

- [17] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 110, 126.
 [18] D. W. Lupo, M. Quack, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 181.
 [19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 716.
 [20] D. Luckhaus, M. Quack, *Mol. Phys.* **1989**, 68, 745.
 [21] D. M. Rank, C. H. Townes, W. J. Welsh, *Science* **1971**, 174, 1083.
 [22] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Wiley, New York, **1995**.
 [23] D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 7, 399.
 [24] R. Signorelli, R. Marquardt, M. Quack, M. A. Suhm, *Mol. Phys.* **1996**, 89, 297.
 [25] J. Duncan, A. M. Ferguson, J. Harper, K. H. Tonge, F. Hegelund, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 122, 72.
 [26] D. Williams, C. Hurd, *J. Org. Chem.* **1940**, 5, 122.
 [27] G. Grassi, H. Groß, M. Quack, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.
 [28] T.-K. Ha, J. Pochert, M. Quack, unveröffentlicht.
 [29] M. Quack, G. Seyfang, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 955.
 [30] M. Quack, *Adv. Chem. Phys.* **1982**, 50, 395; *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1282.
 [31] M. Quack, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 839.
 [32] M. Quack, C. Rüede, G. Seyfang, *Spectrochim. Acta Part A* **1990**, 46, 523.

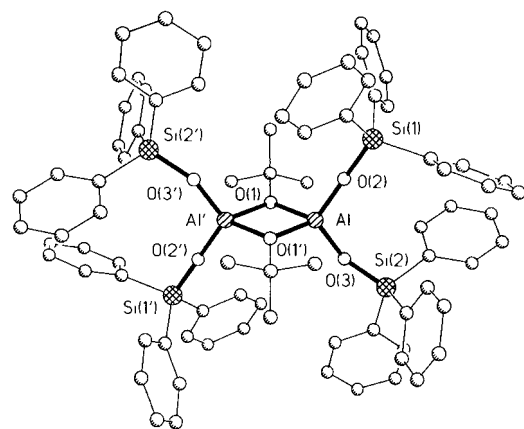


Abb. 1. Kugel-Stab-Modell-Darstellung der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{Al}(\text{O}t\text{Bu})]_2$ im Kristall [5]. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Al-O(1) 1.827(2), Al-O(1') 1.824(2), Al-O(2) 1.686(3), Al-O(3) 1.694(3), Si(1)-O(2) 1.607(3), Si(2)-O(3) 1.620(3); O(1)-Al-O(1') 81.0(1), O(1)-Al-O(2) 112.4(1), O(1)-Al-O(3) 115.7(1), Al-O(1)-Al' 99.0(1), Si(1)-O(2)-Al 177.6(2), Si(2)-O(3)-Al 153.5(2).

Ein $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring in einem molekularen Alumopolysiloxan und sein Verhalten gegenüber Basen**

Michael Veith*, Maria Jarczyk und Volker Huch

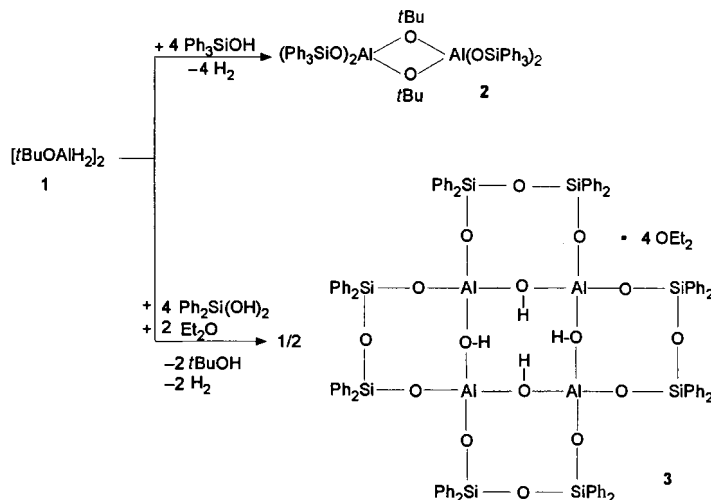
Professor Roger Blachnik zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren konnte insbesondere die Arbeitsgruppe von H. W. Roesky zeigen, daß in organischen Lösungsmitteln lösliche Alumopolysiloxane überraschend einfach zugänglich sind.^[1,2] Die bisher bekannten Verbindungen weisen ein polycyclisches Grundgerüst aus Al, Si und O auf, wobei die Siliciumatome einen weiteren Organylrest- oder Amin-Liganden tragen. Auch ein molekulares Natriumalumosilicat wurde synthetisiert und charakterisiert.^[1]

