

stoffatome liegen außerhalb des zentralen Gerüsts aus S- Pd- und C(H)-Atomen und bilden ein Netz von intermolekularen Wasserstoffbrücken mit den carbonylgebundenen Methylsubstituenten [H3c...O1 2.50(4), C3-O1 3.47(4) Å, C3-H3c-O1 173(8)°; Symmetrie: 0.6667 - x + y, 1.3333 - x, 0.3333 + z].

Verbindung **2** weist einen sehr hohen Drehwert auf ($[\alpha]_D^{20} = -486.5^\circ$; $c = 0.2$ in Chloroform). Ihre absolute Konfiguration wurde durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig als (*R,R*) gesichert (siehe oben). Daß **2** in der Reaktion als einziges Diastereomer erhalten wurde (das NMR-Spektrum des Rohproduktes enthält nur einen Signalsatz, der dieser Art von Diastereomer entspricht), spricht dafür, daß die Sequenz aus Insertion des Palladiumatoms in die C-H-Bindung unter Bildung des Pd^{II}-C-Enolats und *ortho*-Metallierung hoch stereoselektiv verläuft. Dies und die Bildung der Pd-C_{sp}²-σ-Bindung, ohne daß eine besondere Aktivierung erforderlich ist, weisen darauf hin, daß der Palladacyclus mit den zwei Pd-C-σ-Bindungen nach dem Chelat mit den S-Pd- und O-Pd-Bindungen entsteht, da eben die Chelatbildung die Aktivierung der Methylen-C-H-Bindungen bewirkt.

Die Reaktionen anderer β-Ketosulfoxide mit Pd^{II}-Acetat unter Bedingungen, die identisch zu den für Verbindung **1** angegebenen sind, führen zu Komplexen mit ähnlicher Struktur wie **2**.

Wir berichten hier über die Synthese eines neuen Typs enantiomerenreiner Komplexe, der aus drei Molekülen des Liganden und drei Palladiumatomen besteht. In ihm liefert der Ligand sowohl die beiden freien Elektronenpaare zur Koordination an das Pd^{II} unter Bildung eines stabilen fünfgliedrigen Ringes als auch die beiden Kohlenstoffatome für die kovalenten Pd-C-Bindungen eines fünfgliedrigen Palladacyclus. Dies ist das erste eindeutig charakterisierte Pd-C-Enolat. Die Eignung derartiger Verbindungen als ferroelektrische Materialien wird gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 8. Februar,
veränderte Fassung am 15. März 1995 [Z 7704]

Stichworte: Komplexe mit Schwefelliganden · *ortho*-Metallierung · Palladiumverbindungen · Sulfoxide

- [7] K. Nakamoto, *IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1978, S. 232.
- [8] J. A. Davies, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1981**, *24*, 115–187; B. R. James, H. R. Morris, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 399–408.
- [9] Ein ähnlicher Δν-Wert wurde für eine Palladium-koordinierende Carbonylgruppe beobachtet, wenn das α-Kohlenstoffatom zusätzlich an ein Metallatom gebunden ist (J. Fawcett, W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, L. J. S. Prouse, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2595–2599).
- [10] A. R. Garber, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, M. J. Smas, J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 219–223.
- [11] Kristallstrukturdaten von **2**: C₃₀H₃₀O₆Pd₃S₃ · H₂O, rhomboedrisch, Raumgruppe *R*3, $a = 13.935(2)$, $b = 13.935(2)$, $c = 17.114(2)$ Å, $V = 2878.0(8)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.589$ g cm⁻³; $F(000) = 1356$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.591$ mm⁻¹, $T = 153(2)$ K. Auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator) wurden 3271 Reflexe mit $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ gemessen, davon 1660 unabhängige. Drei Standardreflexe wurden alle 60 min gemessen. Es gab keinen Hinweis auf eine Zersetzung des Kristalls. Nach Absorptionskorrektur wurde die Struktur mit einer Kombination aus Patterson- und Fourier-Differenz-Methode gelöst (SHELXTL PLUS, Version 4.0, Siemens, Madison, WI, 1990) und nach dem Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren mit allen Nichtwasserstoffatomen anisotrop gegen F^2 verfeinert, $R = 0.079$ [SHELX-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993]. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen gesetzt und mit dem Reitermodell bei der Verfeinerung berücksichtigt. Maximum und Minimum der Restelektronendichteverteilung: 0.784, -1.658 e Å⁻³. In drei Positionen wurde ein fehlgeordnetes Wassermolekül festgestellt und ihnen nach dem Wert der Fourier-Synthese Besetzungsfaktoren von 0.33 zugeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] G. Minghetti, M. A. Cinellu, G. Chelucci, S. Gladiali, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 107–114; J. Selbin, K. Abboud, S. F. Watkins, M. A. Gutiérrez, F. R. Fronczek, *ibid.* **1983**, *241*, 259–268.
- [13] K. Osakada, Y. Ozawa, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2002–2004; D. L. Reger, D. G. Garza, L. Lebioda, *Organometallics* **1991**, *10*, 902–906; *ibid.* **1992**, *11*, 4285–4292.
- [14] A. L. Rheingold, D. L. Staley, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 572–574; J. Fornies, R. Navarro, M. Tomas, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **1993**, *12*, 940–943.
- [15] R. Ruger, W. Rittner, P. G. Jones, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 389–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 382–383; G. Annibale, L. Cattalini, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1265–1271; B. F. G. Johnson, J. Puga, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 953–956; S. Y. M. Chooi, P.-H. Leung, F. F. Mok, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 245–247.

