

chiometrien,  $A_3Ge$ ,  $A_3Ge_2$  und  $AGe_4$  ( $A = Rb, Cs$ ) postuliert, aber nur  $CsGe$  und  $RbGe$  sind strukturell charakterisiert worden. Die Verbindungen mit der bezogen auf die neuen Verbindungen  $A_4Ge_9$  (30.8 Atom-% Alkalimetall) ähnlichsten Stöchiometrien sind  $AGe_4$  (20 Atom-% Alkalimetall), wobei die Caesiumverbindung bei 990 °C und die Rubidiumverbindung bei 1110 °C schmelzen.

Das Fehlen großer, nackter Cluster von Elementen der Gruppe 14 im Festkörper könnte mit dem Verhältnis von Atomzahl zu Ladung erklärt werden. Den Wade-Regeln zufolge haben deltaedrische Cluster dieser Gruppe die Ladungen  $-2$ ,  $-4$  und  $-6$ , wenn *clos*-, *nido*- bzw. *arachno*-Gerüste vorliegen. Die Ladungen hängen dabei nicht von der Zahl der Gerüstatome des Clusters ab. Die zum Ladungsausgleich benötigten Kationen könnten daher zur gegenseitigen Abschirmung großer Cluster nicht ausreichen. Dies trifft besonders für die kleineren Alkalimetallionen wie Natrium und Kalium zu, die traditionell als Gegenionen verwendet werden. Der Effekt wird noch ausgeprägter, wenn die schwersten Elemente der Gruppe, Zinn und Blei, vorliegen, was zu noch größeren Clustern führt. In den crypt-Salzen reicht die Bildung des Alkalimetallkryptats aus, um die Cluster ausreichend weit voneinander zu separieren. Die neuen Verbindungen sind daher wahrscheinlich das Resultat der Kombination großer Kationen (Caesium und Rubidium) und Cluster mit dem kleinen Germanium. Trotz der relativ großen Zahl an Gerüstatomen und der relativ geringen negativen Ladung von  $-4$  sind die Cluster klein genug, um von vier großen Kationen separiert werden zu können.

### Experimentelles

**Synthese:** Rubinrotes, semitransparentes  $Cs_4Ge_9$ , an dem auch die Strukturbestimmung durchgeführt wurde, wurde ursprünglich durch Reaktion von  $Cs$ ,  $Na$ ,  $Al$  und  $Ge$  erhalten, die in einem Atomverhältnis von 4:1:1:10 in Niobgefäße gefüllt wurden, welche abgeschmolzen und in evakuierte Quarzampullen gebracht wurden. Die Mischung wurde fünf Tage auf 800 °C erhitzt, worauf man den Ofen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C<sup>-1</sup> abkühlen ließ. Nachdem die Stöchiometrie der Verbindung durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt worden war, wurde einphasiges  $Cs_4Ge_9$  ( $\geq 97\%$  nach Guinier-Pulveraufnahmen) durch einstündiges Erhitzen einer stöchiometrischen Mischung der Elemente (in Tantalgefäßen) auf 800 °C, Abschrecken mit kaltem Wasser und zwölfstägigem Tempern bei 300 °C synthetisiert.  $Rb_4Ge_9$  (rubinrot, semitransparent,  $a = 15.154(8)$ ,  $c = 30.82(4)$  Å, aus 13 Reflexen; die Verbindung beugte extrem schlecht) wurde auf ähnliche Weise hergestellt.

**Strukturbestimmung:** Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-System mit monochromatisierter  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung bei 173 K ( $2\theta_{max} = 45^\circ$ ) an einem Einkristall mit den Abmessungen  $0.15 \times 0.08 \times 0.08$  mm<sup>3</sup> gesammelt. Eine Absorptionskorrektur wurde mit semiempirischen Methoden eingeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F^2$  für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung von SHELXTL-V-5.0 konvergierte mit  $R1 = 0.064$  für 5128 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma I$  ( $R1/wR2 = 0.093/0.189$  für 6475 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ) und 469 Parametern. Kristalldaten:  $Cs_4Ge_9$ , tetragonal,  $P4_1$ ,  $a = 15.5074(5)$ ,  $b = 31.3997(9)$  Å,  $V = 755.10(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $\rho_{ber.} = 4.17$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 215.73$  cm<sup>-1</sup>. Die Verbindung beugte sehr schlecht. Datensätze, die auf dem Siemens-Diffraktometer von drei verschiedenen Kristallen erhalten wurden, wiesen sehr niedrige Verhältnisse von beobachteten zu gemessenen Reflexen auf. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406486 angefordert werden.