Im folgenden berichten wir über verwandte Alumopolysiloxane, die wir bei Versuchen zur Reaktivität des von uns kürzlich strukturell aufgeklärten *tert*-Butoxyaluminiumdihydrids **1**^[3] gegenüber Triphenylsilanol und Diphenylsilandiol erhielten. Überraschenderweise entsteht mit Diphenylsilandiol ein Alumosiloxan, das als zentrale Einheit einen Al_4O_4 -Ring enthält, was bei in der Natur vorkommenden Alumosilicaten unseres Wissens bisher noch nicht festgestellt wurde.

Gemäß Schema 1 reagiert das Alkoxydihydrid **1** mit Ph_3SiOH unter Wasserstoffeliminierung zum Aluminiumalkoxydisilanolat **2** in nahezu quantitativer Ausbeute.^[4] Nach Röntgenstrukturanalyse^[5] liegt das Molekül dimer vor, mit vierbindigen, verzerrt tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen und einem planaren zentralen Al_2O_2 -Vierring (Punktsymmetrie C_i , Abb. 1). Erwartungsgemäß fungieren die Sauerstoffatome der *tert*-Butoxyliganden als Brückenatome zwischen den Aluminiumatomen, während die Triphenylsilanolatgruppen endständig sind. Die sehr stark aufgeweiteten Si-O-Al-Winkel (Si(2)-O(3)-Al 153.5(2), Si(1)-O(2)-Al 177.6(2)°) sind für sterisch überladene R-O-Al-Liganden typisch.^[6]

Setzt man **1** mit $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in Diethylether um (Schema 1), so bildet sich bei einem Molverhältnis von 1:2 eine kristalline Verbindung in akzeptabler Ausbeute.^[4] Außer der Wasserstoff-



Schema 1.

entwicklung kann man ^1H -NMR-spektroskopisch die Bildung von *tert*-Butanol nachweisen. Das Produkt **3** weist im ^{27}Al - und im ^{29}Si -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal auf. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt bei $\delta = 6.17$ ein scharfes Singulett auf, das man einer OH-Gruppe zuordnen muß. Entsprechend ist auch im IR-Spektrum des Festkörpers von **3** bei 3619 cm^{-1} eine ungewöhnlich schmale Bande zu erkennen, die von einer etwas intensitätsschwächeren Bande bei 3560 cm^{-1} begleitet ist. Beide Banden sind O-H-Valenzschwingungen zuzuordnen, wobei die Aufspaltung der Banden durch die Kristallstruktur erklärt werden kann (siehe unten). Die im Molekül vorliegenden $\text{OSi}(\text{Ph}_2)\text{OSi}(\text{Ph}_2)\text{O}$ -Einheiten lassen sich durch Lewis-Säure-katalysierte Kondensation der $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ -Monomere erklären, obwohl bei den Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ mit Trialkylalane, die zu OAlOAlOSi -Ketten oder $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ring führen können, keine entsprechende Beobachtung gemacht wurde.^[7]

Wie aus der Kristallstrukturanalyse^[5] hervorgeht, ist **3** ein isoliertes Alumopolysiloxan, das mit vier Ethermolekülen kristallisiert (Abb. 2). Das Zentrum bildet ein $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring, dessen $\text{AlO}(\text{H})\text{Al}$ -, „Kanten“ von vier Disiloxanbrücken überspannt sind, wodurch ein Gerüst aus fünf anellierten Achtringen entsteht, so daß das Molekül annähernd S_4 -punktsymmetrisch ist. Die anellierte Ringe stehen in einem mittleren Winkel von

[*] Prof. Dr. M. Veith, M. Jarczyk, Dr. V. Huch
 Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes
 Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken
 Telefax: Int. + 681/302-3995

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 277, „Grenzflächenbestimmte Materialien“) gefördert.

