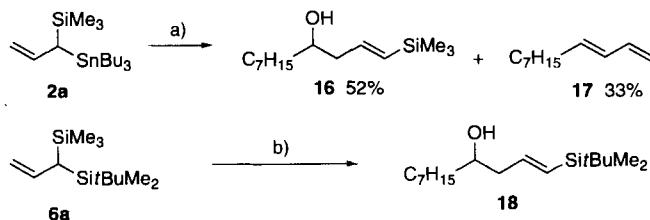


Das Hydrid sollte intramolekular an das stärker abgeschirmte Ende des π -Allylliganden übertragen werden. Da eine Butylgruppe (A -Wert = 1.9)^[16] beträchtlich kleiner als eine Me_3Si -Gruppe (A -Wert = 2.5) ist^[17], wird für Verbindung **1c** ein höherer Anteil an dem η^1 -Alkylpalladium-Komplex erwartet. Diese ausschließlich auf sterischen Gründen beruhende Argumentation kann jedoch keinesfalls die Ergebnisse im Falle des ausgesprochen sterisch anspruchsvollen Substrats **5b** umfassend erklären.

Daher haben wir Reaktionen mit Aldehyden als Elektrophil untersucht. Setzt man die Dimetallverbindung **2a** mit Octanal in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ um, so entsteht in 52 % Ausbeute der silylierte Homoallylalkohol **16**, in 33 % Ausbeute das Dien **17**, jedoch kein stannylierter Homoallylalkohol (Schema 3).



Schema 3. a) 1 Äquiv. $\text{C}_7\text{H}_15\text{COH}$, 1 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , 10 min bei -78°C . b) 1 Äquiv. $\text{C}_7\text{H}_15\text{COH}$, 1 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , 2 h bei -40°C , 73 % Ausbeute.

Das Dien **17** wird vermutlich in einer Konkurrenzreaktion gebildet: In einer durch Lewis-Säuren vermittelten 1,3-Wanderung des SnBu_3 -Substituenten in **2a** entsteht die isomere Dimetallverbindung^[2d], die nach der Reaktion mit dem Aldehyd, gefolgt von Peterson-Eliminierung des 1,2-Silylalkohols das Dien **17** liefert.

Die Umsetzung der Disilylallylverbindung **6a** mit Octanal verläuft ebenfalls hochselektiv (Schema 3). In Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ reagiert nur die Me_3Si -Gruppe, so daß in 73 % Ausbeute als einziges Produkt der Homoallylalkohol **18** entsteht.

Empfindliche dimetallisierte Allylacetate können somit meist mit hoher Chemoselktivität und Regioselektivität reduziert werden. Die Umsetzungen dieser Dimetallverbindungen mit Elektrophilen zeigen, daß selektiv einer der beiden metallhaltigen Substituenten reagieren kann.

Experimentelles

2a: Zu einer Lösung aus 2.0 g (4.3 mmol) **1a** und 0.09 g (0.34 mmol) PPh_3 in 15 mL Dioxan werden unter Stickstoff 1.8 mL (13.0 mmol) Et_3N , 0.49 mL (13.0 mmol) HCO_2H und anschließend schnell 0.039 g (0.043 mmol) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ gegeben. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwarze Lösung wird mit Hexan verdünnt, mit wäßriger Lösung von NaHCO_3 und NaCl gewaschen, über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Das entstandene Öl wurde über eine schmale Silicagelschicht filtriert und mit Hexan eluiert. Man erhält 1.73 g (99%) **2a** (farbloses Öl). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.79 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 16.5, 12.1, 9.8 Hz, 1 H), 4.66 (dd, $J(\text{H},\text{H})$ = 16.5, 2.2 Hz, 1 H), 4.62 (dd, $J(\text{H},\text{H})$ = 9.8, 2.2 Hz, 1 H), 1.46 (m, 7 H), 1.29 (sext, $J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, 6 H), 0.88 (t, $J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, 9 H), 0.86 (m, 6 H), 0.00 (s, 9 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 139.02 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 42.5 Hz), 109.19 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 46.1 Hz), 29.20 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 19.0 Hz), 27.51 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 59.3 Hz), 22.60 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 183.1, 174.3 Hz), 13.71, 9.99 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 314.2, 301.0 Hz), -0.45 ($J(\text{Sn},\text{C})$ = 10.3 Hz); $^{11}\text{Sn-NMR}$ (112 MHz, CDCl_3): δ = -16.83; $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.18.