**Magnetische Messungen:** Die Magnetisierung wurde an 25 mg einer Probe  $Cs_4Ge_9$  gemessen, das in nahezu 100% Ausbeute erhalten worden war. Das Magnetfeld betrug 3 T zwischen 6 und 295 K (Quantum-Design-MPMS-Squid-Magnetometer). Die Rohdaten, korrigiert um die Suszeptibilität der Aufhängung und den Diamagnetismus des Ionengerüsts (vier Cs<sup>+</sup>- plus neun Ge<sup>4+</sup>-Ionen) lagen zwischen  $-3.79$  und  $-3.74 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup>. Es wurde um den durch die Larmor-Präzession der delokalisierten Elektronenpaare in den Clusterorbitalen hervorgerufenen Diamagnetismus korrigiert ( $-3.0 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup>) [15]. Die nach diesen Korrekturen erhaltenen Suszeptibilitätswerte fluktuieren fast nicht und liegen zwischen  $-7.9 \times 10^{-5}$  und  $4.6 \times 10^{-5}$  emu mol<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z 10096]

**Stichworte:** Caesium · Cluster · Germanium · Festkörperstrukturen · Zintl-Phasen

- [1] Die Verwendung der Bezeichnungen Trelle, Tetrelle und Pentelle oder Pnictogene ist von der Commission of Nomenclature of Inorganic Chemistry in the Inorganic Chemistry Division der IUPAC vorgeschlagen worden: B. P. Block, W. H. Powell, W. Conrad Fernelius, *Inorganic Chemical Nomenclature: Principles and Practice*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, S. 24.
- [2] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* 1997, 87, 157.
- [3] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* 1985, 85, 383, zit. Lit.
- [4] 2,2,2-crypt ist eine Abkürzung für 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [5] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1535, zit. Lit.
- [6] Nach unserem Wissen sind bisher keine systematischen Untersuchungen der als Reaktanten verwendeten Legierungen publiziert worden. Kummer und Diehl (D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* 1970, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1970, 9, 895) berichteten über Mischungen unidentifizierter Phasen und Zinnmetall in einer Na-Sn-Legierung.
- [7] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 7163.
- [8] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8704; B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 937; B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 297; D. R. Gardner, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *ibid.* 1996, 108, 3032 bzw. 1996, 35, 2852.
- [9] F. Teixidor, M. L. Luetkens, Jr., R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 149.
- [10] „Rein“ (neat) wird hier im Sinne Corbetts verwendet (J. D. Corbett in Lit. [2]) und dient der Unterscheidung von Feststoffen, die durch Festkörperreaktionen und solchen, die durch Kristallisieren aus Lösungen erhalten werden.
- [11] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 1953, 6, 197; Auf Seite 265 im Lehrbuch von Cotton und Wilkinson (F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 5. Aufl., 1988) entsteht irrtümlich der Eindruck,  $Na_4Pb_9$  und  $Na_4Sn_9$  seien bekannt und strukturell charakterisiert. Die einzigen bekannten  $Pb_9^{4-}$ - und  $Sn_9^{4-}$ -Ionen finden sich in  $[K^+ \cdot 222\text{-crypt}]_3K_3Pb_9$  (J. Cambell, D. A. Dixon, H. P. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5798) bzw.  $[Na^+ \cdot 222\text{-crypt}]_3Sn_9$  (P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 903).
- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976, 18, 1.
- [13] T. F. Fässler, M. Z. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996, 622, 837; V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 203; C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* 1991, 15, 931; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5380.
- [14] M. E. Drits, V. F. Potemkin, L. L. Zusman, *Inorg. Mater.* 1982, 18, 969; A. N. Orlov, K. A. Chuntanov, L. Z. Melkhov, A. A. Semyannikov, *Russ. Metall. (Eng. Transl.)* 1987, 6, 176; in *Binary Alloy Phase Diagrams* (Hrsg.: T. B. Massalski), ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, ist der Bereich, über den keine zuverlässigen Aussagen gemacht werden können, irrtümlich auf der Germanium-reichen statt auf der Caesium-reichen Seite gezeichnet.
- [15] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Reinhart and Wilson, Philadelphia, 1976, S. 649.