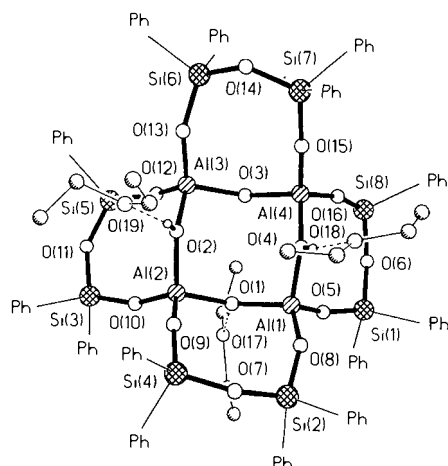
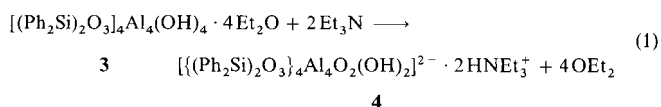


Abb. 2. Kugel-Stab-Modell-Darstellung der Struktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{OEt}_2 \cdot 3$ im Kristall [5]. Die Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht nur mit Ph bezeichnet. Das vierte Diethylethermolekül befindet sich zwischen den Molekülen als Platzhalter ohne Wechselwirkung zu OH-Gruppen. Wichtige Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]: Al(1)-O(1) 1.797(3), Al(1)-O(4) 1.802(3), Al(2)-O(1) 1.796(3), Al(2)-O(2) 1.806(3), Al(3)-O(2) 1.789(3), Al(3)-O(3) 1.807(3), Al(4)-O(3) 1.814(3), Al(4)-O(4) 1.787(3); Mittelwerte: Si-O_{Al} 1.604(3), Si-O_{Si} 1.631(3); Si-O-Si 144.8(2), Si-O-Al 157.6(2), Al-O_{Si} 1.698(3), Al-O-Al 130.8.

etwa 131.5° (O-Al...Al) zum zentralen Al-Vierring. Die S_4 -Symmetrie wird dadurch gestört, daß von den vier Diethylethermolekülen nur drei über ihr Sauerstoffatom an die Wasserstoffatome der zentralen OH-Gruppen der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit koordiniert sind, während ein viertes Molekül nur als Platzfüller im van-der-Waals-Gitter fungiert. Die Koordination der Ethermoleküle beweist indirekt das Vorliegen von OH-Gruppen im zentralen Achtring, wobei die O-O-Abstände der O-H...O-Brücken im Bereich von 2.60–2.70 Å liegen, was auf recht starke Wasserstoffbrückenbindungen schließen läßt.^[8] Die Al-O-Al-Brücken sind weitgehend symmetrisch (Al-O 1.787(3)–1.814(3) Å), und auch die anderen Abstände in den Seitenringen sind sehr homogen und entsprechen der Erwartung.^[1, 2] Die Al-O(H)-Abstände sind mit einem mittleren Wert von 1.800 Å um 0.1 Å größer als die übrigen Al-O-Abstände (Mittelwert: 1.698 Å).

Warum sind von den vier Ethermolekülen nur drei direkt an die $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit koordiniert? Eine genaue Analyse der Abstände zwischen nicht direkt untereinander verknüpften Atomen läßt den Schluß zu, daß das vierte Molekül aus Platzgründen keinen Zugang mehr zur vierten freien OH-Gruppe hat. Offenbar muß zur Aufnahme der Ethermoleküle der $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Polycyclus verzerrt werden, was zur Annäherung zweier $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{OH}$ -Flügel und damit zu einer sterischen Abschirmung führt.

Um diese Vermutung zu erhärten, haben wir das Etheraddukt **3** mit dem im Vergleich zu Diethylether sterisch anspruchsvolleren Triethylamin umgesetzt, wobei wir auch dessen größere Basenstärke im Vergleich zu der des Ethers ausnutzten [Gl. (1)].



Unabhängig vom Molverhältnis des eingesetzten Triethylamins reagieren immer nur zwei Moläquivalente mit **3** unter vollständiger Substitution oder Ablösung der Ethermoleküle zum Aminaddukt **4**.^[9] Dieses kristallisiert aus der Toluollösung und kann nahezu quantitativ erhalten werden.