η⁵:η²-Koordination eines *cyclo*-E₅-Liganden, E = P, As**

Michaela Detzel, Gabriele Friedrich, Otto J. Scherer*
und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

In der umfangreichen Literatur^[1] des Ferrocens und seiner Derivate ist unseres Wissens bislang kein Beispiel bekannt, bei dem zusätzlich zur η⁵- die η²-side-on-Koordination an einem der beiden parallelen Fünfringe gelungen ist. Bei Lanthanoid-Komplexen mit gewinkelter Sandwichstruktur findet man bei [(C₅H₅)₃La]_n eine (μ-η⁵:η²-C₅H₅)-Strukturuntereinheit^[2a], ein Koordinationstyp, der auch bei [Cp₂Sm(μ-C₅H₅)SmCp₂]^[2b] diskutiert wird. Wir konnten jetzt zeigen, daß sich die zu Ferro-

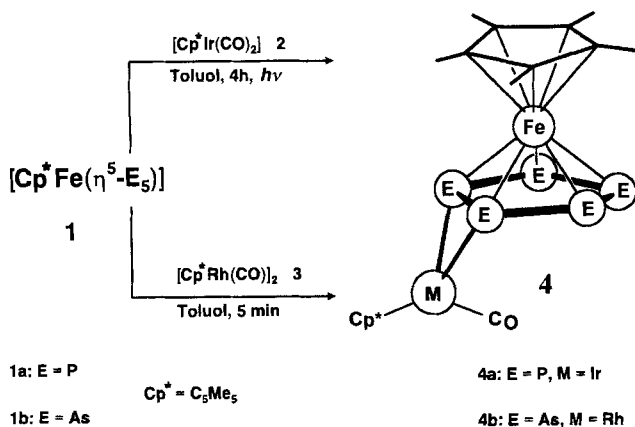
[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Detzel, Dipl.-Chem. G. Friedrich, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
Fachbereich Chemie der Universität
D-67663 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-3200

[+] Kristallstrukturanalysen

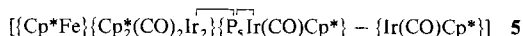
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg (M. D.) „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ gefördert.