18: 0.068 mL (0.44 mmol) Octanal wurde in 0.5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und auf -40°C gekühlt. 0.88 mL (0.44 mmol) 0.5 M Lösung in CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und **6a** werden zugegeben, die Lösung 2 h bei -40°C gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das farblose Öl durch Flash-chromatographie gereinigt, wobei mit Pentan und Pentan/Diethylether-Mischungen (bis 10:1) eluiert wird. Man erhält 0.091 g (73%) **18**. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.02 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 18.6, 7.3, 5.9 Hz, 1 H), 5.73 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 18.6, 1.5, 1.1 Hz, 1 H), 3.64 (m, 1 H), 2.37 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 13.6, 5.9, 4.4, 1.4 Hz, 1 H), 2.19 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 13.6, 8.7, 7.3, 1.1 Hz, 1 H), 1.54 (d, $J(\text{H},\text{H})$ = 3.7 Hz, 1 H).

1.43 (m, 4 H), 1.26 (m, 8 H), 0.86 (t, $J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, 3 H), 0.84 (s, 9 H), 0.00 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 144.09, 131.59, 70.56, 45.20, 36.81, 31.83, 29.64, 29.29, 26.44, 25.65, 22.69, 16.45, 14.13, -6.05, -6.06.

Eingegangen am 6. Juni 1994 [Z 7005]

- [1] a) Y. Yamamoto, H. Yatagai, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3229; b) S. E. Denmark, K. L. Habermas, G. A. Hite, T. K. Jones, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2821; c) O. Desponts, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 93; d) K.-T. Kang, J. C. Lee, J. C. U., *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4953; e) Y.-F. Lu, C. W. Harwig, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4202.
- [2] a) S. Chandrasekhar, S. Latour, J. D. Wuest, B. Zacharie, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3810; b) W. S. Johnson, R. Elliott, J. D. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2904; c) H. J. Reich, I. L. Reich, K. E. Yelm, J. E. Holladay, D. Gschneidner, *ibid.* **1993**, *115*, 6625; d) G. E. Keck, A. Palani, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3223.
- [3] a) M. Lautens, A. H. Huboux, B. Chin, J. Downer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5829; b) M. Lautens, P. H. M. Delanghe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 798.
- [4] a) Alle trimethylsilyltributylstannylierten Allylalkohole wurden in guten Gesamtausbeuten erhalten: M. Lautens, A. H. Huboux, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3105; b) disilylierte Allylalkohole wurden über eine 1,4-Silyl-Wanderung hergestellt: M. Lautens, P. H. M. Delanghe, J. B. Goh, C. H. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3270; c) unter Acetylierungsbedingungen (Ac_2O , Pyridin) entstehen Allylacetate.
- [5] J. Fleming in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563.
- [6] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, **1987**.
- [7] a) G. D. Hartman, T. G. Traylor, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 939; b) A. Hosomi, T. Imai, M. Endo, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 95; c) M. Patz, H. Mayr, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3393, zit. Lit.
- [8] Wird Allyltrimethylsilan mit $s\text{BuLi}$ in THF/TMEDA deprotoniert und anschließend Tributylzinnchlorid zugegeben, erfolgt die Stannylierung an der γ -Position: a) Y. Yamamoto, Y. Saito, K. Maruyama, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 311; b) G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2582; c) G. E. Keck, D. R. Romer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6083.
- [9] Neuere Übersichten: a) S. A. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 585; b) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089.
- [10] D. N. Jones, S. D. Knox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 165.
- [11] N. Greenspoon, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3723.
- [12] R. O. Hutchins, K. Learn, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4380.
- [13] E. Keinan, N. Greenspoon, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3545.
- [14] a) J. Tsuji, T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 631; b) J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, *Chem. Lett.* **1984**, 1017; c) J. Tsuji, I. Minami, I. Shimizu, *Synthesis* **1986**, 623; d) T. Mandai, S. Suzuki, T. Murakami, M. Fujita, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2987; e) T. Mandai, T. Matsumoto, J. Tsuji, *Synlett* **1993**, 113.
- [15] a) B. M. Trost, E. Keinan, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2595; b) J. P. Godschalk, J. K. Stille, *ibid.* **1980**, *21*, 2599; c) B. M. Trost, K. M. Pietrusiewicz, *ibid.* **1985**, *26*, 4039; d) A. Gollaszewski, J. Schwartz, *Organometallics* **1985**, *4*, 417.
- [16] J. A. Hirsch, *Top. Stereochem.* **1967**, 199.
- [17] W. Kitching, H. A. Olszowy, G. M. Drew, W. Adcock, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5153.

