

Es wurde davon ausgegangen, daß die Halogenethenyl-Gruppe in **2** reaktiver ist als das Halogenaren und daher selektiv an C-4 in **3** kuppelt. Es zeigte sich jedoch, daß der Reaktivitätsunterschied bei **2c** und **2d** nicht ausreichend ist; außerdem erfolgte in Gegenwart von Ag_3PO_4 [15] ein I/Br-Austausch am Aren. Hochselektiv verliefen dagegen die Umsetzungen von **3** mit **2a** und **2b**, die nahezu ausschließlich **15a** bzw. **15b** mit 66% bzw. 50% Ausbeute ergaben [16, 17]. Hierbei konnten jeweils 30% an **3** zurückgewonnen werden; nachfolgende Cyclisierung von **15a** und **15b** unter Heck-Bedingungen führte zu den Östron-Derivaten **1a** bzw. **1b** [18] in 85% bzw. 99% Ausbeute [19, 20]. Die besten Ergebnisse wurden mit dem von Herrmann und Beller et al. [21] kürzlich beschriebenen Palladacyclus als Katalysator erzielt.

Die Reaktion läßt sich auch ohne Isolierung von **15a** und **15b** in Art einer Domino-Reaktion [22] durchführen [23]. Hydrierung von **1b** in Gegenwart von Pd/C führte zu den Östradiol-Derivaten **16a** und **16b** in 63% bzw. 13% Ausbeute [24].

Die relative Konfiguration der stereogenen Zentren C-8 und C-9 in **1a** und **1b** wurde durch ein ^1H - ^1H -NOESY-Experiment bestimmt. Bei den Östron-Derivaten **1a** und **1b** handelt es sich um bisher unbekannte Verbindungen, die als Ausgangssubstanzen für zahlreiche neuartige Steroide, z.B. durch Hydroxylierung, Epoxidierung, Halogenierung oder En-Reaktion, dienen könnten. Außerdem läßt sich durch Variation des Hexahydro-1*H*-Indens **3** und des Bromethenylbrombenzols **2** eine Vielzahl weiterer Verbindungen aufbauen. Die neuartige Pd-katalysierte Anellierung von **3** ermöglicht einen generellen und effizienten Zugang zu Steroiden.

Experimentelles

1b: Eine Lösung von **15b** (182 mg, 0.43 mmol), $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$ (327 mg, 1.09 mmol) und *trans*-Di(μ -acetato)-bis[o-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) [21] (8.1 mg, 2.0 Mol-%) in DMF/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1/0.2, 5 mL) wurde 4.5 h auf 115°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit H_2O (30 mL) versetzt und mit Et_2O (2 × 50 mL) extrahiert. Waschen der vereinigten etherischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung, Trocknen über MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographische Reinigung ($\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2=3/1$) lieferte 145 mg (99%) **1b**.

Eingegangen am 7. Mai 1996 [Z 9103]

Stichworte: Domino-Reaktionen · Heck-Reaktionen · Östrogene · Steroide · Synthesemethoden

- [1] F. J. Zeelen, *Nat. Prod. Rep.* **1994**, *11*, 607.
- [2] Übersichtsartikel, siehe: E. Negishi, C. Coperet, S. Ma, S. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365; W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2; A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**.
- [3] a) T. Mandai, T. Matsumoto, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron* **1994**, *49*, 5483; b) L. F. Tietze, P. S. V. Subba Rao, *Synlett* **1993**, 291.
- [4] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615; U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496.
- [5] a) R. C. Larock, W. H. Gong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2047; b) R. C. Larock, B. E. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 905; c) T. Jeffery, *ibid.* **1985**, *26*, 2667.
- [6] 3 Mol-% Pd(OAc)₂, 2.0 Äquiv. KOAc, 1.0 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NCl}$, 2.0 Äquiv. **5a**, DMF, 80°C, 80 h.
- [7] 10 Mol-% Pd(OAc)₂, 22 Mol-% PPh₃, 2.5 Äquiv. Ag_3CO_3 , 2.0 Äquiv. **5a**, DMF, 110°C, 60 h.
- [8] 5 Mol-% Pd(OAc)₂, 3.0 Äquiv. KOAc, 1.0 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NCl}$, 2.0 Äquiv. **5b**, DMF, 90°C, 43 h.
- [9] 5 Mol-% Pd(OAc)₂, 2.0 Äquiv. Ag_3PO_4 , 2.0 Äquiv. **5b**, DMF, 90°C, 64 h; **6b/7b** 2/1.
- [10] L. F. Tietze, R. Schimpf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2235; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1089.
- [11] S. J. Cristol, W. P. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2645.
- [12] G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2753.
- [13] 10 Mol-% Pd(OAc)₂, 22 Mol-% PPh₃, 2.5 Äquiv. Ag_3PO_4 , 2.4 Äquiv. **10**, DMF, 110°C, 60 h.
- [14] 10 Mol-% Pd(OAc)₂, 2.5 Äquiv. Ag_3PO_4 , 1.7 Äquiv. **11**, DMF, 80°C, 60 h.