- [1] E. L. M. Lempers, M. J. Bloemink, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 201–206; S. J. Lippard, *Platinum, Gold and other Metal Chemotherapeutic Agents (ACS Symp. Ser.* **1983**, 209); R. Melanson, C. Chevrotiere, F. Rochon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 1428–1431; H. B. Kagan, B. Ronan, *Rev. Heteroat. Chem.* **1992**, *7*, 92–116, zit. Lit.; R. Rüger, W. Rittner, P. Jones, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 389–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 382–383.
- [2] J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, J. H. Rodríguez, *Organometallics* **1992**, *11*, 3013–3018; A. Alvarez-Valdés, J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, C. Navarro-Ranninger, J. H. Rodríguez, *ibid.* **1993**, *12*, 4104–4111.
- [3] J. L. García-Ruano, A. M. Martín, J. H. Rodríguez, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 533–536; I. Alonso, J. C. Carretero, J. L. García-Ruano, *ibid.* **1994**, *59*, 1499–1508; E. Arce, M. C. Carreño, B. Cid, J. L. García-Ruano, *ibid.* **1994**, *59*, 3421–3426.
- [4] Ein Analogon dieses Insertionsprozesses ist die Reaktion von PtCl₂ mit (PhCOCH₂)₂SO, bei der ein Komplex mit einem nichtebenen, viergliedrigen Ring mit zwei Pt-C-Bindungen entsteht (W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, L. J. S. Prouse, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1791–1793; W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, L. J. S. Prouse, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1853–1859). Ähnliche Insertionsreaktionen wurden beobachtet, wenn man von β-Ketoestern (D. A. Clarke, R. D. W. Kemmitt, M. A. Mazid, P. McKenna, D. R. Russell, M. D. Schilling, L. J. S. Sherry, *ibid.* **1984**, 1993–2002) und β-Ketosulfonen (W. Henderson, R. D. W. Kemmitt, L. J. S. Prouse, D. R. Russell, *ibid.* **1989**, 259–266) ausging. Mit einigen dieser Liganden, jedoch nicht mit Sulfoxiden, wurden auch Palladiumkomplexe erhalten.
- [5] A. Yoneda, T. Hakushi, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *Organometallics* **1994**, *13*, 4912–4918, zit. Lit.
- [6] R. Annunziata, M. Cinquini, F. Lozzi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 1687–1690.

cen, FeCp_2 , iso(valenz)elektronischen und isolobalen Sandwichkomplexe **1** (**1a**: $\text{E} = \text{P}^{[3]}$; **1b**: $\text{E} = \text{As}^{[4]}$) zu den Komplexen **4** umsetzen lassen. In diesen ist der ungewöhnliche Bindungstyp einer $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2\text{-cyclo-E}_5$ -Koordination (**4a**: $\text{E} = \text{P}$; **4b**: $\text{E} = \text{As}$) realisiert. Sowohl bei Sandwichkomplexen mit Fünfringen aus P(As)- und CR-Bausteinen^[5a] als auch bei **1**^[5b] konnte bislang nur die terminale η^1 -Koordination von 16 VE-Komplexfragmenten verifiziert werden.



4a bildet kurzzeitig an Luft handhabbare braune, **4b** dunkelbraune Kristalle, die luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Sie lösen sich in Pentan mäßig und in Toluol sowie Dichlormethan gut. Die fünf P-Atome des *cyclo-P*₅-Liganden ergeben im ³¹P-NMR-Spektrum^[6] ein ABB'XX'-Spinsystem, dessen Kopplungskonstanten ¹J(PP) für die vier kurzen P-P-Bindungen mit –391 bis –433 Hz im Erwartungsbereich^[7] liegen. Für die deutlich längere P1-P2-Bindung (Abb. 1) findet man dagegen eine Kopplungskonstante ¹J(PP) von –211 Hz; dieser Wert ist aber noch deutlich größer als ²J(PP) von –41 Hz beim IrP₅-Sechsring-Teilgerüst ($\text{P} \cdots \text{P} \text{ } 2.64 \text{ \AA}$)^[8] des Komplexes **5**.



Unter den ausgewählten MS-Daten^[6] verdienen die intensitätsstarken Fragmente $[\text{Cp}^*\text{FeE}_5\text{MCp}^*]^+$ und $[\text{Cp}^*\text{FeE}_3\text{MCp}^*]^+$ ($\text{E} = \text{P}$, $\text{M} = \text{Ir}$; $\text{E} = \text{As}$, $\text{M} = \text{Rh}$) besondere Beachtung, da sie möglicherweise 31 VE- bzw. 29 VE-Tripeldecker-Kationen zugeordnet werden können.

Die Kristallstrukturanalysen^[9] weisen **4a** (Abb. 1) und **4b** (Abb. 2) als Sandwichkomplexe mit $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2$ -Koordination des *cyclo-E*₅-Liganden ($\text{E} = \text{P}$, As) aus. Die zusätzliche η^2 -side-on-Koordination eines 16 VE- $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{M}$ -Fragmentes ($\text{M} = \text{Ir}$, Rh)

