

Tabelle 1. Selenkatalysiert gemäß Schema 1 synthetisierte Alkylthiocarbamate **5a–i**.

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup> X	Ausbeute [%]
<b>5a</b>	Et	Et	MeI	79
<b>5b</b>	Et	Et	PhCH <sub>2</sub> Br	100
<b>5c</b>	Et	Et	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	90
<b>5d</b>	<i>n</i> Pr	<i>n</i> Pr	MeI	87
<b>5e</b>	<i>n</i> Pr	<i>n</i> Pr	EtI	82
<b>5f</b>	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Bu	MeI	87
<b>5g</b>	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –		MeI	92
<b>5h</b>	<i>n</i> Bu	H	MeI	69
<b>5i</b>	Ph	H [a]	MeI	41

[a] 50 mmol Triethylamin und eine längere Reaktionszeit (20 h) waren erforderlich.

(10 Mol-%)<sup>[14]</sup> verlief glatt unter gleichmäßiger Aufnahme von Kohlenmonoxid zu **4**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Et, das mit Methyljodid in 70% Ausbeute *S*-Methyl-*N,N*-diethylthiocarbamat **5a** (91% laut GLC) lieferte. Mit geringeren Mengen Selen (2.5 Mol-%) entstand **5a** in nahezu gleicher Ausbeute (85% laut GLC), jedoch bei längerer Reaktionszeit (20 h). Abbildung 1 zeigt die Ausbeuten an **5a** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit und ohne Selen-Katalyse. Der Vergleich macht die ausgezeichnete katalytische Aktivität des Selen deutlich.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnten die *S*-Alkylthiocarbamate **5b–i**, darunter die beiden wichtigen Agrochemikalien **5c** und **5e**<sup>[15]</sup>, in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 1).

### Experimentelles

**5a:** Zu einer Lösung von 2.1 mL (20 mmol) Diethylamin in 20 mL THF werden 0.32 g (10 mmol) elementarer Schwefel und 79 mg (1 mmol) Selen gegeben. Die Lösung wird bei 30 °C unter einem CO-Druck von 1 atm 7 h kräftig gerührt. Die entstandene klare, gelbe Lösung wird von überschüssigem Kohlenmonoxid befreit und mit 32 mg (1 mmol) Schwefel versetzt, wobei sich metallisches Selen abscheidet [19]. Anschließend wird bei 0 °C 1.0 mL (16 mmol) Methyljodid zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des selenhaltigen Niederschlags, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation liefern 1.16 g (79%) **5a** als farbloses Öl; K<sub>p</sub> = 112 °C/14 Torr (in [11 a]: 132.5–133.0 °C/87 Torr); IR (Film):  $\bar{\nu}$  = 1645 cm<sup>–1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.17 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 2.31 (s, 3H), 3.38 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H); MS: *m/z* 147 (*M*<sup>+</sup>). Korrekte C,H,N,S-Analyse.

Eingegangen am 14. November 1988 [Z 3049]

CAS-Registry-Nummern:

**5a:** 37174-63-3/**5b:** 30085-50-8/**5c:** 28249-77-6/**5d:** 55852-80-7/**5e:** 759-94-4/**5f:** 91343-05-4/**5g:** 3012-97-3/**5h:** 39078-72-3/**5i:** 13509-38-1/Et<sub>3</sub>NH: 109-89-7/*n*Pr<sub>3</sub>NH: 142-84-7/*n*Bu<sub>3</sub>NH: 111-92-2/*n*BuNH<sub>2</sub>: 109-73-9/PhNH<sub>2</sub>: 62-53-3/Piperidin: 110-89-4/Selen: 7782-49-2.

[1] C. Paulmier (Hrsg.): *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1986.

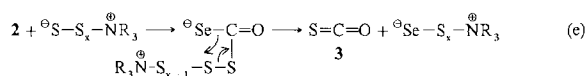
[2] S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley, Chichester 1986.

[3] K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 691.

[4] Zur Reaktion von **2** mit Aminen siehe: K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 692.

