

- [18] Die Stern-Volmer-Auswertung der Fluoreszenzlösung von Propionaldehyd durch 2,3-Dihydrofuran ergab mit $\tau(S_1) = 1.8 \times 10^{-9}$ s eine Löschgeschwindigkeitskonstante von $k_q = 2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- [19] Versuche, die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Beiträge für die Simulation zu verwenden, führten zu unbefriedigenden Korrelationen.
- [20] Simulationsparameter für die Reaktion von **2** mit **1b**: $E_1 = 157$, $E_2 = 8992$, $E_3 = -12.5$ und $E_4 = 5.8 \text{ J mol}^{-1}$; $A_1 = 0.054$, $A_2 = 1.599$, $A_3 = 0.057$, $A_4 = 0.327$; für 5 M: $n = 8.99$, $\phi_T = 0.0079$; für 1 M: $n = 0.88$, $\phi_T = 0.9975$. Aus der Simulation resultieren die relativen Werte für die präexponentiellen Faktoren A_j .

eine Vorstufe für das Fragment $[\text{Cp}^*\text{Rh}]$ und wurde als Katalysator für die Aktivierung von C-H-Bindungen in Arenen und Alkanen sowie von Si-H-Bindungen verwendet.^[9] Da Berichte über die Aktivierung von Bindungen zwischen Wasserstoff und Elementen der Gruppe 15 fehlen, stellten wir uns die Frage, in welcher Weise sekundäre Phosphane mit dem Komplex $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{TMS}))_2]$ **1a** reagieren würden.^[10]

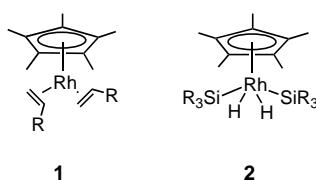
Erhitzt man Diphenylphosphan HPPH_2 in Gegenwart katalytischer Mengen des Komplexes **1a** in C_6D_6 auf 140°C , tritt ein spontaner Farbumschlag der Lösung von Gelb nach Rot ein. Dieser wird begleitet von der Bildung einer neuen Verbindung mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -13.6$ ohne $^1\text{J}(\text{P},\text{H})$ -Kopplung. Gleichzeitig verschwindet das ^1H -NMR-Signal für das P-H-Proton von HPPH_2 , und ein Signal für molekularen Wasserstoff tritt bei $\delta = 4.46$ auf [Gl. (1)]. Als

Rhodium(I)-katalysierte Dehydrokupplung von Phosphanen**

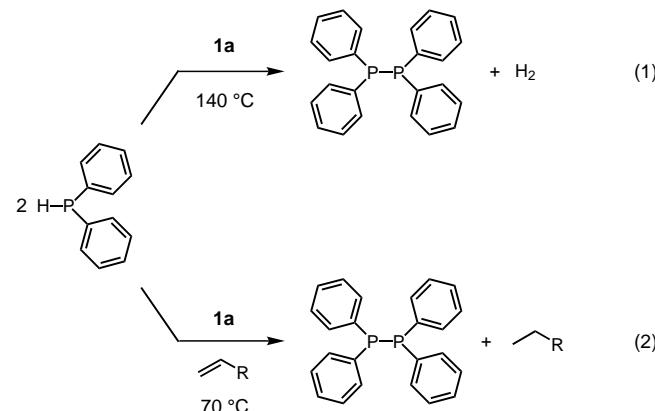
Volker P. W. Böhm und Maurice Brookhart*

Zwar wurde die katalytische Dehydrokupplung von Phosphanen bereits mit den Gruppe-4-Metallocen-Katalysatoren $[\text{K}(\text{thf})_2][\text{Cp}_2^*\text{ZrH}_3]$ und $[\text{Cp}_2^*\text{TiMe}_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) beschrieben, doch ist diese Reaktion auf die Aktivierung primärer Phosphane RPH_2 bei der Bildung (cyclischer) Oligomere und auf die Kreuzkupplung primärer und sekundärer Phosphane mit primären Silanen beschränkt.^[1-3] Späte Übergangsmetalle wurden als Katalysatoren für diese Reaktionen nur in der Kreuzkupplung von Phosphanen mit Boran beschrieben.^[4]

Komplexe des Typs $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{olefin})_2]$ **1** sind bekannt dafür, C-H-Bindungen in Arenen,^[5] Olefinen,^[6] Aldehyden^[7] und



Alkanen^[6, 8] sowie B-H-Bindungen^[8] zu aktivieren. Die resultierenden Spezies wurden auch erfolgreich in Katalyzyklen integriert.^[5-8] Der Rhodium(V)-Komplex **2** ist ebenfalls



Nebenreaktion wird die Hydrierung des Vinyltrimethylsilans beobachtet [Gl. (2)]. Das Produkt der Reaktion wurde durch Vergleich mit der Reinsubstanz als Tetraphenyldiphosphane Ph_4P_2 identifiziert.^[11] Führt man das Experiment ohne den Katalysator **1a** durch, kann die Ausgangsverbindung HPPH_2 vollständig zurückgewonnen werden. Mit Vinyltrimethylsilan im Überschuss findet die Kupplung bereits bei niedrigeren Temperaturen unter Hydrierung des Olefins und Freisetzung von molekularem Wasserstoff statt [Gl. (2)].