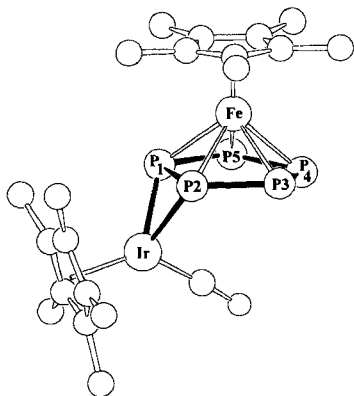
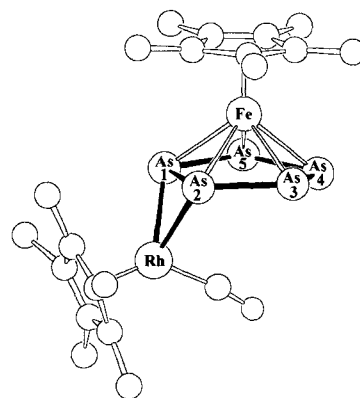


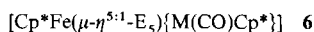
Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.359(2), P2-P3 2.134(3), P1-P5 2.132(3), P3-P4 2.117(3), P4-P5 2.112(3), Ir-P1 2.375(2), Ir-P2 2.378(2), Fe-P1 2.381(2), Fe-P2 2.399(2), Fe-P3 2.320(2), Fe-P5 2.317(2), Fe-P4 2.380(2), Ir-Cp_(Zentr.)^{*} 1.94, Fe-Cp_(Zentr.)^{*} 1.72; P1-Ir-P2 59.50(6), P2-P1-P5 104.97 (10), P1-P2-P3 105.25(10), P2-P3-P4 109.15(12), P3-P4-P5 110.31(11), P1-P5-P4 109.54(11).

Abb. 2. Struktur von **4b** im Kristall: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. As1-As2 2.502(2), As2-As3 2.356(2), As1-As5 2.345(2), As3-As4 2.317(2), As4-As5 2.315(2), Rh-As1 2.486(2), Rh-As2 2.486(2), Fe-As1 2.550(2), Fe-As2 2.558(2), Fe-As3 2.447(2), Fe-As5 2.463(2), Fe-As4 2.528(2), Rh-Cp_(Zentr.)^{*} 1.91, Fe-Cp_(Zentr.)^{*} 1.71; As1-Rh-As2 60.44(5), As2-As1-As5 106.57(7), As1-As2-As3 105.04(6), As2-As3-As4 109.30(7), As3-As4-As5 109.54(8), As1-As5-As4 108.63 (7).



an die Edukte **1a** und **1b** führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Verlängerung der betreffenden E-E-Bindungen. P1-P2 ist mit 2.36 Å aber noch deutlich kürzer als die 2.46 Å, die man für die side-on-kordinierte, intakte P₄-Kante im Komplex $[\text{RhCl}(\eta^2\text{-P}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ findet^[10]. Vergleichbar lange P-P-Bindungen weisen P₂(BR)₂ (2.35 Å)^[11a] und P₂(SiR₂)₂ (2.34 Å)^[11b] auf, Moleküle mit Butterfly-Gerüst ($\text{R} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino}$, Mesityl) – eine Strukturuntereinheit, die auch die Atome Fe, P1, P2, Ir bei **4a** aufspannen. Bei **4b** ist As1-As2 mit 2.50 Å ebenfalls länger als die anderen As-As-Bindungen, wird aber z.B. bei Realgar, As₄S₄, mit 2.59 Å^[12a] und bei As₂(SiMes₂Bu)₂ mit 2.60 Å^[12b] deutlich übertroffen. Für die restlichen vier P-P- und As-As-Abstände des Fünfringes, die jeweils in zwei Paare (Abb. 1, 2) unterteilt werden können, findet man Mittelwerte von 2.12 bzw. 2.33 Å, die sich von denen im Edukt **1a** (2.12 Å)^[13] nicht bzw. von denen in $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{As}_5)]$ (2.32 Å)^[4] kaum unterscheiden. Bei **4a** und **4b** bilden Ir, P1, P2 bzw. Rh, As1, As2 nahezu gleichseitige Dreiecke. P4 bzw. As4 sind um 8.6 bzw. 6° aus der Ringebene nach unten abgelenkt, was erwartungsgemäß zu einer geringfügigen Verkleinerung der *cyclo-P*₅- (539.2°-) und *cyclo-As*₅-Winkelsumme (539.0°) führt. Die Ebene der vier übrigen P- und As-Atome ist nahezu parallel (Abweichung: **4a** 0.7°; **4b** 2.1°) zur Fünfringebene des Fe-Cp^{*}-Liganden angeordnet. Die Diederwinkel der Fe, P1, P2, Ir- und Fe, As1, As2, Rh-, Butterfly-Teilstrukturen betragen 158.5 bzw. 152°.

