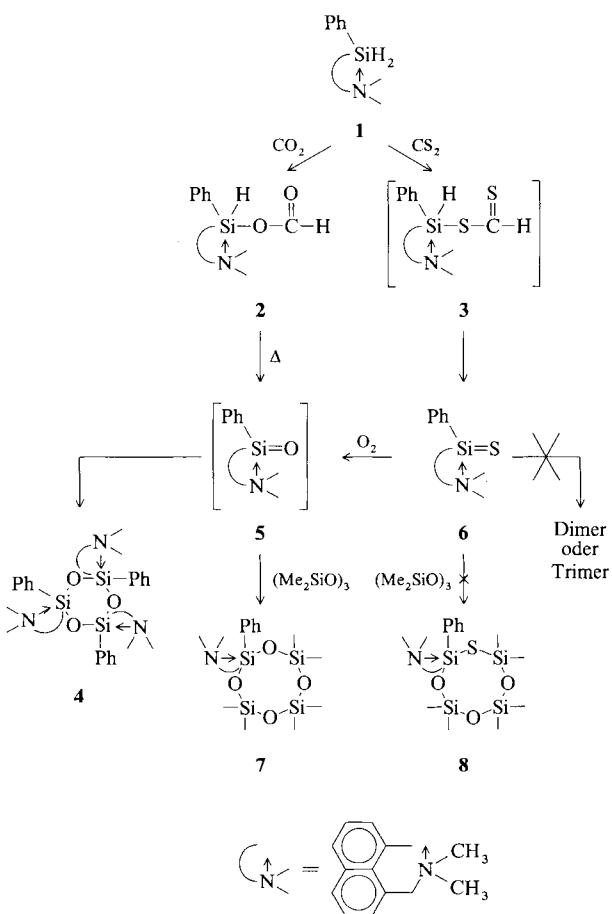


Bildung und Reaktivität von Verbindungen mit Si-S- und Si-Se-Doppelbindungen; erste Röntgenstrukturanalyse eines Silanthions

Von Prabhat Arya, Jacqueline Boyer, Francis Carré, Robert Corriu*, Gérard Lanneau, Jacques Lapasset, Myriam Perrot und Christian Priou

In den letzten Jahren haben sich experimentelle Hinweise auf die Existenz von Verbindungen mit Silicium-Mehrbindungen gehäuft^[1]; Verbindungen mit Si=C^[2], Si=Si^[3] sowie Si=N-Bindungen^[4] konnten isoliert werden. Eine Möglichkeit, Dimerisierung solcher Verbindungen zu verhindern, besteht in der Bildung von Addukten mit Donor-Molekülen oder Anionen^[5, 6].

1986 berichteten wir über die erhöhte Reaktivität des pentakoordinierten funktionalisierten Silans **1** gegenüber Carbonylverbindungen^[7], Acylchloriden^[8] und Carbonsäuren^[9]. CO₂ reagiert mit **1** unter Insertion^[10] in die Si-H-Bindung zum Silylformiat **2**. Beim Erhitzen auf 85 °C zerstetzt sich der Ester **2** zu Formaldehyd und dem kurzlebigen Silanon **5**, das sofort zu **4** trimerisiert. Das Silanon **5** konnte auch mit (Me₂SiO)₃ abgefangen werden^[11], mit dem es zur achtgliedrigen Ringverbindung **7** reagiert.



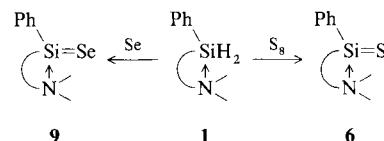
[*] Prof. Dr. R. Corriu, Dr. P. Arya^[+], Dr. J. Boyer, Dr. F. Carré, Dr. G. Lanneau, M. Perrot, C. Priou
Institut de Chimie Fine,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Unité Associée C.N.R.S. U.A. 1097,
Place E. Bataillon, F-34060 Montpellier Cedex (Frankreich)

[+] Neue Adresse: Chemistry Department,
McGill University, Montreal H3A 2K6 (Kanada)

Prof. Dr. J. Lapasset
Groupe de Dynamique des Phases Condensées LA 233
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place E. Bataillon, F-34060 Montpellier Cedex (Frankreich)