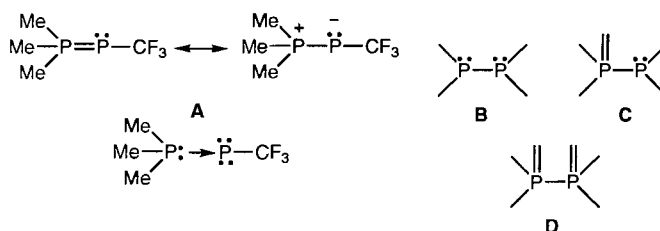
- [15] 10 Mol-% Pd(PPh₃)₄, 2.0 Äquiv. Ag_3PO_4 , 1.5 Äquiv. **2d**, DMF, 120°C, 63 h.
- [16] 10 Mol-% Pd(OAc)₂, 22 Mol-% PPh₃, 2.5 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$, 2.0 Äquiv. **2a**, DMF/ CH_3CN 1/1, 60°C, 60 h.
- [17] 10 Mol-% Pd(OAc)₂, 21 Mol-% PPh₃, 2.5 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$, 0.5 Äquiv. **2b**, DMF/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1/0.2, 60°C, 60 h.
- [18] **1b**: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (s, 3H, 13- CH_3), 1.10 (s, 9H, 17- $\text{O}t\text{Bu}$), 1.35-1.50 (m, 3H, 15- H_a , 15- H_b , 16- H_a), 1.65-1.75 (m, 1H, 14-H), 1.81-1.92 (m, 1H, 16- H_b), 2.64 (ddd, J = 11.7, 6.7, 6.4 Hz, 1H, 8-H), 3.46 (dd, J = 6.5, 6.4 Hz, 1H, 17-H), 3.67 (dd, J = 6.4, 4.5 Hz, 1H, 9-H), 3.77 (s, 3H, 3- OCH_3), 5.90 (dd, J = 9.8, 6.7 Hz, 1H, 7-H), 6.03 (d, J = 9.9 Hz, 1H, 12-H), 6.11 (dd, J = 9.9, 4.5 Hz, 1H, 11-H), 6.32 (d, J = 9.8 Hz, 1H, 6-H), 6.54 (d, J = 2.8 Hz, 1H, 4-H), 6.68 (dd, J = 8.3, 2.8 Hz, 1H, 2-H), 7.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 1-H).
- [19] 12 Mol-% Pd(OAc)₂, 24 Mol-% PPh₃, 1.3 Äquiv. Ag_3PO_4 , DMF, 60 h, 115°C.
- [20] 2.0 Mol-% *trans*-Di(μ -acetato)-bis[o-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II), 2.5 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$, DMF/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1/0.2, 4.5 h, 115°C.
- [21] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844.
- [22] a) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *115*; b) L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131.
- [23] 2.5 Mol-% *trans*-Di(μ -acetato)-bis[o-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II), 2.5 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$, DMF/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 1/1/0.2, 168 h, 60°C, **3/2b** 1/1; 35% Ausbeute, nicht optimiert; 30% **3** konnten zurückgewonnen werden.
- [24] 10 Mol-% Pd/C, MeOH/Ethylacetat 1/1, 3 bar H_2 , 18 h, Raumtemperatur.

Von $1\sigma^4, 2\sigma^2$ - zu $1\sigma^4, 2\sigma^n$ -Diphospheten ($n = 3-6$): die überraschende Beständigkeit der P-P-Bindung**

Muriel Sanchez, Régis Réau, Françoise Dahan, Manfred Regitz und Guy Bertrand*

Professor Mika Tišler zum 70. Geburtstag gewidmet

Über das Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran **A** berichteten Burg und Mahler 1961^[1]; es war das erste Beispiel für ein neutrales Molekül mit zweifach koordiniertem Phosphor; wichtiger war aber noch, daß diese Verbindung den Weg zu einer Vielfalt neuer Verbindungstypen mit P-P-Bindung eröffnet hat (**B-D**)^[2], deren Bindungsverhältnisse weit über die seinerzeit akzeptierten klassischen Vorstellungen hinausgingen. So kann Verbindung **A**