Bei der Synthese von **4a** entsteht als Nebenprodukt das Isomer **6a**. Anders als **4a** läßt sich **4b** isomerisieren, und zwar zu **6b** (siehe Experimentelles). In den Komplexen **6** ist der $\text{M}(\text{CO})\text{Cp}^*$ -Ligand nicht η^2 - (wie in **4**), sondern η^1 -gebunden.



6a: $\text{E} = \text{P}$, $\text{M} = \text{Ir}$; **6b**: $\text{E} = \text{As}$, $\text{M} = \text{Rh}$

Experimentelles

Verbessertes Syntheseverfahren für **1a** [3]: 1.0 g (2.02 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, 1.0 g (8.07 mmol) P₄, 250 mL Decalin, 3 h Rückfluß. Nach Abdestillieren des Decalins im Ölpumpenvakuum wird der braune Rückstand auf eine mit SiO₂ (2% H₂O)/Petroläther gefüllte Säule (25 × 3 cm) aufgetragen und mit Petrolether eine grüne Fraktion von **1a** (840 mg, 60%) eluiert.

4a: 132 mg (0.38 mmol) **1a** und 364 mg (0.95 mmol) **2** [14] (Überschuß zwecks Ausbeute-Optimierung) werden in 80 mL Toluol gelöst und ca. 4 h in einer Bestrahlungsapparatur (150 W-Hg-Lampe, Wasserkühlung) unter IR-Kontrolle bestrahlt (Durchmischung mit Ar-Strom). Die rotbraune Lösung wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in ca. 5 mL Dichlormethan gelöst und mit ca. 1 g basischem Al₂O₃ (2% H₂O) bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Säulenchromatographisch (Säule: 20 × 1.5 cm, Al₂O₃, PE) eluiert Petrolether zunächst 160 mg (44%) überschüssiges **2** als hellgelbe Fraktion. Mit Petrolether/Toluol (5:3) erhält man eine hellbraune Fraktion von **4a** (122 mg, 45%, bezogen auf **1a**). Reines Toluol eluiert 95 mg (36%, bezogen auf **1a**) rotbraunes **6a**. Das Produkt enthält noch geringe Mengen phosphorhaltiger Verunreinigung(en).

4b: 150 mg (0.26 mmol) **1b** [4] und 70 mg (0.13 mmol) **3** [15] werden, gelöst in jeweils 15 mL Toluol, bei Raumtemperatur zusammengegeben, wobei sofort eine Reaktion (Farbumschlag nach braun) eintritt, die laut IR-Kontrolle nach 5 min beendet ist. Aufarbeitung wie bei **4a**. Mit Petroether/Toluol (3:1) erhält man eine sandfarbene Fraktion von **4b**. Ausbeute 55 mg (25 %), hellbraunes Pulver, das aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (1:10) umkristallisierbar (0 °C) ist. Mit CH₂Cl₂ konnten geringe Mengen eines nicht weiter charakterisierbaren Produktgemisches eluiert werden.

6b: 100 mg (0.12 mmol) **4b** werden in ca. 20 mL Toluol 150 min (¹H-NMR-Kontrolle zeigt quantitative Isomerisierung an) auf 110 °C erwärmt. Nach Umkristallisieren (0 °C) aus Toluol/Hexan (ca. 1:5) erhält man 70 mg (70 %) **6b** als braunschwarzes, mikrokristallines Pulver.

Eingegangen am 18. Januar,
ergänzte Fassung am 23. März 1995 [Z 7638]

Stichworte: Arsenverbindungen · Komplexe mit Arsenliganden · Komplexe mit Phosphorliganden · Phosphorverbindungen · Sandwichkomplexe