Palladacylen als Intermediate der selektiven Dialkylierung von Arenen mit anschließender Fragmentierung**

Marta Catellani* und Maria Chiara Fagnola

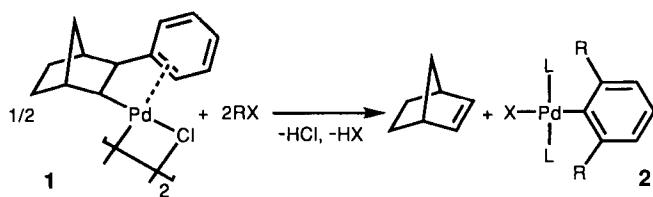
Die Chemie von Palladacylen mit dem Metallatom in den Oxidationsstufen II und IV hat in den letzten Jahren großes Interesse erregt^[1]. Wir konnten Metallacylen isolieren, die Liganden mit Alkyl- und Areneinheiten enthalten^[2] und recht komplexe Reaktionen eingehen^[3]. Wir stellen hier eine neue Reaktions-

[*] Prof. M. Catellani, Dr. M. C. Fagnola

Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)
Telefax: Int. +521/905-472

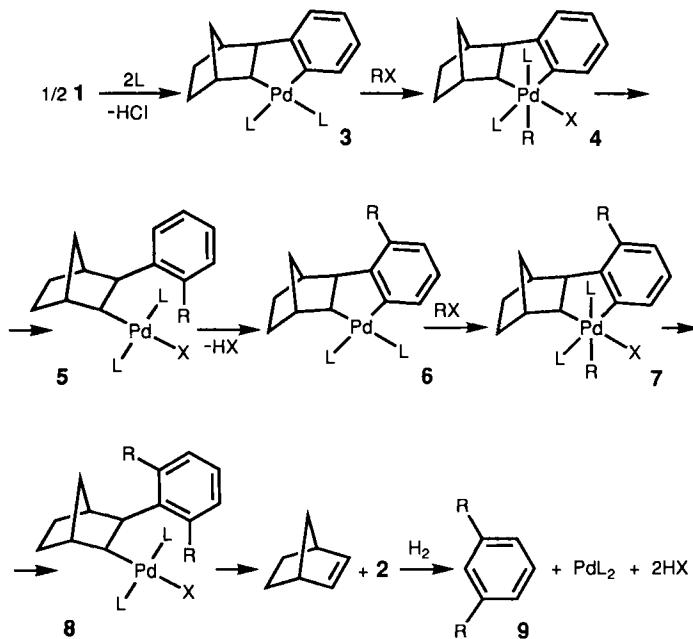
[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST, Rom) und dem Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom) gefördert. Die Massen- und NMR-Spektrometer wurden vom Centro Interfacoltà dell'Università di Parma zur Verfügung gestellt.

folge aus oxidativer Addition, Substitution am Aren und reduktiver Eliminierung vor, die mit der spontanen Abspaltung des aliphatischen Teils des Metallacyclus endet (Schema 1).



Schema 1. X = Br, I; R = Alkyl, Benzyl; L = DMF. Methylisonicotinat.

Eine Lösung des Arylnorbornylhalogenopalladium-Komplexes **1** in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) reagiert mit einem Alkylierungsreagens über den Metallacyclus **3** zum Pt^{IV}-Komplex **4**, aus dem sich spontan unter reduktiver Eliminierung **5** bildet (Schema 2). Phenanthrolinkomplexe vom Typ **3–5** (L₂ = Phenanthrolin) konnten abgefangen und vollständig charakterisiert werden^[4]. Sobald Komplex **5** vorliegt, erfolgt der Ringschluß zu Komplex **6**, der durch oxidative Addition in die Pt^{IV}-Verbindung **7** (analog zu **4**) überführt wird, aus der sich durch eine weitere reduktive Eliminierung **8** bildet. Das anschließende spontane Freisetzen von Norbornen liefert den Komplex **2** mit *meta*-dialkylierten Arylliganden. Setzt man **2** mit Wasserstoff oder NaBH₄ um, erhält man schließlich das korrespondierende Aren **9**.