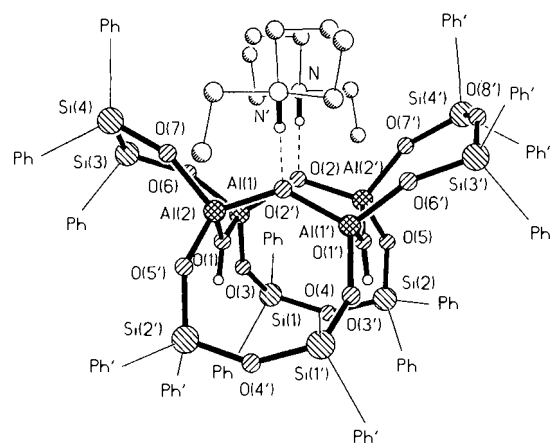


Abb. 3. Kugel-Stab-Modell-Darstellung der Struktur von $\{[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\}^{2-} \cdot 2\text{HNEt}_3^+ \cdot 4$ im Kristall [5]. Die Blickrichtung ist im Vergleich zu der in Abb. 2 orthogonal. Wichtige Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]: Al(1)-O(1) 1.820(4), Al(2)-O(1) 1.829(4), Al(1)-O(2) 1.733(3), Al(1)-O(3) 1.727(3), Al(1)-O(6) 1.727(3), Al(2)-O(2') 1.724(3), Al(2)-O(5') 1.722(3), Al(2)-O(7) 1.715(3); Al(1)-O(1)-Al(2) 134.6(3), Al(1)-O(2)-Al(2') 130.5(2); Mittelwerte: Si-O_{Al} 1.604(4), Si-O_{Si} 1.625(5); Si-O-Si 147.2(3), Si-O-Al 149.5(3).

Die Kristallstrukturen von **3** und **4** (Abb. 3)^[5] unterscheiden sich in der unterschiedlichen Zahl der Donormoleküle, während die Alumosiloxaneinheiten in erster Näherung gleich sind. Das Molekül **4** ist C_2 -punktsymmetrisch, wobei die zweizählige Achse senkrecht zum mittleren Al_4O_4 -Achtring verläuft. Die oben aufgestellte Hypothese, daß die Koordination der Basenmoleküle an den Wasserstoffatomen der OH-Gruppen die anelierten $\text{Si}_2\text{O}_4\text{Al}_2$ -Achtringe in ihrer Ausrichtung beeinflussen, kann hier eindeutig bestätigt werden. So bildet die beste Ebene der den koordinierenden OH-Gruppen zugehörigen $\text{Si}_2\text{O}_4\text{Al}_2$ -Achtringe einen mittleren Winkel von 120.6° zu der des Al_4O_4 -Zentralrings, während bei den beiden anderen $\text{Si}_2\text{O}_4\text{Al}_2$ -Ringen entsprechende mittlere Winkel von 138.2° auftreten. Die Zugänglichkeit der OH-Gruppen, die keine Aminmoleküle koordinieren, wird also erschwert. Das Wirt-Gast-Prinzip kommt wegen des „Zuklappens der $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ -Achtringe“ nicht zum Tragen.

Auch die höhere Basizität des Stickstoffatoms im Triethylamin im Vergleich zu der des Sauerstoffatoms im Diethylether wirkt sich auf die Bindungen im zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring aus. So unterscheiden sich Bindungen zu O(1) (Al(2)-O(1) 1.829(4), Al(1)-O(1) 1.820(4) Å) von denen zu O(2) (Al(1)-O(2) 1.733(3), Al(2)-O(2') 1.724(3) Å). Diese sind um 0.1 Å für eine normale AlO(H)Al-Brücke zu kurz, was den Schluß nahelegt, daß die Wasserstoffatome eher an Et_3N gebunden sind und statt einer AlO(H)Al- eine AlO⁻Al-Brücke vorliegt. Das Molekül **4** sollte daher zumindest im Kristall eher als Ionenpaar der Art $\{[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})_2\}^{2-} \cdot 2\text{HNEt}_3^+$ beschrieben werden (eine detaillierte Auswertung der Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektren von **4** im Vergleich zu denen von $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ legt nahe, daß das Ionenpaar auch in Lösung existiert). Der O(2)-N-Abstand beträgt 2.72 Å und ist damit etwas länger als der O-O-Abstand zwischen den Ethermolekülen und den OH-Gruppen in **3**.^[8] Im Festkörper-IR-Spektrum von **4** tritt nur eine breitere OH-Bande bei 3550 cm^{-1} auf, während die zu Et_3NH^+ gehörigen N-H-Valenzschwingungen durch die C-H-Schwingungen verdeckt werden können.