## Palladiumkatalysierte regioselektive Mono- und Diarylierung von 2-Phenylphenolen und Naphtholen mit Arylhalogeniden\*\*

Tetsuya Satoh, Yuichiro Kawamura, Masahiro Miura\* und Masakatsu Nomura

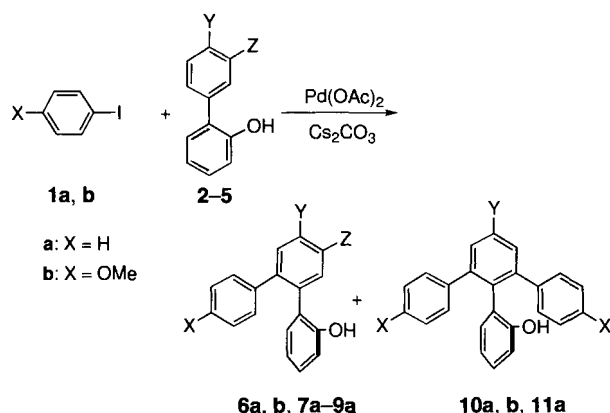
Die palladiumkatalysierten Substitutionsreaktionen von Arylhalogeniden und ihren Syntheseäquivalenten, z. B. den Aryltriflaten, sind zur Herstellung von substituierten Arenen sehr wertvoll. Bei diesen Reaktionen treten als Zwischenstufen

[\*] Prof. Dr. M. Miura, T. Satoh, Y. Kawamura, Prof. Dr. M. Nomura  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)  
Telefax: Int. + 81/6-879-7362  
E-mail: miura@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[\*\*] Wir danken Frau Y. Miyaji von der instrumentellen Analytik der Osaka University für ihre Hilfe bei den NMR-Messungen.

Arylpalladium(II)-Komplexe auf, die mit einer Reihe von Reagentien, wie Alkenen, Alkinen und einigen metallorganischen Verbindungen, zu den entsprechenden Produkten reagieren.<sup>[1]</sup> Arylhalogenide können auch mit aromatischen Verbindungen unter Spaltung einer C-H-Bindung zu Biarylen umgesetzt werden. Dies ist aber im allgemeinen nur bei intramolekularen Reaktionen eine effektiv verlaufende Umsetzung.<sup>[2]</sup> Bei unseren Untersuchungen zu palladiumkatalysierten Reaktionen von Phenolen<sup>[3]</sup> beobachteten wir, daß die intermolekulare Kreuzkupplung von 2-Hydroxybenzaldehyden mit Aryliodiden unter Verwendung von PdCl<sub>2</sub>/LiCl als Katalysatorsystem in Gegenwart der Base Natriumcarbonat glatt verlief. Daß dabei 2-Aroylphenole entstehen, deutet auf eine Aktivierung der Aldehyd-C-H-Bindung hin.<sup>[3a]</sup> Die Phenolfunktion scheint für diese Reaktion eine wichtige Voraussetzung zu sein. Dies ließ erwarten, daß auch andere Phenole aryliert werden können. Tatsächlich konnte 2-Phenylphenol mit Iodbenzol in geringer Ausbeute zu einem Terphenylderivat phenyliert werden. Allerdings verlief die Reaktion sehr schleppend.<sup>[3a]</sup> Hier berichten wir darüber, daß 2-Phenylphenole bei Verwendung einer geeigneten Base in guter Ausbeute und Regioselektivität nicht nur monoaryliert, sondern auch zu sterisch überladenen 1,2,3-Triarylbenzolderivaten<sup>[4]</sup> diaryliert werden können. Darüber hinaus können auch 1- und 2-Naphthol aryliert werden.

Bei der Reaktion von Iodbenzol **1a** (1.2 mmol) mit 2-Phenylphenol **2** (1.0 mmol) in Gegenwart von Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.05 mmol) und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base wurde ein Phenylrest selektiv in die 2'-Stellung von **2** eingeführt. Es entstand 1,1':2',1''-Terphenyl-2-ol **6a** in 76% Ausbeute (Schema 1, Tabelle 1). Andere Alkalimetall-



Schema 1. Kreuzkupplung von **1a, b** mit **2-5** (siehe auch Tabelle 1).

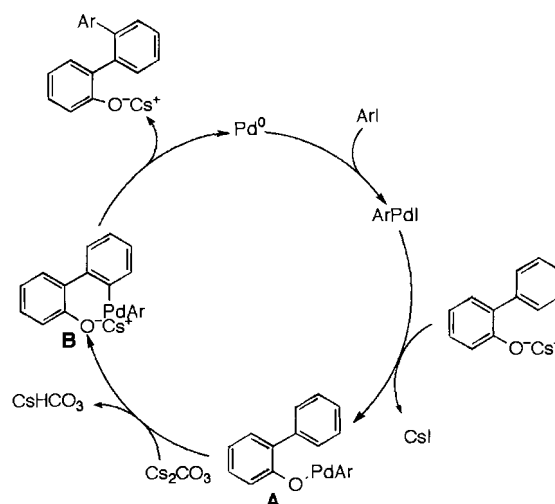
Tabelle 1. Mono- und Diarylierung von 2-Phenylphenolen mit den Aryliodiden **1a, b**. Reaktionsbedingungen: A) **1** (1.2 mmol), ArOH (1 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.05 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.2 mmol), Molekularsieb 4 Å (200 mg), DMF (5 mL), 100 °C; B) **1** (4 mmol), ArOH (1 mmol), PdCl<sub>2</sub> (0.05 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 mmol), DMF (5 mL), 100 °C.