Schema 2. Möglicher Mechanismus für die selektive Dialkylierung (R = Alkyl, Benzyl). X = Br, I; L = DMF. Methylisonicotinat.

Die Position der Liganden in den oktaedrischen Intermediaten **4** und **7** wurde aus der Struktur der entsprechenden Phenanthrolinkomplexe (L₂ = Phenanthrolin) abgeleitet. Eine abweichende Anordnung, in der die Arylgruppe und der Ligand – wie notwendig – *cis*-ständig sind, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

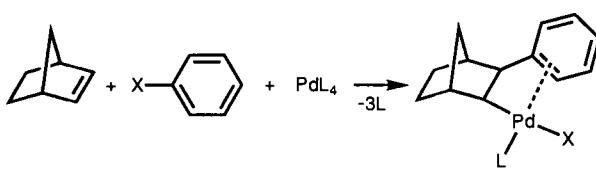
Obwohl in den Phenanthrolinkomplexen die **5** und **8** entsprechenden vierfachkoordinierten quadratisch-planaren Zwischen-

stufen *cis*-Anordnung aufweisen, nehmen wir, im Hinblick auf die *trans*-Struktur des Endprodukts **2**, für **5** und **8** *trans*-Anordnung an.

Ungeachtet der vielen Reaktionsschritte bilden sich die Produkte einfach, wenn man ein Äquivalent **1** (*cis*, *exo*) mit zwei Äquivalenten Alkyl- oder Benzylhalogenid in DMF sieben Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur reagieren lässt. Durch Einleiten von Wasserstoff in die Lösung erhält man neben den *meta*-dialkylierten Benzolderivaten **9** noch geringe Mengen an 2-Phenylnorbornanen, die am Arenring mono- oder dialkyliert sind. Diese bilden sich bei der Hydrogenolyse der Komplexe **5–8**, die nach der vollständigen Umwandlung von **1** in der Reaktionslösung vorliegen. Obwohl die Selektivität der Bildung von **9** größer 84–87% ist, unterstützt die Gegenwart dieser Verbindungen den in Schema 2 gezeigten Weg. Die Bildung von Norbornen wurde massenspektrometrisch nachgewiesen. Ausgehend vom Palladacyclus **3** (L = Methylisonicotinat) erhält man vergleichbare Ergebnisse; **2** wurde durch Zugabe von Methylisonicotinat gegen Ende der Reaktion und Entfernen des Lösungsmittels isoliert sowie ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert, was den vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt.

Die unerwartete Spaltung einer C-C-Bindung zwischen den aliphatischen und aromatischen Cyclen scheint auf sterische Faktoren zurückzuführen zu sein, da die Fragmentierung von **8** zu **2** nicht auftritt, wenn der Arenring des Phenylnorbornans nicht disubstituiert ist. Bei den analogen Phenanthrolinkomplexen kommt es auch nicht zur Spaltung der C-C-Bindung, und die Reaktion führt nur zum monoalkylierten Produkt^[4]. Die hier beschriebene, für Olefine recht ungewöhnliche Fragmentierung entspricht einer Desinsertion, einem bekannten Reaktionstyp bei Decarbonylierungen (reversible Insertion)^[5]. Bekannt sind auch die Umsetzungen von Methallylnorbornynickelacetat zu Methallylnickelbromid und Norbornen, die beim Austausch des Acetats durch ein Bromid-Anion erfolgt (Porri et al.)^[6] sowie die Eliminierung von Styrol aus 2-Pentamethylcyclopentadienyl-2-phenylethylpalladiumchlorid bei Zugabe von HCl (Maitlis et al.)^[7]. In unserem Fall jedoch wird die Desinsertion weder durch Anionenaustausch noch durch HCl-Zugabe, sondern spontan ausgelöst, wobei **2** im Vergleich zu **8** von einer *o,o*-disubstituierten Arylgruppe stabilisiert wird^[8]. Vollständig unvereinbar mit dem hier beschriebenen Reaktionsverlauf ist die Abspaltung von Cyclopentadien aus einem Ruthenacyclus, der Norbornen enthält^[9], da die Freisetzung von Cyclopentadien über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion und nicht über eine Desinsertion verläuft.