Um die generelle Anwendbarkeit dieser katalytischen Reaktion zu untersuchen, wurden verschiedene Diaryl- und Dialkylphosphane eingesetzt (Tabelle 1). Der Katalysator ist unempfindlich gegenüber elektronischen Effekten, allerdings spielt der sterische Anspruch der Phosphane eine entscheidende Rolle: Mesityl- ($2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), *tert*-Butyl- und Cyclohexyl-Substituenten verhindern die Kupplung (Nr. 8, 11 und 13), während Phenyl-, *para*-Anisyl-, Ethyl- und Isobutyl-Gruppen weitgehend toleriert werden (Nr. 5, 7, 9 und 10). Dicyclopentylphosphan hingegen reagiert nur sehr schleppend und stellt damit einen Grenzfall bezüglich der Reaktivität dar (Nr. 12). Die Aktivität des Katalysators wird an Umsatzzahlen (turnover numbers, TON) von bis zu 1300 Mol Produkt pro Mol Rh bei der Kupplung von HPPH_2 (Nr. 6) deutlich. Etherfunktionalitäten werden toleriert (Nr. 7 und 17). Weiterhin kann HPPH_2 bei 110°C in Gegenwart von Vinyltrimethylsilan oder 3,3-Dimethyl-1-butene in guten Aus-

[*] Prof. Dr. M. Brookhart, Dr. V. P. W. Böhm
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)
Fax: (+1)919-962-2476
E-mail: mbrookhart@unc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH) und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für V.P.W.B.) unterstützt. Die Autoren danken O. Daugulis für die freundliche Überlassung von Dimesitylphosphan und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1. Die von **1a** katalysierte Dehydrokupplung von Phosphanen.^[a]

Nr.	R	R'	[Rh] [Mol-%]	t [h]	T [°C]	Olefin ^[b]	Ausb. ^[c] [%]	Umsatz ^[c] [%]	1a
									'RRP—H
C ₆ D ₆									
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1.8	17	110	CH ₂ =CH(TMS)	79	88	
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.3	17	110	CH ₂ =CH(TMS)	61	63	
3	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7.8	27	70	CH ₂ =CHBu	60	63	
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.3	17	110	CH ₂ =CHBu	52	57	
5	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.7	16	140	—	96	99	
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0.06	18	140	—	79	80	
7	4-(H ₃ CO)C ₆ H ₄	4-(H ₃ CO)C ₆ H ₄	7.8	14	145	—	92	100	
8	2,4,6-(H ₃ C) ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-(H ₃ C) ₃ C ₆ H ₂	1.6	18	140	—	0	1	
9	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	7.1	40	145	—	88	93	
10	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2.0	34	140	—	82	84	
11	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	2.0	48	140	—	0	5	
12	cyclo-C ₅ H ₉	cyclo-C ₅ H ₉	5.3	40	145	—	7	14	
13	cyclo-C ₆ H ₁₁	cyclo-C ₆ H ₁₁	4.8	48	140	—	0	6	
14	C ₆ H ₅	H	3.1	29	110	CH ₂ =CH(TMS)	8 ^[d]	10	
15	C ₆ H ₅	H	1.1	18	145	—	3 ^[d]	5	
16	C ₆ H ₅	H	0.6	26	150	—	30 ^[d,e]	56	
17	4-(H ₃ CO)C ₆ H ₄	H	5.8	18	145	—	5 ^[d]	8	

[a] 114 µmol Phosphan, 0.7 mL C₆D₆. [b] 1.1 Äquiv. Olefin bezogen auf das Phosphan; das Olefin dient als Wasserstoffacceptor. Ohne Olefin tritt hauptsächlich die Entwicklung von H₂ auf. [c] Ausbeute und Umsatz beziehen sich auf die anfängliche Konzentration an Phosphan, wie sie NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. [d] Zwei Isomere (*rac* und *meso*) werden im 1:1-Verhältnis gebildet. [e] Reaktion in Phenylphosphan (ohne Lösungsmittel).