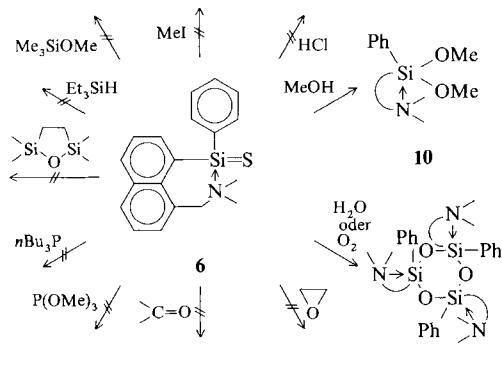
Wir berichten nun über die Reaktion von **1** mit CS₂. Durch die unerwartet leichte Zersetzung des Silylestes **3** der Dithioameisensäure bereits bei Raumtemperatur^[1a, 12] entsteht das erste isolierbare Silanthion **6**.

Das ¹H-NMR-Spektrum beweist die Struktur von **6**: Es treten zwei diastereotope Signale für den Dimethylaminonaphthyl-Substituenten auf, die im Vergleich zu den Signalen des Silans **1** klar verschoben sind. Das IR-Spektrum zeigt eine neue Bande bei 645 cm⁻¹^[13]. **6** ist in Lösung recht langlebig (Halbwertszeit 3 d in CDCl₃ bei 25 °C), wenn sorgfältigste Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um den Zutritt selbst geringster Mengen von Luftsauerstoff zu vermeiden. Die schnelle Oxidation von **6** ergibt dasselbe trimere Siloxan **4**, das auch durch Reaktion von **1** mit CO₂ erhalten wurde^[10]. Wird **1** mit CS₂ in Anwesenheit von (Me₂SiO)₃ umgesetzt, so entsteht kein der Insertion^[1a, 12] des Silanthions **6** in (Me₂SiO)₃ entsprechendes Produkt **8** (selbst nicht in 48 h). Wir konnten jedoch die Bildung des Produkts **7** mit achtgliedrigem Ring bei der Oxidation von **6** in Gegenwart von (Me₂SiO)₃ beobachten; dies deutet darauf hin, daß die Oxidation wahrscheinlich über das Silanon **5** verläuft. Die Zugabe von Schwefel zu **1** ergibt dasselbe Produkt **6** wie die Umsetzung mit CS₂. Ein geringer Überschuß an S₈ ist notwendig, um die Reaktion bei Raumtemperatur vollständig ablaufen zu lassen; außer **6** entsteht jedoch kein siliciumhaltiges Produkt. Normalerweise benötigt die Insertion von Schwefel in die Si-H-Bindung wesentlich drastischere Bedingungen^[14].



Bislang erschien erst eine Mitteilung über die intermediente Bildung einer R₂Si=Se-Verbindung^[15]. Die Zugabe von Se zu **1** führt, analog zur Umsetzung mit S₈, zum monomeren Si=Se-Baustein **9**. Die Reaktion verläuft etwas langsamer als mit S₈. Wie **6** ist das Produkt **9** extrem luftempfindlich. **9** kann durch die Tieffeldverschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum ($\delta = +29.4$) und die große Kopplungskonstante mit ⁷⁷Se ($J_{\text{SeSi}} = 257$ Hz) charakterisiert werden.

Die koordinierte Si=S-Verbindung **6** verhält sich gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen unerwartet träge. Phosphane, Phosphite, Ketone, Epoxide, MeI und HCl reagieren ebenso wenig wie Alkoxy silane, Silane und Siloxane. Methanolysen ergibt das Dimethoxysilan **10**^[16], jedoch nur bei großem Überschuß an Methanol. Hydrolyse führt zum Trimer **4**^[10].