Arylbromide und -iode reagieren mit Norbornen in Gegenwart von Pd⁰ unter Bildung von Arylnorbornylpalladium-Komplexen des Typs **10**^[10] (Schema 3). Die Funktion von Norbornen in der Reaktionssequenz, an der eine Norborneninsertion und -desinsertion beteiligt ist, kann als die einer Schutzgruppe betrachtet werden, die die oxidative Addition der Alkyl- oder Arylhalogenide und die Disubstitution des Arens via Palladacyclen als Zwischenstufen ermöglicht und schließlich wieder abgespalten wird.



Schema 3. X = Br, I; L = PPh₃.

Die Reaktion gelingt mit Alkyl- und Benzylhalogeniden sowie mit dem in Hinblick auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung wichtigen *p*-Fluorbenzylbromid, dessen fluorierte Produkte in hohen Ausbeuten entstehen. Verbindung **9** (*R* = *p*-Fluorbenzyl) scheint eine Zwischenstufe in der Synthese von Polyetherpolyketonen zu sein^[11]. Aufgrund der Stereochemie findet bei unserer Sequenz im Gegensatz zu vielen metallkatalysierten Reaktionen^[12] keine β -H-Eliminierung statt.

Experimentelles

Zu einer Lösung aus 0.1 g (0.32 mmol) **1** [10b] in 8 mL wasserfreiem DMF werden 0.09 g (0.65 mmol) K_2CO_3 und 0.122 g (0.64 mmol) *p*-Fluorbenzylbromid gegeben. Die Mischung wird 7 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Wasserstoff eingeleitet und schwarzes Palladium scheidet sich ab. Nach üblichem Aufarbeiten und Reinigen durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat) erhält man in 87% Ausbeute **9** (*R* = *p*-Fluorbenzyl) [13] neben wenig mono- und disubstituierten Phenylnorbornanen. Gibt man statt Wasserstoff 0.088 g (0.64 mmol) Methylisonicotinat zu, erhält man nach Abdestillieren von DMF im Vakuum, Filtern über Celite und Umkristallisieren aus einem Chloroform/Hexan-Gemisch in 63% Ausbeute hellorange Kristalle der Verbindung **2** (*L* = Methylisonicotinat) [13]. Die analoge Reaktion mit Ethyliodid (0.1 g, 0.64 mmol) liefert in 84% Ausbeute **9** (*R* = Ethyl).

Eingegangen am 3. Mai,
veränderte Fassung am 11. Juli 1994 [Z 6896]

- [1] P. K. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1722; A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83, zit. Lit.; W. de Graaf, J. Boersma, D. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 299; M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, C27; R. van Asselt, E. Rijnberg, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, 13, 706.
- [2] M. Catellani, B. E. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 251.
- [3] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C13; M. Catellani, G. P. Chiusoli, C. Castagnoli, *ibid.* **1991**, 407, C30; O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1037; K. Albrecht, O. Reiser, M. Weber, B. Kniem, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, 50, 383.
- [4] G. Bocelli, M. Catellani, S. Ghelli, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, C12.
- [5] J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 94; P. I. Graig, M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 157.
- [6] M. C. Gallazzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 131.
- [7] T. Hosokawa, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3238.
- [8] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4020.
- [9] T. Mitsudo, Y. Watanabe, H. Naruse, T. Kondo, Y. Ozaki, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 580.
- [10] a) C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710; C.-S. Li, D.-C. Jou, C.-H. Cheng, *Organometallics* **1993**, 12, 3945; b) H. Horino, M. Arai, N. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 647.
- [11] I. Fuchu, T. Tanabe, S. Fukuoka (Asahi Chemical Industry), JP-A 02160742, 1990 [*Chem. Abstr.* **1990**, 113, 190920x].
- [12] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987. Nach unserem Wissen ist nur ein Palladiumkomplex mit 2,2'-Bipyridyl und Fumaronitril als Liganden bekannt, der die β -Eliminierung von Wasserstoff in einer Kupplungsreaktion von Alkylhalogeniden mit Me_4Sn verhindern kann; R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5207.
- [13] NMR-Daten: **9**: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H; H_3), 7.14–7.08 (4 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, Protonen *meta* zu Fluor), 7.02–6.97 (3 H, H_4 , $H_6 + H_2$ bei 6.98), 6.98–6.93 (4 H, BB'-Teil eines AA'BB'X-Systems, Protonen *ortho* zu Fluor), 3.90 (4 H; CH_2). – **2**: 1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.57–8.53 (4 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, Protonen *ortho* zu Stickstoff), 7.47–7.42 (4 H, BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, Protonen *meta* zu Stickstoff), 6.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H; H_3), 6.92–6.84 (4 H, AA'-Teil eines AA'BB'X-Systems, Protonen *meta* zu Fluor), 6.79 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H; H_3 , H_5), 6.75–6.67 (4 H, BB'-Teil eines AA'BB'X-Systems, Protonen *ortho* zu Fluor), 4.81 (s, 4 H; CH_2), 3.93 (s, 6 H; OCH_3).

