur eines C-metallierten Enolats (eines „Pd-C-Enolats“) aufweist.

[*] Prof. J. L. García-Ruano, Dr. J. H. Rodríguez
Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/3973966

Prof. C. Navarro-Ranninger, A. M. González, Prof. J. R. Masaguer
Departamento de Química Inorgánica, Universidad Autónoma
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/3974-833

Dr. I. López-Solera, Dr. P. R. Raithby
Department of Chemistry, University of Cambridge (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch das CICYT (PB 93-0257 und SAF 93-1122, HB-059) unterstützt. I. L.-S. dankt der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) für finanzielle Unterstützung.