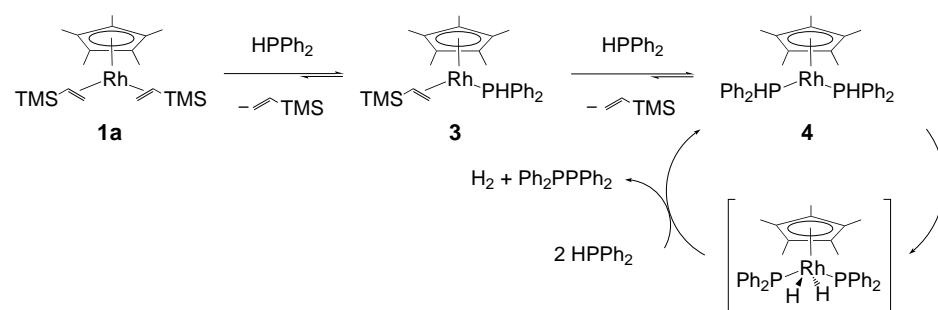
beuten umgesetzt werden (Nr. 1–4). Geringere Aktivitäten im Vergleich zur Kupplung bei höheren Temperaturen ohne Olefinzusatz sind wahrscheinlich auf die Bildung unreaktiver 18-Elektronen-Spezies mit Olefinen als Liganden zurückzuführen; in keinem Fall trat die Hydrophosphinierung der Olefine als Nebenreaktion auf.^[12] Ausgehend von Phenylphosphan H₂PPh und *para*-Anisylphosphan entstehen nicht polymere oder oligomere Polyphosphane. Durch Dimerisierung werden vielmehr die beiden isomeren Diaryldiphosphane, *rac*- und *meso*-ArHP-PHAr, in gleichen Mengen und in geringerer Ausbeute gebildet (Nr. 14–17). Die Umsätze und Ausbeuten mit primären Phosphanen können durch Durchführung der Reaktion in Substanz gesteigert werden (Nr. 16), allerdings treten unter diesen Bedingungen Nebenreaktionen auf, die zu nichtidentifizierten Produkten führen.

Die Umsetzung von HPPh₂ wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch bei 110 °C in [D₈]Toluol verfolgt: Zu Beginn der Reaktion werden die Olefinliganden schrittweise durch das Phosphan ausgetauscht, und es entstehen die Komplexe **3** und **4** (Schema 1).^[11] Der Komplex [Cp*Rh(PHPh₂)₂] **4** stellt

am Anfang der Reaktion die vorherrschende Katalysatorspezies dar und entspricht etwa 83 % der zu Beginn eingesetzten Menge an **1a**, wie durch Integration der ¹H-NMR-Signale ermittelt wurde. Nach vollständigem Umsatz der Edukte liegen drei neue, nicht weiter identifizierte Rhodiumspezies vor, die durch breite Cp*-Signale bei δ = 1.54, 1.74 und 1.79 im ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert sind. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt keine Dubletts für Phosphoratome hin, die an Rhodiumzentren koordiniert sind, obwohl das Produkt Ph₄P₂ und Diphenylphosphid [Ph₂P]⁻ bekanntermaßen Komplexe mit dem [Cp*Rh]-Fragment bilden können.^[13, 14] Da Rhodium in der Oxidationsstufe +5 stabil ist^[15] und der sterische Anspruch der Phosphane deren Reaktivität bestimmt, postulieren wir die Bildung des Rhodium(v)-Intermediates **5**, das durch Phosphidliganden stabilisiert wird (Schema 1); dennoch konnten wir bisher keinen eindeutigen Beweis für diese Hypothese erhalten.

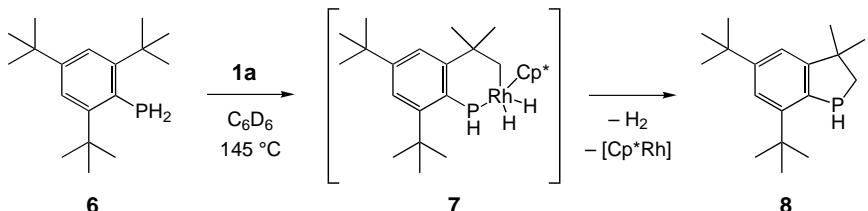
Die oben erwähnten B-H- und Si-H-Bindungsaktivierungen mit zu **1a** analogen Katalysatoren sind mit der Aktivierung von C-H-Bindungen verknüpft worden, was in der

katalytischen Bildung von Produkten mit B-C- bzw. Si-C-Bindungen resultiert.^[8, 9] Im hier untersuchten Fall trat jedoch während der Dehydrokupplung keine Kreuzkupplung mit den Lösungsmitteln C₆D₆ oder [D₈]Toluol auf. Weiterhin wird der H/D-Austausch zwischen Arenen und Olefinen, der gewöhnlich bei der Verwendung von **1a** in C₆D₆ stattfindet, unterdrückt.^[6] Dennoch liefert die Bildung von DPPPh₂ in

Schema 1. Möglicher Reaktionspfad der Dehydrokupplung über das Rhodium(v)-Intermediat **5**.

geringen Mengen, wie sie $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, einen Hinweis auf eine reversible Aktivierung des aromatischen Lösungsmittels sowie der P-H-Bindung.