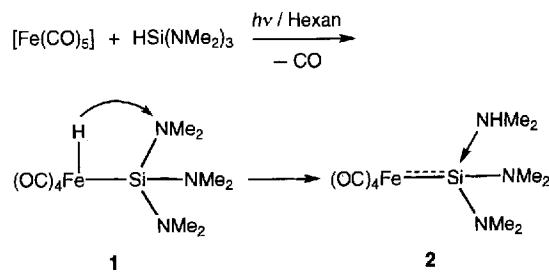
Platin-Eisen-Silylen-Komplexe und metallinduzierter Substituentenaustausch zwischen $Si(NMe_2)_3$ - und $P(OEt)_3$ -Liganden**

Ulf Bodensieck, Pierre Braunstein*, Werner Deck, Thierry Faure, Michael Knorr und Christine Stern

Silylen-Komplexe sind möglicherweise Zwischenstufen bei wichtigen Umlagerungen^[1] und katalytischen Reaktionen wie der Polymerisation von Silanen oder der Dehydrokupplung von Silanen zu Disilanen^[2]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit diesen Aspekten sowie dem Vorkommen und der Reaktivität dieser Komplexe.

Wir nahmen an, daß Silylenheterometall-Komplexe eine neue, wichtige Verbindungsklasse bilden und man die Reaktivität der Metall-Silicium-Bindung durch die Wahl eines zweiten Metallkomplexfragments steuern kann. Darüber hinaus ist bislang recht wenig über die Reaktivität von Tris(amino)silanen gegenüber Übergangsmetallen bekannt; Tris(amino)silyl-Komplexe konnten aber auf anderem Wege erhalten werden^[3]. Tris(amino)silyl-Komplexe von Übergangsmetallen sollten wegen der Basizität der Stickstoffatome ebenfalls interessante Reaktionen eingehen. Man erwartet beispielsweise einen erheblichen Einfluß der Aminosubstituenten auf Eisen-Silicium-Bindungen. Wir verbanden diese beiden Aspekte der Silicium-Übergangsmetall-Chemie und berichten über Heterodimetall-Komplexe, in denen ein (Dimethylamino)silylen-Komplex durch ein elektronenarmes Metallkomplexfragment stabilisiert wird, sowie über einen unerwarteten, durch eine Eisencarbonyl-Einheit induzierten Substituentenaustausch zwischen Phosphato- und Aminosilylliganden.

Der erste basenstabilisierte Silylen-Komplex $[Fe(CO)_4\{SiMe_2(NEt_2H)\}]$ wurde von G. Schmidt et al. hergestellt^[4]. Wir konnten nun einen durch ein Amin stabilisierten Bis(dimethylamino)silylen-Komplex **2** synthetisieren, der durch oxidative Addition der Si-H-Bindung von $HSi(NMe_2)_3$ an die photochemisch erzeugte $Fe(CO)_4$ -Einheit entsteht. Als Primärprodukt vermuten wir den Hydridotris(dimethylamino)silyl-Komplex **1**, der sich durch Protonenwanderung an das basische Stickstoffatom stabilisiert. Lage das Tautomer **1** in geringer



[*] Dr. P. Braunstein, Dr. U. Bodensieck, T. Faure, Dr. M. Knorr, C. Stern
Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 0416 du CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 41 60 30
Dr. W. Deck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg

[**] Teil der geplanten Dissertation von C. Stern. Diese Arbeit wurde vom Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (Paris) (Postdoktorandenstipendium für U. B.), dem Centre National de la Recherche Scientifique, der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (CHRX-CT93-0277) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Auszeichnung für P. B.) gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Universität Freiburg, für den Zugang zum Röntgendiffraktometer und Johnson Matthey PLC für eine großzügige Spende an $PdCl_2$.