[5] **2** kann als THF-Lösung in Gegenwart der zur Erzeugung gemäß (a) verwendeten Säure bei –30 °C einige Monate aufbewahrt werden; dann zerfällt es sich allmählich zu Kohlenmonoxid und Selen.

[6] Ohne Triethylamin verläuft diese Se-S-Austauschreaktion sehr langsam. Einen möglichen Reaktionsweg beschreibt Gleichung (e).



[7] Gebildetes **3** wurde bei –90 °C in eine Lösung von Diethylamin in THF eingeleitet und die Lösung dann 1 h bei *T* < –20 °C gerührt. Dabei entstandenes **4**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Et, wurde mit Methyljodid zu **5a** umgesetzt, über dessen GLC-Analyse die Ausbeute an **3** bestimmt wurde (88%).

[8] Eine THF-Lösung von **1**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Et, hergestellt aus 5 mmol Diethylamin, 1 mmol Selen und Kohlenmonoxid, und 5 mmol Di-*n*-propylamin wurde bei 20 °C 30 min gerührt und anschließend mit 15 mmol Methyljodid versetzt. Man erhielt eine Mischung von *Se*-Methyl-*N,N*-diethylselenocarbamat **6a** und *Se*-Methyl-*N,N*-di-*n*-propylselenocarbamat **6b** (46/54). Die analoge Reaktion von **1**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *n*-Propyl, mit Diethylamin lieferte eine Mischung von **6a** und **6b** im Verhältnis 48/52. Diese Ergebnisse weisen stark auf das Vorliegen eines Gleichgewichts gemäß Gleichung (d) hin.

[9] Ein direkter nucleophiler Angriff des Amins am Carbonylkohlenstoff von **1** ist wegen der sterischen Hinderung durch die Alkylgruppen unwahrscheinlich; siehe K. Kondo, N. Sonoda, K. Yoshida, M. Koishi, S. Tsutsumi, *Chem. Lett.* 1972, 401.

[10] Die direkte Reaktion von Aminen mit elementarem Schwefel und Kohlenmonoxid erfordert drastische Bedingungen (90–120 °C, 13–27 atm CO; Ausbeute 60–62%); siehe D. W. Grisley, Jr., J. A. Stephens, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3568.

[11] Für andere Wege zu *S*-Alkylthiocarbamaten **5** siehe a) H. Tilles, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 714; b) H. Eilingsfeld, L. Möbius, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1293; c) K. Akiba, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 13; d) R. Riemschneider, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 844.

[12] Über die selenkatalysierte Synthese von *S*-Alkylthiocarbamaten **5** aus primären Aminen, Kohlenmonoxid und organischen Disulfiden wurde von P. Koch berichtet [13].

[13] P. Koch, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2087.

[14] Ohne Selen-Katalyse ist die Reaktion bei sonst gleichen Bedingungen sehr langsam und liefert **5a** lediglich in Spuren.

[15] **5c** (Benthiocarb) ist ein wichtiges Herbizid im Reisbau und wird in großem Umfang industriell hergestellt [16, 17]; **5e** (EPTC) weist eine hervorragende Wirksamkeit und Selektivität gegenüber einjährigen Gräsern und vielen breitblättrigen Unkräutern auf [11a, 18].

[16] W. Chin-Hsien, *Synthesis* 1981, 622.

[17] H. Sugiyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 38 (1980) 555.

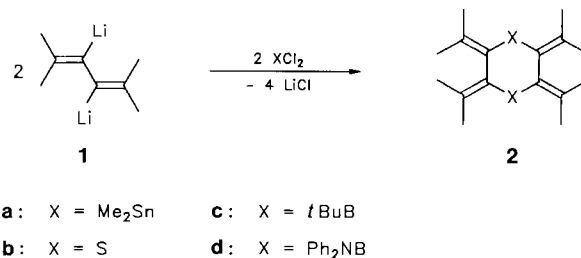
[18] H. J. Sanders, *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 31, S. 20.