Von dem sterisch anspruchsvolleren Silanthion **11** mit zwei α -Naphthyleinheiten konnte eine Röntgenstrukturanalyse

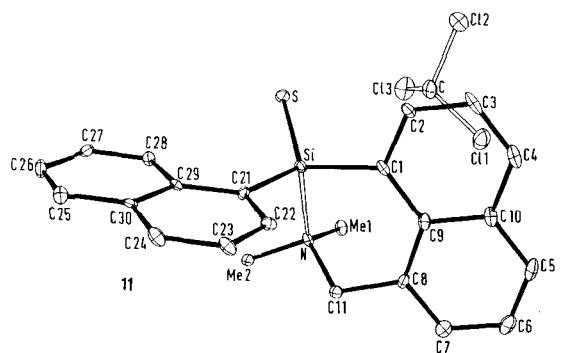
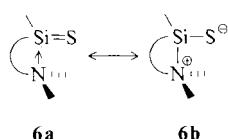


Abb. 1. Molekülstruktur von **11** · CHCl_3 im Kristall (ORTEP, die Ellipsoide umschreiben 10% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Si-S: 2.013(3), Si-N: 1.964(8), Si-C1: 1.885(7), Si-C21: 1.876(8); S-Si-C1: 114.5(3), S-Si-C21: 120.1(3), S-Si-N: 111.0(2), C1-Si-C21: 110.1(3), N-Si-C1: 96.2(4), N-Si-C21: 101.4(3).

erhalten werden^[17] (Abb. 1). Die Si-S-Bindung ist mit 2.013 Å kürzer als eine Si-S-Einfachbindung (2.16 Å)^[18]; eine Verkürzung der Bindung um 8% ist charakteristisch für π -Bindungen unter Beteiligung von Silicium. Der Si-N-Abstand, mit 1.96 Å etwas länger als eine Si-N- σ -Bindung (1.79 Å)^[19] weist auf eine sehr starke Assoziation zwischen Aminoaryl-Substituenten und Siliciumatom hin. Im allgemeinen liegt die Länge koordinativer Bindungen dieser koordinierenden Gruppe im Bereich von 2.3–2.6 Å^[20]. Das Siliciumatom befindet sich inmitten eines verzerrten Tetraeders, dessen Winkel C1-Si-C21 (110°) fast genau dem Winkel S-Si-N (111°) entspricht. Der Winkel N-Si-C1 (96°) weicht beträchtlich vom Winkel S-Si-C21 (120°) ab, doch beträgt die Summe der Bindungswinkel S-Si-C1, C1-Si-C21, S-Si-C21 344.7° und liegt somit zwischen den Winkelsummen für sp^2 + p (360°) und sp^3 (328.5°). Die Position des Schwefelatoms verdient besondere Beachtung: Es befindet sich außerhalb der Naphthyl-Silicium-Ebene: dies bedeutet, daß die zusätzliche Stabilisierung nicht auf aromatische Delokalisierung zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist auch die Löslichkeit der intramolekulär koordinierten Silicium-Verbindungen. **6**, **9** und **11** sind unlöslich in den gebräuchlichen organischen Solventien CCl_4 , Et_2O , THF, Benzol und Hexan, mäßig löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , jedoch sehr gut löslich in den nucleophilen Lösungsmitteln DMF, Aceton, Tetramethylharnstoff, HMPT und $(\text{MeO})_3\text{PO}$. Von den letztgenannten Lösungsmitteln ist bekannt, daß sie stark zur Koordination am Silicium neigen^[21].

Die Betain-Resonanzstruktur **b** dürfte einen starken Anteil an der Elektronenverteilung in **6** und **11** haben. Eine solche Struktur würde die unerwartet geringe Reaktivität des Silanthions **6** gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen sowie seine geringe Löslichkeit in organischen Solventien wenigstens teilweise erklären.



Experimentelles

6 aus **1** und CS_2 : Die Reaktion wurde unter Argon in einer geschlossenen Apparatur mit Vakuumanschluß durchgeführt. CS_2 wurde unmittelbar vor Gebrauch destilliert und durch wiederholtes Erstarren und Auftauen ent gast. In einem typischen Experiment wurden 10 mL (12.6 g, 0.16 mol) CS_2 bei Raumtemperatur tropfenweise unter Röhren zu 2.91 g (0.01 mol) **1** gegeben. Nach