- [1] a) Beispielsweise C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 1988; b) *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982; c) A. J. Deeming in [1 b], Vol. 4, S. 475; d) W. E. Watts in [1 b], Vol. 8, S. 1013; e) M. Dröbmar-Wolf in *Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, Organometal Compounds, Part A, Ferrocene*, Springer, Heidelberg, 1989.
- [2] a) S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* 1986, 5, 383–385; b) W. J. Evans, T. A. Ullbarry, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4292–4297.
- [3] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 1987, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 59; O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 1988, 121, 935–938; verbessertes Syntheseverfahren siehe Experimentelles.
- [4] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 1990, 387, C21–C24.
- [5] Neueste Übersichten: a) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* 1994, 137, 1–52; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1104–1122.
- [6] ¹H-NMR (200/400 MHz, C₆D₆, 298 K, C₆H₆ int.): **4a**: δ = 1.52 (s, 15H), 1.64 (s, 15H); **4b**: δ = 1.49 (s, 15H), 1.70 (s, 15H); **6a**: δ = 1.40 (s, 15H), 1.81 (s, 15H); **6b**: δ = 1.67 (s, 15H), 1.89 (s, 15H). ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 298 K, 85proz. H₃PO₄ ext.): **4a**: ABB'XX'-Spinsystem (A=P4, BB'≡P3P5, XX'≡P1P2): δ = 110.5 (P_A, „tt“), 95.1 (P_{BB'}, m), 30.5 (P_{XX'}, m), ¹J_{AB} = –431, ¹J_{AB'} = –433, ¹J_{BX} = –392, ¹J_{B'X'} = –391, ¹J_{XX'} = –211, ²J_{AX} = 44, ²J_{AX'} = 43, ²J_{BB'} = 39, ²J_{AX'} = 10, ²J_{B'X'} = 9 Hz; **6a**: AMNXY-Spinsystem: δ = 131.1 (P_A, „tt“), 30.8 (P_{BB'}, m), 29.8 (P_{NN'}, m), –53.7 (P_{XX'}, m), –56.4 (P_{YY'}, m), ¹J_{AX} = –336, ¹J_{AX'} = –386, ¹J_{NY} = –410, ¹J_{NX} = –394, ¹J_{AY} = –316, ²J_{AM} = 9, ²J_{MY} = 43, ²J_{AN} = 7, ²J_{NX} = 35, ²J_{XY} = –3 Hz; Genauigkeit für J = ±5 Hz. Spektrensimulation: PERCH-Programm, R. Laatikainen, M. Niemitz, Version 1994, Universität Kuopio, Finnland. IR(Toluol): **4a**: ν(CO) [cm^{–1}] = 1967 (s, br), 1935 (sh); **4b**: 1980 (s); **6a**: 2015; **6b**: 1935. MS (70 eV): **4a**: m/z (%) 674 (100) [M⁺–CO], 612(93) [M⁺–CO–2P]; **4b**: 804 (100) [M⁺–CO], 654 (67) [M⁺–CO–2As] und jeweils weitere Peaks; **6a**: 702 (0.3) [M⁺], 674 (0.7) [M⁺–CO], 136 (100) [Cp⁺H]; **6b**: 832 (12 %) [M⁺], 804 (100) [M⁺–CO] und jeweils weitere Peaks.
- [7] J. Hahn in *Phosphorus-31NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA), 1987, S. 339.
- [8] M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1110–1112.
- [9] **4a** [4b]. C₂₁H₃₀FeIOP₅ [C₂₁H₃₀As₂FeORh], Molmasse [g · mol^{–1}] 701.35 [831.81], Kristallsystem beide monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Zellparameter a = 17.150(4) [18.951(4)], b = 8.9015(11) [8.889(2)], c = 17.111(4) [16.018(3)] Å, β = 100.412(4) [98.67(3)]°, Zellvolumen 2569.3(9) [2667.5(10)] Å³, Z = jeweils 4, Kristallgröße 0.47 × 0.20 × 0.05 [0.50 × 0.20 × 0.10] mm³, Meßtemperatur 293(2) [273(2)] K, MoK_α-Strahlung, Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD 4 bei **4a**, Siemens-P4 bei **4b**, Wellenlänge 0.71073 Å, gemessener θ-Bereich 2.41–27.41 [2.17–27.50]°, 2θ_{max} 54.82 [55.00]°, Scanmodus ω-Scans, ρ_{ver} 1.813 [2.071] mgm^{–3}, Absorptionskoeffizient 6.061 [7.329] mm^{–1}, Zahl der beobachteten Reflexe 6813 [7580], Zahl der unabhängigen Reflexe 5838/R(int) = 0.0288 [6091/R(int) = 0.0546], Absorptionskorrektur semiempirisch aus ψ-Scans, max. und min. Transmission 0.168/0.269 [0.101/0.056], Strukturlösung direkt, SHELXS-86 (Sheldrick 1990), Vollmatrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung nach F², SHELXL-93 (Sheldrick, 1993), Daten/Parameter 5837/274 [6090/274], idealisierte Wasserstoffatomlagen, geometrisch berechnet. Reitermodell mit gemeinsamem Temperaturfaktor verfeinert, endgültige R-Werte (I > 2σ), R1 = 0.041 [0.0609], wR2 = 0.0661 [0.0992], R-Werte (alle Daten); R1 = 0.0879 [0.1813], wR2 = 0.0791 [0.1417], Restelektronendichte (größte Maxima und Minima) 0.901/–0.854 [0.986/–0.688] e · Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401 767/401 768 angefordert werden.