[19] **1**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Et, wird bei Zugabe von elementarem Schwefel vollständig zersetzt, und man erhält metallisches Selen. Die GLC-Analyse nach Mel-Zugabe zeigte, daß das gebildete **5a** vollständig sauber war; es konnte kein *Se*-Methyl-*N,N*-diethylselenocarbamat **6a** nachgewiesen werden (< 0.01 %).

## Tetraalkyliden-1,4-diboracyclohexane aus 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien; das erste „Hetero[6]radialen“ mit Sesselkonformation\*\*

Von Adalbert Maercker\*, Walter Brieden, Thomas Schmidt und Heinz Dieter Lutz

Kürzlich haben wir über die Synthese und Struktur des ersten „Dimetalla[6]radialens“ **2a** berichtet<sup>[1]</sup>. Es liegt im Kristall in einer Twistkonformation vor. Daneben ist nur noch ein weiteres „Hetero[6]radialen“, die entsprechende Schwefelverbindung **2b**, bekannt, die in einer vielstufigen Synthese – ebenfalls mit Twistkonformation – erhalten wur-



[\*] Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. W. Brieden  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Dipl.-Chem. T. Schmidt [\*], Prof. Dr. H. D. Lutz [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[\*] Röntgenstrukturanalyse

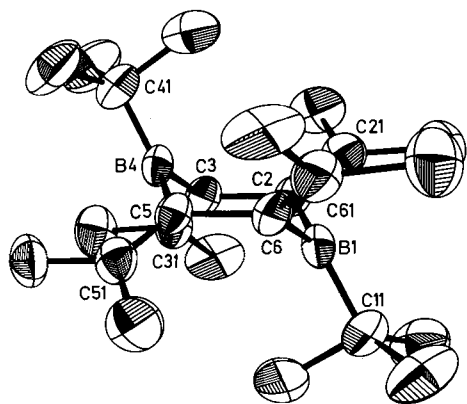
[\*\*] Polyolithiumorganische Verbindungen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 9. Mitteilung: A. Maercker, K.-D. Klein, *Angew. Chem.* 101 (1989) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 83.

de<sup>[2]</sup>. Inzwischen haben wir **2b** einfach analog zu **2a** aus 3,4-Dithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien **1** hergestellt<sup>[3]</sup>, wobei es vorteilhaft ist, das Schwefefeldichlorid zuvor in Diimidazolylsulfid<sup>[4]</sup> zu überführen.

Da Borheterocyclen zur Zeit sowohl theoretisch als auch präparativ intensiv bearbeitet werden<sup>[5]</sup>, haben wir versucht, mit unserem Verfahren auch 1,4-Dibora[6]radialene zu synthetisieren, zumal diese Verbindungen vor allem im Hinblick auf die Stereochemie und NMR-Spektroskopie sowie die Reaktivität gegenüber Dienophilen interessante Eigenschaften erwarten lassen.

Bei der Umsetzung von **1**<sup>[6,7]</sup> mit *tert*-Butyldichlorboran in Diethylether bei – 50 °C entsteht eine farblose, kristalline Substanz, die erstaunlicherweise luft- und hydrolysebeständig ist und bei der es sich nach den spektroskopischen Daten<sup>[8]</sup> um 1,4-Di(*tert*-butyl)-2,3,5,6-tetra-2-propylen-1,4-diboracyclohexan **2c** handelt (Ausbeute 34 %, nicht optimiert, Rest vermutlich polymer). Um Aussagen über die Konformation machen zu können, wurde eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> durchgeführt, die ergab, daß **2c** das erste „Hetero[6]radialen“ mit Sesselkonformation ist (Abb. 1).