5 min Induktionsperiode setzt unter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion ein. Es bilden sich zwei Phasen, die nach 1 h mit einer Kanüle voneinander getrennt werden. Nach dem Trocknen der unteren Phase im Vakuum verbleibt ein weißer Niederschlag, der in frisch destilliertem CDCl_3 aufgenommen wird. Ausbeute 67%, $\text{Fp} = 170$ –171 °C. $^{29}\text{Si-NMR}$ (49.69 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = +22.3$; $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 45.6$, 46.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 63.7 (NCH_2); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.5$, 2.7 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.3 (bd, 2H, NCH_2), 6.9–8.1 (m, 11H, Aryl-H); MS (70 eV): m/z (rel. Int. %): 321(33), 306(100), 245(15), 228(40), 215(20), 167(13), 141(18), 91(11), 84(8), 58(2); MS (15 eV): m/z (rel. Int. %): 321(15), 306(100), 245(6), 228(13), 91(2), 84(6), 58(3); FAB-MS (pos.): m/z (rel. Int. %): 321(10), 306(100), 245(8), 228(30), 215(15), 167(10), 141(12), 91(8), 76(15), 58(8); M , (ber.) für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{SiSN} = 321.008$. Relative Verteilung: berechnet 321.008 (100), 322.1030 (27.838), 323.0999 (11.442), 324.1009 (2.263); experimentell 321 (100), 322 (27.85), 323 (11.74).

6 aus **1** und S_8 : 0.582 g (2 mmol) **1** und 0.088 g (2.75 mmol) S_8 wurden in 2.5 mL entgastem CDCl_3 miteinander vermischt. Nach 1 h ergab die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle, daß das Startmaterial **1** vollständig reagierte. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen von **6** überein.

9 aus **1** und Se: Das Gemisch aus 0.5 g (1.7 mmol) **1** und 0.225 g (2.8 mmol) Selen in 5 mL CDCl_3 wurde 30 min bei 25 °C aufbewahrt und dann spektroskopisch analysiert. Ausbeute 84%, $\text{Fp} > 80$ °C (Zers.). $^{29}\text{Si-NMR}$ (49.69 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = +294$ ($\text{J}_{\text{SeSi}} = 257$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 45.72$, 47.32 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 64.23 (s, NCH_2); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.6$, 2.8 (2s, 6H), 5.4 (br., 2H), 6.8–8.2 (m, 11H); MS (70 eV): m/z (rel. Int. %): 369(30), 354 (100), 276(45), 237(30).

Eingegangen am 27. Februar,
veränderte Fassung am 16. Mai 1989 [Z 3196/3197]

- [1] Übersichten: a) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529; b) G. Raabe, J. Michl, *ibid.* 85 (1985) 419; T. J. Barton, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 615; G. Bertrand, G. Trinquier, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem. Libr.* 12 (1981) 1; N. J. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141; R. West, *Science 225 (Washington, D.C.)* (1984) 1109.
- [2] A. G. Brooks, F. Abdessaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kalbury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 191.
- [3] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington, D.C.)* 214 (1981) 1343.
- [4] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053; M. Hesse, U. Klingebiel, *ibid.* 98 (1986) 638 bzw. 25 (1986) 649; S. S. Zigler, L. M. Johnson, R. West, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 187.
- [5] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 229; N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381; N. Wiberg, H. Kopf, *ibid.* 315 (1986) 9.
- [6] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 591; N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 581; N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem.* 100 (1988) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 935.
- [7] J. Boyer, C. Breliere, R. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) C39.
- [8] R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1271.
- [9] R. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3941.
- [10] P. Arya, J. Boyer, R. J. P. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, *J. Organomet. Chem.* 346 (1988) C11.
- [11] Typische Experimente zum Abfangen von Me_2SiO siehe G. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7371; H. S. Soysa, H. Okinoshima, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) C17; D. Seyferth, T. F. O. Lim, D. P. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1626; siehe auch T. J. Barton, S. Bain, *Organometallics* 7 (1988) 528; H. Okinoshima, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) 279.
- [12] L. H. Sommer, J. McLick, *J. Organomet. Chem.* 101 (1975) 171; H. S. Dilanjan Soysa, I. Nam Jung, W. P. Weber, *ibid.* 171 (1979) 177; H. Sakurai, K. Sakamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* 1987, 1075; T. J. Barton, G. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5292; C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C17.
- [13] L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Avakyan, N. S. Nametkin, M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, E. N. Suslova, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 173.
- [14] R. Calas, N. Duffaut, B. Martel, C. Paris, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 886; B. Becker, W. Wojnowski, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 12 (1982) 565, zit. Lit.; B. Becker, R. Corriu, B. Henner, W. Wojnowski, K. Peters, H. G. von Schnerring, *J. Organomet. Chem.* 312 (1986) 305.
- [15] D. P. Thomson, P. Boudjouk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1466.
- [16] Spektroskopische Daten von **10**: $^{1}\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.92$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (s, 6H, OCH_3), 4.07 (s, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 7.8–5.1 (m, 11H, Aryl-H); $^{29}\text{Si-NMR}$ (49.69 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = -32.03$; $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 45.46$, 51.25 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 63.35 (NCH_2), 124.48–139.40 (m, Aryl).