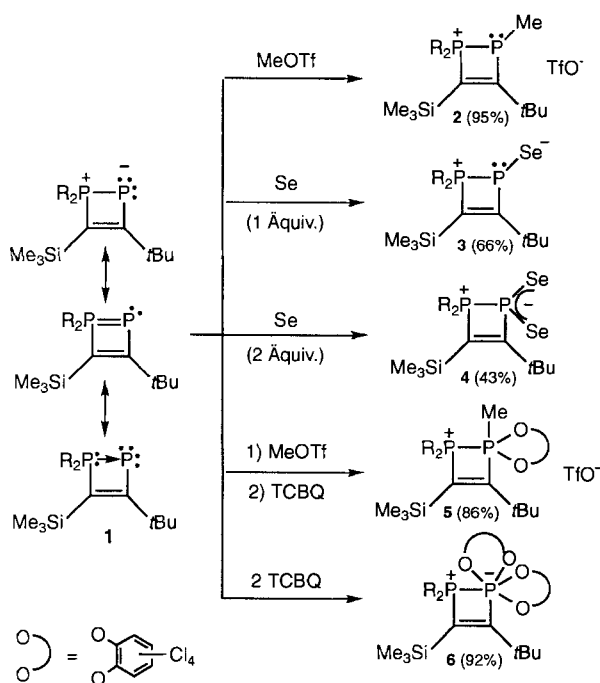


[*] Dr. G. Bertrand, M. Sanchez, Dr. R. Réau, Dr. F. Dahan
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse (Frankreich)
Telefax: Int. + 61 55 30 03
Prof. Dr. M. Regitz
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de Recherche Scientifique, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“) gefördert. – Anmerkung der Redaktion: Weicht die Bindigkeit von Ringatomen von ihrer Standard-Bindungszahl ab, so wird nach den IUPAC-Regeln die tatsächliche Bindungszahl in arabischen Ziffern als Exponent am griechischen Buchstaben Lambda, der unmittelbar dem entsprechenden Lokanten folgt, ausgedrückt. Abweichend von dieser Empfehlung wird hier zur Verdeutlichung der strukturellen Zusammenhänge zwischen den Verbindungen **1-6** der griechische Buchstabe Sigma entsprechend verwendet. Der Exponent gibt hier jedoch die Zahl der von Ring-Phosphoratomen ausgehenden σ -Bindungen an.

unter anderem als Phosphankomplex einer Phosphandiyleinheit angesehen (untere Grenzformel) werden^[3]. Da Phosphandiyleinheiten ein Phosphoratom mit der niedrigsten Koordinationszahl haben, ist es überraschend, daß sie nicht häufiger zur Herstellung von Verbindungen mit höher koordiniertem Phosphor verwendet wurden^[4]. Erst kürzlich berichteten wir über die Synthese des $1\sigma^4,2\sigma^2$ -diphosphets **1**^[5], einem cyclischen Phosphanyliden- σ^4 -phosphoran; hier beschreiben wir die Umwandlung von **1** mit niederkoordiniertem Phosphor in eine Folge von Verbindungen mit höherkoordiniertem Phosphor, wobei die P-P-Wechselwirkung und damit auch die cyclische Struktur erhalten bleibt.

Eines der seltenen, bisher bekannt gewordenen Beispiele für die Reaktivität von Verbindungen des Typs **A** ist die Methylierung^[3, 6]. So liefert auch die Behandlung des Heterocyclus **1** mit Methyltriflat das kationische $1\sigma^4,2\sigma^3$ -Diphosphet **2** in 95% Ausbeute (Schema 1); ausgewählte spektroskopische Daten



Schema 1. R = *i*Pr₂N, Tf = CF₃SO₂, TCBQ = Tetrachlor-*o*-benzochinon.

sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die cyclische Struktur wird durch die Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals der PMe-Einheit ($\delta = +54.9$), die kleinen $^2J(\text{PNCH})$ -Kopplungskonstanten (5.2 und 4.8 Hz), die für einen diisopropylamino-substituierten σ^4 -Phosphor typisch sind^[7], sowie durch die Multiplizität der ^1H - ($\delta = 1.84$, dd, $J(\text{P},\text{H}) = 19.1$ und 4.9 Hz) und ^{13}C -NMR-Signale ($\delta = 11.26$, dd, $J(\text{P},\text{C}) = 42.0$ und

8.5 Hz) der P-Methylgruppe gestützt. Bemerkenswert ist die relativ kleine P,P-Kopplung mit 107.4 Hz, die aus der Überlagerung der 1J - und 3J -Kopplungskonstanten resultiert.

Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent elementarem Selen liefert das zwitterionische $1\sigma^4,2\sigma^3$ -Diphosphet **3** als oranges Öl in 66% Ausbeute (Schema 1). Die besten Hinweise auf seine cyclische Struktur stammen aus den kleinen $^2J(\text{PNCH})$ -Kopplungen (4.0 und 2.7 Hz) und der Tieffeldlage^[5] der ^{13}C -NMR-Signale beider Ringkohlenstoffatome ($\delta = 158.5$ und 202.4).

Setzt man **1** mit zwei Äquivalenten elementarem Selen um, so entsteht glatt das entsprechende $1\sigma^4,2\sigma^4$ -Diphosphet **4** als gelbes Öl in 43% Ausbeute (Schema 1). Sieht man von den P,P-Kopplungskonstanten ab (**3**: 246, **4**: 47 Hz), die – wie zuvor erwähnt – für die Strukturdiskussion nicht relevant sind, so liegt der Hauptunterschied zwischen den spektroskopischen Daten für **3** und **4** in den ^{77}Se -NMR-Spektren (**3**: $\delta = -63.0$, $^1J(\text{P},\text{Se}) = 487$ Hz; **4**: $\delta = +264.8$, $^1J(\text{P},\text{Se}) = 699$ Hz).

Für die Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4** ist Ringspannung ein destabilisierender Faktor. Daß es nicht zur Ringöffnung durch Bruch der P-P-Bindung kommt, obwohl auf der einen Seite ein stabiles Phosphan gebildet würde, liegt wohl daran, daß auf der anderen Seite eine relativ instabile Verbindung mit niederkoordiniertem Phosphor^[8] (Phosphandiyl, Phosphenium-Ion, Selenoxophosphan bzw. Diselenoxophosphan) erzeugt würde. Würde der Bruch der P-P-Bindung auf beiden Seiten zu stabilen Phosphoreinheiten führen, so könnte man Ringöffnung erwarten. Es ist deshalb erstaunlich, daß das Derivat **2** mit einem Äquivalent Tetrachlor-*o*-benzochinon (TCBQ) unter Bildung des kationischen $1\sigma^4,2\sigma^5$ -Diphosphets **5** reagiert (oranges Öl, 86%) und daß die Addition von zwei Äquivalenten TCBQ an das $1\sigma^4,2\sigma^2$ -Diphosphet **1** zum $1\sigma^4,2\sigma^6$ -Diphosphet **6** (farblose Kristalle, 92% Ausbeute) führt (Schema 1). Zusätzlich zu den Strukturargumenten, die bereits für die Verbindungen **2**–**4** gegeben wurden, sind die Tieffeld- ^{31}P -NMR-Signale der aminosubstituierten Phosphoratome ein starker Hinweis auf eine P-P-Bindung in **5** und **6** (**5**: $\delta = +115.5$; **6**: $\delta = +131.5$), die mit freien Phosphanen unvereinbar wären. Für Verbindung **6** wurde die cyclische Struktur auch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[9] bestätigt (Abb. 1). Die P-P-Bindungslänge von 2.2962(6) Å liegt im üblichen Bereich (2.20–2.35 Å)^[10]. Das P2-Atom hat eine leicht verzerrte, quadratisch-planare, bipyramidale Koordinationshälfte, die typisch für hexakoordinierten Phosphor ist^[11].

P-P-Wechselwirkungen zwischen Phosphanen und elektronenarmen Polyfluorophosphanen wurden beobachtet^[12]; es gibt auch einige *cis*-1-Phosphino-2-phosphonio-ethene, die im deutlichen Gegensatz dazu keine P-P-Wechselwirkung aufweisen (P-P-Abstände > 3 Å)^[13]. Die Festigkeit der P-P-Bindung der Derivate **5** und **6** mag auf der sterischen Abstoßung zwischen den raumfüllenden Gruppen Me₃Si und *i*Bu beruhen, die kleine P1-C1-C2 (101.4(2)°)- und P2-C2-C1-Winkel (107.5(1)°) bewirkt. Diese Untersuchung wirft die Frage

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1**–**6** (Kopplungskonstanten in Hz) [a].