Bemerkenswert an der Struktur von **2c** sind vor allem zwei Punkte: 1. die großen Diederwinkel innerhalb der beiden Butadieneinheiten; sie sind mit 74 und 73° nur 10° kleiner als bei der analogen Dizinnverbindung **2a**, die in einer Twistkonformation vorliegt; 2. daß die zentralen Bindungen der Butadieneinheiten, die praktisch keinen Doppelbindungscharakter aufweisen, mit 1.511 (4) und 1.517 (4) Å identisch mit den entsprechenden Abständen in **2a** sind, d. h. ein Einfluß der Heteroatome auf diese Bindungen ist nicht feststellbar.



re Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53427, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

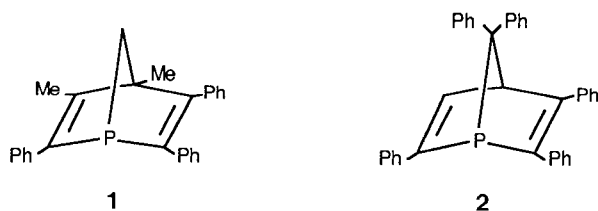
- [10] The NRCVAX Crystal Structure System: E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page, *Crystallogr. Comput. Data Collect. Struct. Determin. Proteins Databases Pap. Int. Summer Sch. 9th* 1984 (1985) 167–174.
- [11] **2d**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.03 (s, 12 H;  $4 \times \text{CH}_3$ ), 1.72 (s, 12 H;  $4 \times \text{CH}_3$ ), 7.10–7.20 (m, 20 H;  $4 \times \text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.0 ( $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_3$ ), 125.0 (*p*-C), 127.3 (*CM*<sub>2</sub>), 128.1 (*m*-C), 128.4 (*o*-C), 142.1 (BC), 149.7 (NC). –  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 42.5 ( $\nu_{1/2} \approx 950$  Hz). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 228 nm ( $\epsilon$  = 32 800), 276 nm (19 100). – MS (70 eV):  $m/z$  574 ( $M^+$ , 100%), 234 (40%), 194 (90%), 165 (40%).
- [12] G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
- [13] Vgl. B. Wrackmeyer, R. Köster in R. Köster (Hrsg.): *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/3c*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 377–611; H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Princ. Prog.* 14 (1978) 29–61.
- [14] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5179, 5182.
- [15] H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289 (1957) 262.

## Phosphanorbornadiene als Liganden in der übergangsmetallkatalysierten Synthese\*\*

Von Denis Neibecker\* und Régis Réau

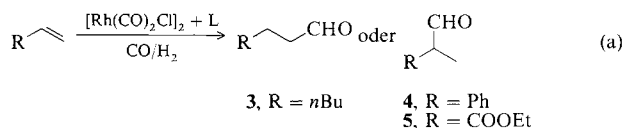
Seit Wilkinson et al. gezeigt haben<sup>[1]</sup>, daß Phosphanrhodiumkomplexe die weitaus besten Katalysatoren für die Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen sind, ist intensiv nach Phosphanliganden gesucht worden, die die Aktivität und Selektivität dieser Katalysatorsysteme verbessern<sup>[2]</sup>. Trotz der Erprobung einer großen Zahl von Phosphanliganden gelang es jedoch bisher nicht, die Selektivität bei der Hydroformylierung von Olefinen, insbesondere von funktionalisierten Olefinen, so zu verbessern, daß diese Reaktion zu einem wertvollen Synthesewerkzeug geworden wäre. Insofern ist nach wie vor jedes neusynthetisierte Phosphan potentiell von Interesse für die Entwicklung effizienterer Katalysatoren.

Die von Mathey et al. 1981 erstmals beschriebenen Phosphanorbornadiene **1** und **2**<sup>[3]</sup> sind mittlerweile leicht zugängliche Substanzen. Sie sind gemäß ihren Tolman-Parametern<sup>[4]</sup> schwache, sterisch gehinderte  $\sigma$ -Donor-Liganden<sup>[5]</sup>.



Da bekannt ist, daß Phosphane mit diesen Eigenschaften sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Rhodium-

katalysators bei der Hydroformylierung von Olefinen erhöhen<sup>[6]</sup>, untersuchten wir in situ aus Phosphanorbornadien und  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  als Katalysatorvorläufer erzeugte Katalysatoren, ein gängiges Verfahren bei der Hydroformylierung<sup>[2]</sup> [Gl. (a); dppb = 1,4-(Diphenylphosphino)butan].