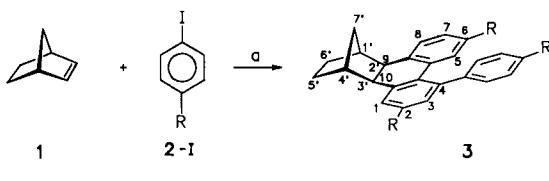
- [17] Kristallographische Daten: Enraf-Nonius-CAD 3-Diffraktometer, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$; Graphit-Monochromator; orthorhomatisch; Raumgruppe $Pna2_1$, $a = 15.283(5)$, $b = 21.766(7)$, $c = 7.121(3) \text{ \AA}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.376 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 49.7 \text{ cm}^{-1}$. 1762 unabhängige Reflexe, davon 1604 beobachtet ($F > 3.5 \sigma(F)$). Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome; die Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt. $R = 0.0640$, $R_w = 0.0635$ für 129 Parameter im letzten Verfeinerungscyclus. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats erhalten werden.
- [18] W. E. Schklower, Yu. T. Strutchkow, L. E. Guselnikov, W. W. Wolkowa, W. G. Awakyan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 501 (1983) 153; R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4942.
- [19] Siehe z.B.: W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 760; A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C40* (1984) 895; G. Klebe, J. W. Bats, K. Hensen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 825; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1.
- [20] C. Breliere, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics* 5 (1986) 388; J. Boyer, C. Breliere, F. Carré, R. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 43.
- [21] R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) 1; S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* 131 (1986) 99, zit. Lit.; A. R. Bassindale, J. C. Y. Lau, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 213; aktuelle Zusammenstellung: R. J. P. Corriu, J. C. Young: „*Hypervalent Silicon Compounds*“, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, Kap. 20, S. 1241–1288.

Selektive 1:3-Kupplung von Norbornen und Iodbenzol; einfache Synthese Cycloaliphaten-anellierter Benzo[e]pyrene **

Von Oliver Reiser, Martin Weber und Armin de Meijere*

Professor Hans-Jörg Sinn zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Palladium(0)-katalysierte Kupplung von Olefinen mit Arylhalogeniden, auch bekannt unter dem Namen Heck-Reaktion^[11], gewinnt zunehmend an Bedeutung in der organischen Synthese^[22]. Immer neue Anwendungsbeispiele zeigen, daß das Potential dieser Reaktion noch längst nicht ausgeschöpft ist^[13]. Die von Chiusoli et al. eingehend untersuchte Pd⁰-katalysierte Verknüpfung von Norbornen mit Brombenzol führt unter bestimmten Bedingungen zum 1:2-Addukt mit einer Dihydrophenanthren-Einheit am Norbornangerüst (vgl. **10**)^[14]. In der Absicht, diese Anellierungsmethode auf [2.2]Paracyclophan-1,9-dien anzuwenden, setzten wir letzteres unter den nach unseren Erfahrungen^[15] besonders erfolgversprechenden Bedingungen von T. Jeffery^[6] ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , Bu_4NBr , Dimethylformamid (DMF)) mit Iodbenzol um. Dabei entstanden jedoch keine 1:2- oder 1:4-Addukte, sondern selektiv 1:3- und 1:6-Kupplungsprodukte. Diese Reaktionsweise ist keine Spezialität des Paracyclophandiens, sondern unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch bei Norbornen **1** zu beobachten (Schema 1).



Schema 1. a: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , Bu_4NBr , DMF.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. O. Reiser, M. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Hoechst AG, Hüls AG und Degussa AG (Sachspenden) gefördert. O. R. und M. W. danken der Studienstiftung des deutschen Volkes für Stipendien.