	$\delta(\text{N}_2\text{P})$	$\delta(\text{P})$	$J(\text{P},\text{P})$	$^3J(\text{PNCH})$	$^2J(\text{PNCH})$	δCSiMe_3	$J(\text{P},\text{C})$	$\delta \text{C}t\text{Bu}$	$J(\text{P},\text{C})$
1	+49.2	+58.4	201	13.6	5.6	105.7	(36.8; 4.2)	224.3	(54.9; 9.9)
2	+40.2	+54.9	107	10.9	5.2–4.8	151.7	(36.6; 9.5)	193.7	(23.0; 0)
3	+39.2	+117.1	246	–	4–2.7	158.5	(28.5; 12.5)	202.4	(51.8; 15.3)
4	+59.2	+83.2	47	10.0	3.0	135.5	(25.6; 18.3)	194.9	(53.3; 22.6)
5	+117.0	+25.2	36	10.0	8–3.6	142.2	(44.2; 26.5)	209.9	(85.0; 7.6)
6	+131.3	–65.4	122	8.1	4.3–4.5	130.5	(39.2; 13.9)	207.0	(89.1; 120.4)

[a] Für die Verbindungen **2**–**6** wurden korrekte Elementaranalysen und/oder Massenspektren erhalten.

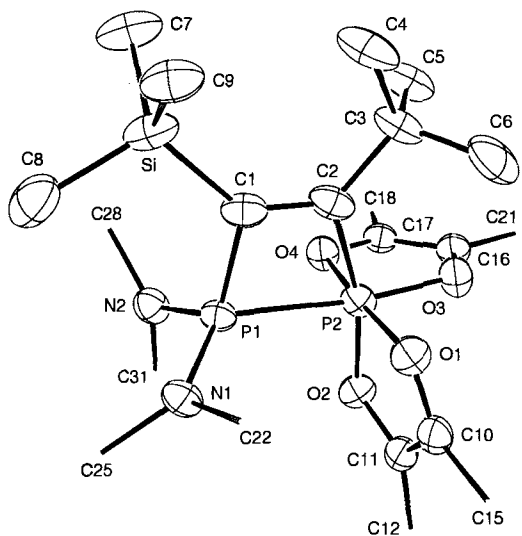
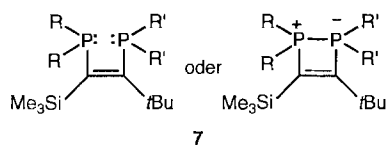


Abb. 1. Struktur von 6 im Kristall (ORTEP-Diagramm). Die Methylreste der Diisopropylaminogruppen und Teile der Catechoringe wurden aus Übersichtsgründen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.2962(6), P2-C2 1.921(2), C2-C1 1.355(3), C1-P1 1.823(2); C1-P1-P2 79.66(7), P1-P2-C2 71.34(6), P1-P2-O3 173.09(5), O1-P2-O4 173.01(7), O2-P2-C2 165.44(7), P2-C2-C1 107.5(1), C1-C2-C3 129.2(2), C2-C1-P1 101.4(2), C2-C1-Si 136.1(2); P1-C1-C2-P2 1.9(2).

nach möglichen P-P-Wechselwirkungen in Verbindungen des Typs 7 auf^[14]. Mit anderen Worten: Können *cis*-1 σ^3 ,2 σ^3 -diphosphorsubstituierte Ethene zur Bildung viergliedriger Heterocyclen mit P-P-Bindung gezwungen werden?



Experimentelles

In einem typischen Experiment wird die Lösung von **1** (0.29 g, 0.70 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) bei -78 °C zur Lösung von TCBQ (0.34 g, 1.40 mmol) getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Pentan (3 × 6 mL) extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Verbindung **6** fällt bei -30 °C in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 223 °C aus; Ausbeute: 0.58 g (92%).

2: oranges Öl aus einer CH₂Cl₂/Pentan-Lösung; Ausbeute: 0.34 g (95%); **3** und **4**: THF anstelle von CH₂Cl₂, 10 min Ultraschallbad im Fall von **3** (oranges Öl; Ausbeute 0.43 g (66%)), 1 h Ultraschallbad im Fall von **4** (gelbes Öl; Ausbeute: 0.33 g (43%)); **5**: oranges Öl aus einer THF/Pentan-Lösung; Ausbeute 0.41 g (86%).