Zwar wurde die *intermolekulare* P-C-Bindungsknüpfung durch gleichzeitige P-H- und C-H-Bindungsaktivierung und anschließende Kupplung nicht erreicht, doch konnten wir eine ungewöhnliche, katalytische *intramolekulare* P-C-Bindungsknüpfung nach C-H-Aktivierung einer nichtaktivierten Methylgruppe verzeichnen. Die Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphan (Supermesitylphosphan) **6** liefert in Gegenwart von **1a** in C_6D_6 bei 145°C quantitativ (93 % Ausbeute an isoliertem Produkt nach 4 h) 3,3-Dimethyl-5,7-di-*tert*-butylphosphorinan **8**. Derartige cyclische Phosphane wurden bisher aus dem Phosphiniden $2,4,6-[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$: durch intramolekulare C-H-Insertion hergestellt;^[16] ein solches Intermediat erscheint in der oben beschriebenen Reaktion jedoch höchst unwahrscheinlich. Auch hier favorisieren wir ein Rhodium(v)-Intermediat (**7**; Schema 2).



Schema 2. Postulierter Mechanismus für die Bildung des cyclischen Phosphans **8**. Als Schlüsselintermediat tritt der Rhodium(v)-Komplex **7** auf.

Wir konnten zeigen, dass der späte Übergangsmetallkomplex **1a** die Dehydrokupplung primärer und sekundärer Phosphane katalysiert. Insbesondere die hier erstmals beschriebene katalytische Dehydrokupplung sekundärer Phosphane gelingt in effizienterer Weise. Aryl- und Alkylsubstituenten werden toleriert, aber die Reaktivität bleibt auf sterisch wenig anspruchsvolle Substrate beschränkt. Der Ruhezustand des Katalysators bei der Kupplung von HPPPh_2 ist der Diphosphorhodium(i)-Komplex **4**, der während der Katalyse vorherrscht. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine Rhodium(v)-Spezies wie **5**. Die beschriebene katalytische Reaktion weist Vorteile gegenüber den gegenwärtig verwendeten Methoden zur Diphosphansynthese auf, welche stöchiometrische Mengen an Salzen als Kuppelprodukte liefern.^[17]

Eingegangen am 18. Juli 2001 [Z17540]

- [1] a) M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12645–12646; b) N. Etkin, M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2954–2955.
- [2] a) S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307–5313; b) R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H.-G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12988–12989.
- [3] Übersicht: D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 322–338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314–329.
- [4] a) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323; b) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A.

Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6678; c) H. Dorn, E. Vejzovic, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4327–4331.

- [5] C. P. Lenges, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6616–6623.
- [6] C. P. Lenges, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4385–4396.
- [7] C. P. Lenges, M. Brookhart, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3746–3750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3533–3537.
- [8] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.
- [9] a) P. I. Djurovich, A. R. Dolich, D. H. Berry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1897–1898; b) K. Ezbiansky, P. I. Djurovich, M. LaForest, D. J. Sinning, R. Zayes, D. H. Berry, *Organometallics* **1998**, *17*, 1455–1457.
- [10] Übersichtsartikel über die katalytische Heteroatom-Heteroatom-Bindungsknüpfung nach Heteroatom-Wasserstoff-Bindungsaktivierung: F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363–405.
- [11] Einzelheiten zu den Experimenten, die spektroskopischen Daten der Produkte sowie die Vorschriften zur Herstellung der Ausgangsverbindungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] Übersichtsartikel: L.-B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 395–402.
- [13] Rhodium(i)- und Rhodium(ii)-Komplexe: W. Hieber, R. Kummer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 148–159.
- [14] Rhodium(ii)- und Rhodium(iii)-Komplexe: a) B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C47–C52; b) B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 119–128; c) H. Werner, B. Klingert, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 911–917.
- [15] a) M.-J. Fernandez, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 310–311; b) M.-J. Fernandez, P. M. Bailey, P. O. Bentz, J. S. Ricci, T. F. Koetzle, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5458–5463; c) S. B. Duckett, D. M. Haddleton, S. A. Jackson, R. N. Perutz, M. Poliakoff, R. K. Upmacis, *Organometallics* **1988**, *7*, 1526–1532.
- [16] a) M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1735–1738; b) A. H. Cowley, F. Gabbaï, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144; c) X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8526–8531; d) R. A. Aitken, W. Masamba, N. J. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8417–8420.
- [17] a) K. Sasse, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. XII/1, **1963**, S. 182–186; b) A. Schmidpeter, G. Burgert, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1985**, *22*, 323–335; c) J. T. Yeh, L. R. Avens, J. L. Mills, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *47*, 319–323.