Unabhängig vom eingesetzten Mengenverhältnis entstand aus **1** und Brombenzol **2a-Br** oder Iodbenzol **2a-I** das Norbornanderivat **3a**^[17] mit anellierter 4-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren-Einheit (siehe Tabelle 1). Selbst bei dreifachem

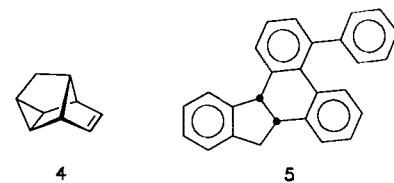
Tabelle 1. Bedingungen und Ausbeuten bei der Pd^0 -katalysierten [a] Kupplung von Norbornen **1** mit Arylhalogeniden **2-X** (siehe Schema 1).

R	X	Äquiv. 2-X	T [°C]	t [h]	Ausbeute an 3 [%] [b]	Umsatz an 2-X
H	Br	0.33	80	12	53	100
H	I	0.33	60	24	46	100
H	I	1	60	12	50	42
H	I	3	60	12	49	36
H	I	3	65	24	66 [c]	23
H	I	3	65	24	83 [d]	85
CH ₃	I	1	100	6	30	100

[a] Bedingungen analog [6] mit 2 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, [b] Bezogen auf nicht zurückgewonnenes Arylhalogenid **2-X**. [c] Norbornen innerhalb 24 h als 18proz. DMF-Lösung zudosiert. [d] Norbornen innerhalb 24 h als 20proz. NMP-Lösung zudosiert, 1 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ vorgelegt, 3 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gelöst in NMP gleichzeitig innerhalb 24 h zudosiert.

Überschuß an **1** gegenüber **2a-X** konnte nur **3a** nachgewiesen werden. Die Konstitution von **3a** ist anhand seiner ¹H-, ¹³C- und ¹H-¹H-Korrelations-NMR-Spektren^[8] sowie einer Kristallstrukturanalyse^[9] gesichert. Mit *p*-Iodtoluol **2b-I** entsteht analog als einziges niedermolekulares Produkt **3b**^[7, 8]. Bezogen auf nicht zurückgewonnenes **2-X** beträgt die Ausbeute bis zu 53%^[11] und sogar 83%, wenn man **1** und zusätzliches $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 Mol-% gelöst in *N*-Methylpyrrolidon (NMP)) langsam zu einer vorgelegten Mischung von **2a-I** und dem Katalysatorsystem in NMP dosiert. Dabei wird Norbornen **1** jeweils vollständig verbraucht, z. T. allerdings in einer bislang ungeklärten Konkurrenzreaktion.

Deltacyclen **4** reagiert analog **1** (25% Ausbeute bezogen auf **2a-I**) ebenso wie Inden, das **5** in 35% Ausbeute bezogen



auf **2a-Br** liefert. Auch die Produkte aus [2.2]Paracyclophandien sind entsprechend gebaut mit einseitig und beidseitig an die Brücken anellierte 4-Phenyl-9,10-dihydrophenanthren-Einheiten^[11].

Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion von **1** mit **2a-I** zeigte, daß zu keinem Zeitpunkt auch nur Spuren des von Chiusoli et al.^[4] mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{KO}t\text{Bu}/\text{Anisol}$ erhaltenen Produktes **10**^[12] nachweisbar waren. Wenn demnach **10** auch keine Zwischenstufe auf dem Weg zu **3a** ist, kann doch die für **10** bekannte Zwischenstufe **6** auch zu **3** führen (Schema 2). Während **10** aus **7** und **8**, den beiden möglichen Produkten der oxidativen Addition von **2-X** an eine Pd-C-Bindung in **6** durch Dehydrohalogenierung und reduktive Eliminierung entstehen könnte, kann **3** nur aus **7** (über **9** und **11**) gebildet werden. Da auch mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{DMF}$ **3a** und nicht **10** entsteht und zudem die Addition von **2-X** an die Pd-C_{sp²}-Bindung in **6** zu **7** bevorzugt sein sollte, dürfte die Bildung von **10** in^[4] vor allem auf die drastischeren Reaktionsbedingungen ($\text{KO}t\text{Bu}/\text{Anisol}; 110^\circ\text{C}$) zurückzuführen sein.

Die Bildung des 1:3-Kupplungsprodukts **5** aus Inden und Iodbenzol läßt darauf schließen, daß im ersten Schritt Phe-