Eingegangen am 9. April 1996 [Z 9001]

Stichworte: Heterocyclen · Phosphorverbindungen

- [1] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2388–2389.
- [2] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 617–634.
- [3] A. Schmidpeter in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 338–351, zit. Lit.
- [4] Übersichten über Phosphinidene: a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275–286; b) A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81–87; c) F. Mathey in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 33–47; d) G. Huttner, H. Lang, *ibid.*, S. 48–57; e) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413; f) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 765–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743–760.
- [5] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785–10786.
- [6] A. B. Burg, K. K. Joshi, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 31–37.

- [7] R. W. Reed, G. Bertrand in *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Hrsg.: L. D. Quin, J. G. Verkade), VCH Publishers, New York, **1994**, S. 189–200.
- [8] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [9] Röntgenstrukturdaten von **6**: C₃₃H₄₆Cl₈N₂O₄P₂Si, monoklin, P2₁/c (Nr. 14), *a* = 11.0616(12), *b* = 18.620(2), *c* = 20.7035(15) Å, β = 97.477(7)°, *V* = 4227.9 Å³, *Z* = 4, ρ_{calc} = 1.427 Mg m⁻³. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoK α -Strahlung mit λ = 0.71073 Å) bei 293 K mit ω -2 θ -Scans gesammelt. Insgesamt wurden 8724 unabhängige Reflexe bis zu 2θ = 52° registriert, von denen 5023 beobachtet wurden [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur gegen F_o^2 mit SHELXL-93 ergab *R*(obs) = 0.0324 [*R*(all) = 0.0886] und *R*_w(obs) = 0.0774 [*R*_w(all) = 0.0878]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405413 angefordert werden.
- [10] L. Lamané, K. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 1–24.
- [11] R. Luckenbach, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th. Ed. 1952-, Vol. E2 (Hrsg.: M. Regitz), **1982**, S. 897–907.
- [12] a) W. S. Sheldrick, J. A. Gibson, G. V. Röschenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1102–1105; b) C. W. Schultz, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1898–1903.
- [13] a) H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigelmann, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1857–1861; b) N. K. Roberts, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1567–1571.
- [14] a) R. W. Alder, D. D. Ellis, J. K. Hogg, A. Martin, A. G. Orpen, P. N. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 537–538. b) Über Wechselwirkungen zwischen Phosphanen und Aminen wurde bereits berichtet: C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J. P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1529–1531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430–1432.

[Rh(7-SPh-8-Me-7,8-C₂B₉H₁₀)(PPh₃)₂]: ein neuer Carboran-Rhodiumkomplex mit erhöhter Aktivität bei der Hydrierung von 1-Alkenen**

Francesc Teixidor, Miquel A. Flores, Clara Viñas*, Raikko Kivekäs und Reijo Sillanpää

Die Verwendung von Rhodacarboranen als homogene Katalysatoren für die Hydrierung und Isomerisierung von Alkenen wurde erstmals von Hawthorne et al. beschrieben^[1]; später wurde ihr Anwendungsbereich auf andere katalytische Umwandlungen ausgedehnt^[2]. Einer eingehenden Mechanismusuntersuchung^[3] zufolge kann die katalytische Aktivität auf die Bildung von B-Rh^{III}-H-Spezies durch die oxidative Addition von terminalen B-H-Bindungen an Rh^I-Zentren in *exo-nido*-Rhodacarboranderivaten zurückgeführt werden. Als Erklärung für die niedrigere Aktivität bei einigen der getesteten Katalysatoren wurde die Bildung von inaktiven *closo*-Rhodacarboran-Tautomeren und das Auftreten von weniger aktiven B-H-Rh^I-Spezies, bei denen das Rh-Zentrum an den unteren Ring (lower-belt) des Carborangerüsts gebunden ist, im Katalysezyklus vorgeschlagen^[3] (Abb. 1). Vor diesem Hintergrund haben uns zwei Eigenschaften von *exo*-Monothiocarboranliganden (Abb. 2) veranlaßt, die Untersuchung ihrer Rhodiumkom-

[*] Dr. C. Viñas, Dr. F. Teixidor, M. A. Flores
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)
Campus de la U.A.B., E-08193 Bellaterra (Spanien)
Telefax: Int. + (3)5805729
E-mail: clara@icmab.es
Dr. R. Kivekäs
Department of Chemistry
Box 55, FIN-00014 University of Helsinki (Finnland)
Dr. R. Sillanpää
Department of Chemistry
FIN-20500 University of Turku (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde von CIRIT (Projekt QFN92-4313) gefördert. Der Academy of Finland danken wir für finanzielle Unterstützung, der Oskar Öflund Foundation für ein Stipendium.