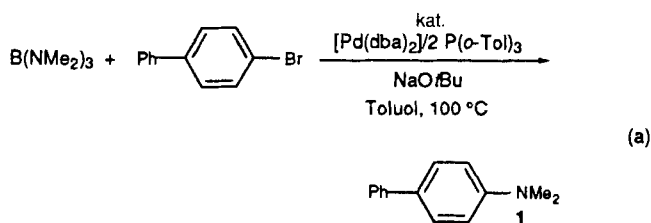
- [10] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 403–416.
- [11] a) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 1988, 355, 7–18; b) M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1087–1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1038–1039.
- [12] a) E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1347–1349; b) M. Driess, R. Janoscheck, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 1992, 104, 449–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 460–462.
- [13] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* 1989, 43, 458–462.
- [14] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 5970–5977.
- [15] W. A. Herrmann, J. Plank, C. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz, R. Alt, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1982, 487, 85–110.

Eine einfache katalytische Methode zur Synthese von Arylaminen aus Arylbromiden**

Anil S. Guram, Roger A. Rennels und
Stephen L. Buchwald*

Arylamine sind von großer industrieller Bedeutung. Daher ist die Entwicklung von neuen, allgemeineren Verfahren für ihre Synthese von besonderem Interesse^[1, 2]. Vor kurzem berichteten wir^[1], daß die palladiumkatalysierten Umsetzungen von Arylbromiden mit in situ gebildeten Aminostannanen eine allgemeine Route zu Arylaminen ist^[3, 4]. Zwar sind diese zinnvermittelten Reaktionen effizient, doch weisen sie relativ lange Reaktionszeiten auf und lassen sich nicht auf primäre aliphatische Amine anwenden. Darüber hinaus ist die Abtrennung der Zinn-Nebenprodukte schwierig, und Zinnreagentien sind besonders bei der Synthese von pharmazeutisch relevanten Arylaminen in großem Maßstab bedenklich. Wir beschreiben hier ein verbessertes Verfahren für eine palladiumkatalysierte Reaktion, bei dem diese Schwierigkeiten weitgehend ausgeräumt sind.

Ausgehend von den gut untersuchten borvermittelten C-C-Bindungsknüpfungen^[5] zielte unsere anfängliche Strategie auf analoge palladiumkatalysierte Umsetzungen von Arylhalogeniden mit Aminoboranen. Wir entdeckten, daß Tris(dimethylamino)boran^[6] mit 4-Brombiphenyl in Gegenwart von [Pd(dba)₂]/2 P(o-Tol)₃ (2 Mol-%; dba = Dibenzylidenacetone, Tol = Toly) und Natrium-tert-butylalkoholat in Toluol bei 100 °C zum Amin **1** in 85 % Ausbeute reagiert [Gl. (a)]. Außerdem ist B(NMe₂)₃ eine Vorstufe zur Übertragung anderer Amine^[7]: So lieferte die Transaminierung von B(NMe₂)₃ (1.0 Äquiv.) mit N-Methylanilin (3.3 Äquiv.) in Toluol unter Argon B[N(Me)Ph]₃, das in situ



[*] Prof. Dr. S. L. Buchwald, Dr. A. S. Guram, Dr. R. A. Rennels
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-3297

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9000482) und den National Institutes of Health (GM34917) gefördert. Für weitere Unterstützungen danken wir der Dow Chemical Company. A. S. G. und R. A. R. wurden als NCI-Postdoktoranden durch die NIH (Cancer Training Grant CI T32CA09112) unterstützt. Wir danken Prof. G. C. Fu für hilfreiche Diskussionen.