L =  $\text{PPh}_3$ , dppb, **1**, **2**

Zunächst verglichen wir die Aktivitäten der Phosphanorbornadiene bei der Hydroformylierung von 1-Hexen unter Standardbedingungen<sup>[2]</sup> mit der von Triphenylphosphan, dem großtechnisch verwendeten Phosphanliganden<sup>[7]</sup> (Tabelle 1). Die (Phosphanorbornadien)rhodiumkomplexe zeigen bei gleicher Stereoselektivität wie der  $\text{PPh}_3$ -Rhodiumkomplex – es entsteht vorwiegend *n*-Heptanal **3** – eine wesentlich größere Aktivität. Nebenreaktionen wie eine Hy-

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Hexen [a].

Phosphan	Umsatz [%]	Ausbeute an Aldehyden [%]	<b>3</b> [%]	TOF [b] $[\text{h}^{-1}]$
$\text{PPh}_3$	6	100	71	39
<b>1</b>	27	100	68	204
<b>2</b>	62	100	68	402

[a] [Substrat]/[Rh] = 220, [Phosphan]/[Rh] = 5, 80 °C,  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1/1) 20 bar, 20 min. [b] TOF = Turnover-Zahl, definiert als Mol hydroformyliertes Substrat je Mol Katalysator und Stunde.

drierung oder Isomerisierung des Substrats werden nicht beobachtet. Diese Resultate veranlaßten uns, auch die Hydroformylierung von funktionalisierten Olefinen wie Styrol und Acrylsäureethylester zu untersuchen.

Vorversuche mit Styrol bei 40 °C wiesen nur den Rhodiumkomplex von **2** als wirksames Katalysatorsystem aus. Die Ergebnisse unter mildereren Reaktionsbedingungen zeigen (Tabelle 2), daß **2** eine wesentlich effizientere Katalyse ermöglicht als Triphenylphosphan, der bislang wirksamste Ligand bei der Hydroformylierung von Styrol<sup>[8]</sup>. Dieses Ergebnis läßt auf eine selektive Produktion nicht nur von Hydratropaldehyd **4** (einem Ausgangsmaterial für Kosmetika, Pharmazeutika und Polymere<sup>[9]</sup>), sondern allgemein von 2-Arylpropionaldehyden hoffen, deren korrespondierende Säuren als fiebersenkende Medikamente Verwendung finden<sup>[10]</sup>.

Tabelle 2. Hydroformylierung von Styrol [a].

Phosphan	Umsatz [%]	Ausbeute an Aldehyden [%]	<b>4</b> [%]	TOF [b] $[\text{h}^{-1}]$
$\text{PPh}_3$	10	100	95	3.6
<b>2</b>	46	100	91	17

[a] [Substrat]/[Rh] = 220, [Phosphan]/[Rh] = 5, 25 °C,  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1/1) 20 bar, 360 min. [b] Siehe Fußnote in Tabelle 1.

Bisherige Arbeiten zur Hydroformylierung von Acrylsäureethylester zeigten, daß drastische Reaktionsbedingungen (typischerweise 150 °C, 100 bar) nötig sind und daß ausschließlich (Diphosphan)rhodiumkomplexe katalytisch aktiv sind<sup>[11]</sup>. Trotz dieser Ergebnisse wurde die Aktivität der

\*] Dr. D. Neibecker, Dr. R. Réau

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Unité No. 8241, liée par conventions à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und von der Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE) (Stipendium für R. R.) gefördert. Wir danken Dr. F. Mathey und A. Breque von der Ecole Polytechnique, Palaiseau (Frankreich), für die Phosphanorbornadiene sowie Dr. F. Mathey, Dr. S. Lecolier (SNPE) und Dr. I. Tkatchenko (CNRS) für hilfreiche Diskussionen.