Eingegangen am 29. Juli 1996 [Z 9395]

Stichworte: Aluminium · Alumosilicate · Polycyclen · Silicium

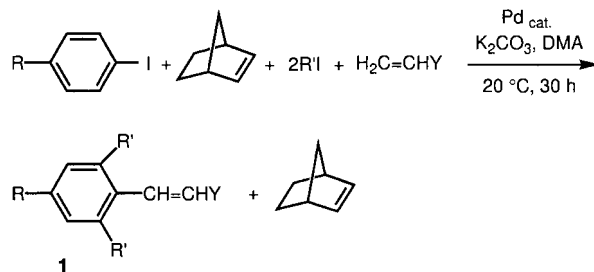
- [1] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Uson, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2504.
- [2] M. L. Montero, I. Uson, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2103.
- [3] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381.
- [4] 2 und 3: 0.502 g (4.9 mmol) $\text{AlH}_2\text{O}t\text{Bu}$ [3] in 28 mL Diethylether werden zu zwei Moläquivalenten $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in 32 mL Diethylether bei -60°C bzw. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in 5 mL Diethylether bei Raumtemperatur zugetropft und nach 2 h Rühren 6 h stehen gelassen, wobei Kristalle ausfallen. Ausbeute 2: 90%, 3: 58%. Korrekte Elementaranalysen. NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 296 K, TMS): 2: ^1H -NMR: $\delta = 1.10$ (s, 9H, CMe_3), 7.02–7.21 (m, 18H, C_6H_5 , m, p), 7.67–7.71 (m, 12H, C_6H_5 , o); ^{13}C -NMR: $\delta = 31.5$ (s, CMe_3), 78.3 (s, CMe_3), 127.5–138.0 (arom. C); ^{29}Si -NMR: $\delta = -21.9$ (s, SiPh_3). 3: ^1H -NMR: $\delta = 0.89$ (t, 24H, CH_2CH_3), 3.02 (q, 16H, CH_2CH_3), 6.17 (s, 4H, AlOH), 7.09–7.16 (m, 48H, C_6H_5 , m, p), 7.78–7.90 (m, 32H, C_6H_5 , o); ^{29}Si -NMR: $\delta = -44.1$ (s, SiPh_3).
- [5] Kristallstrukturdaten von 2: $\text{C}_{96}\text{H}_{78}\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}_4$, $M_r = 1301.79 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 978.3(2)$, $b = 1378.1(3)$, $c = 1536.6(3) \text{ pm}$, $\alpha = 64.34(3)$, $\beta = 76.92(3)$, $\gamma = 76.43(3)^\circ$, $V = 1796.7(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.203 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 684$, Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, $T = 293 \text{ K}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 4699 symmetrieunabhängige Reflexe, 4699 Daten, keine Restraints, 415 Parameter; Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS86), Verfeinerung (SHELXL93) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffpositionen geometrisch fixiert, $R_1 = 0.059$, $wR_2 = 0.139$. – Kristallstrukturdaten von 3: $\text{C}_{96}\text{H}_{84}\text{Al}_2\text{O}_{16}\text{Si}_8 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_4$, $M_r = 2122.75 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 1528.7(3)$, $b = 1607.4(3)$, $c = 2811.9(6) \text{ pm}$, $\alpha = 105.51(3)$, $\beta = 92.20(3)$, $\gamma = 116.14(3)^\circ$, $V = 5879(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.199 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 2240$, Stoe-IPDS-Image-Plate-System, $T = 293 \text{ K}$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 47567 Reflexe, davon 17555 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.076$), 17552 Daten, 3 Restraints, 1213 Parameter; Lösung und Verfeinerung siehe Angaben bei 2, $R_1 = 0.074$, $wR_2 = 0.233$, die C_2H_5 -Gruppe eines Ethermoleküls wurde geometrisch festgelegt. – Kristallstrukturdaten von 4: C_7H_8 : $[\text{C}_{96}\text{H}_{82}\text{Al}_2\text{O}_{16}\text{Si}_8]^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}^+ \cdot \text{C}_5\text{H}_8$, $M_r = 2120.79 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$, $a = 1962.0(4)$, $b = 2191.5(4)$, $c = 2839.7(6) \text{ pm}$, $V = 12210(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.154 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4472$, Stoe-IPDS-Image-Plate-System, $T = 293 \text{ K}$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 66624 Reflexe, davon 9327 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1075$), 9318 Daten, keine Restraints, 626 Parameter; Lösung und Verfeinerung siehe Angaben bei 2, $R_1 = 0.077$, $wR_2 = 0.208$. In einer größeren Cavität des Gitters ist pro Formeleinheit ein fehlgeordnetes Toluolmolekül vorhanden. Dies hat zur Folge, daß teilweise höhere Temperaturfaktoren speziell an den peripheren Kohlenstoffatomen der Cavität bestimmt werden. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405887, CSD-405888 und CSD-405889 angefordert werden.
- [6] A. R. Barron, K. D. Dobbs, M. F. Franci, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 39.
- [7] N. N. Korneev, G. I. Shcherbakova, V. S. Kolesov, G. B. Sakharoskaya, E. I. Shevchenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1987**, 57, 282.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 347.
- [9] 4: 0.845 g (0.398 mmol) $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{AlO}_4\text{H}]_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O} \cdot 3$ in 10 mL Toluol werden mit 8 mmol Et_3N versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung fallen Kristalle aus. Ausbeute: 85%. Korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR: $\delta = 0.39$ (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 2.0 (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 6.99–7.10 (m, br., C_6H_5 , m, p), 7.91–8.04 (m, br., C_6H_5 , o); ^{13}C -NMR: $\delta = 8.1$ (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.1 (s, br., $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 125.6–140.3 (br., arom. C); ^{29}Si -NMR: $\delta = -45.9$ (s, SiPh_2); Festkörper – ^{13}C -CP/MAS-NMR (50.3 MHz, TMS): $\delta = 7.7$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 44.4 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 124.4–141.9 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$); ^{29}Si -CP/MAS-NMR (39.7 MHz, TMS): $\delta = -47$ (drei oder vier überlagerte Signale).

Regioselektive Synthese *o,o'*-disubstituierter Vinylarene über einen komplexen Katalysecyclus**

Marta Catellani*, Franco Frignani und Armando Rangoni

Aus mehreren Schritten bestehende Katalyseprozesse eingehen zu können ist eine der interessantesten Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen. Besonders intensiv untersucht sind Sequenzen aus palladiumkatalysierten Reaktionen.^[1] Die hier beschriebene, regioselektive Funktionalisierung aromatischer Verbindungen an den Positionen 1–3 basiert auf den unterschiedlichen Reaktivitäten von Palladium(0)-, -(II)- und -(IV)-Spezies, die während eines Katalysecyclus auftreten.

Der Prozeß besteht aus der Reaktion eines Iodarens und eines gespannten Olefins wie Norbornen mit einem aliphatischen Iodid und einem terminalen Olefin (Schema 1). Der Katalysator kann in jeder der in Schema 2 gezeigten Formen von Palladiumintermediaten oder deren Vorstufen eingeführt werden. Das gespannte Olefin ist für die Reaktion unabdingbar, obwohl es gegen Ende des Katalyseprozesses nicht mehr an der Reaktion teilnimmt, wie ein Templat, das nach vollständiger Synthese des Reaktionsproduktes nicht mehr benötigt wird. Es nimmt daher die Funktion eines Katalysators ein, obschon es für eine erfolgreiche Reaktion im Überschuß zugegeben werden muß. Um dies zu veranschaulichen, ist Norbornen auf beiden Seiten der in Schema 1 gezeigten Reaktionsgleichung abgebil-



Schema 1. Palladiumkatalysierte Synthese von *o,o'*-Dialkylvinylarenen.

det. In einem typischen Experiment wurden Iodbenzol, Norbornen, *n*-Butyliodid und Methylacrylat in Dimethylacetamid (DMA) bei 20°C 30 h mit dem *cis,exo*-2-Phenylnorbornenylpalladiumchlorid(PNP)-Dimer,^[2] der Vorstufe des monomeren Katalysators ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), umgesetzt. Dabei betrugen das Iodbenzol-Palladium- sowie das Norbornen-Palladium-Verhältnis jeweils 10:1, von Methylacrylat wurden 1.5 und von *n*-Butyliodid sowie von K_2CO_3 je 2 Moläquivalente verwendet. Nach herkömmlicher Reaktionsführung wurde (*E*)-2,6-Di-*n*-butylzimtsäuremethylester in erstaunlich hoher Ausbeute erhalten (93 % bezogen auf eingesetztes Aren). Das im Überschuß eingesetzte aliphatische Halogenid wurde größtenteils in dieser Form und zu einem kleinen Teil als Dialkylcarbonat zurückerhalten. Die Cyclenzahl beträgt ca. 10 und wurde nicht optimiert.

[*] Prof. M. Catellani, Dr. F. Frignani, A. Rangoni
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università
V. le delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)
Telefax: Int. + 521/905472
E-mail: catell@ipr.univ.cce.unipr.it

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST, Rom) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom) unterstützt. Die Massen- und die NMR-Spektren wurden am Centro Interfacoltà dell'Università di Parma aufgenommen.