Nr.	X	Y	Edukte Z	I	ArOH	Bedin- gungen	Zeit [h]	Produkt, Ausb. [%][a]
1	H	H	H	<b>1a</b>	<b>2</b>	A	22	<b>6a</b> , 76 (63)
2	H	H	H	<b>1a</b>	<b>2</b>	B	44	<b>10a</b> , 62 (56)
3	H	Me	H	<b>1a</b>	<b>3</b>	A	22	<b>7a</b> , 76 (60)
4	H	Me	H	<b>1a</b>	<b>3</b>	B	22	<b>11a</b> , (63)
5	H	H	OMe	<b>1a</b>	<b>4</b>	A[b]	7	<b>8a</b> , 88 (73)
6	H	H	NO <sub>2</sub>	<b>1a</b>	<b>5</b>	A[b]	44	<b>9a</b> , 87 (72)
7	OMe	H	H	<b>1b</b>	<b>2</b>	A	22	<b>6b</b> , (70)
8	OMe	H	H	<b>1b</b>	<b>2</b>	B	44	<b>10b</b> , (57)

[a] Gaschromatographisch ermittelt und auf den ArOH-Umsatz bezogen. In Klammern ist die Ausbeute nach Isolierung angegeben. [b] Es wurden 2 mmol **1a** und 2 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingesetzt.

basen, wie K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, waren viel weniger wirksam als Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (25 bzw. 13 % Ausbeute unter den gleichen Bedingungen). Mit PdCl<sub>2</sub> anstelle von Pd(OAc)<sub>2</sub> betrug die Ausbeute an **6a** 66%. Wurden die Mengen an **1a** und der Base auf 4 mmol erhöht, fand eine weitere Arylierung von **2** statt: Es entstand das diarylierte Produkt **10a** in 62 % Ausbeute zusammen mit einem geringeren Anteil **6a** (25 %). Die Ergebnisse der Reaktionen von 4-Iodanisol **1b** mit **2** und von **1a** mit 2-(4-Methylphenyl)phenol **3** sollen die breite Anwendbarkeit der Diarylierungs- und Monoarylierungsreaktion zeigen. Die Reaktionen der in 3'-Stellung substituierten 2-Phenylphenole **4** und **5** mit **1a** führten allerdings auch bei einem Überschuß an **1a** nur zu den monoarylierten Produkten **8a** bzw. **9a**.

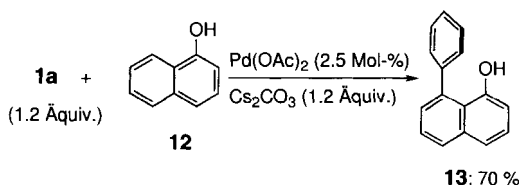
Am Beispiel der Monoarylierung von **2** ist ein möglicher Mechanismus in Schema 2 dargestellt, wobei neutrale Liganden der



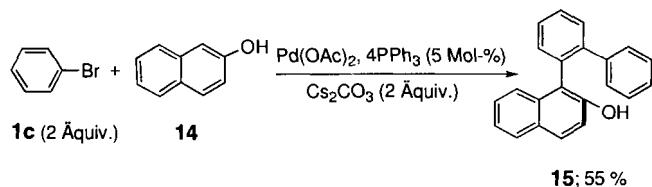
Schema 2. Möglicher Mechanismus der Kreuzkupplung von Aryliodiden mit **2** zum entsprechenden Monoarylierungsprodukt.

Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt sind. Der oxidativen Addition des Aryliodids an die in situ erzeugte Palladium(0)-Spezies folgt die Reaktion mit dem Phenolat zur Aryl(aryloxy)palladium-Zwischenstufe A. Diese kann in die Diarylpalladiumspezies B überführt werden, und die anschließende reduktive Eliminierung aus B führt zum monoarylierten Produkt.<sup>[5]</sup> Die Koordination des Phenol-Sauerstoffatoms an das Palladiumzentrum in A ist damit wohl wie bei der Kupplung von 2-Hydroxybenzaldehyden mit Aryliodiden<sup>[3a]</sup> der Grund für die effektive, regioselektive C-H-Bindungsaktivierung. Die zweite Arylierung kann nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Die Ergebnisse der Reaktionen von **1a** mit **4** und **5** deuten allerdings darauf hin, daß a) ein Substituent in 3'-Stellung von **2** die zweite Arylierung aus sterischen Gründen verhindert und b) die Umwandlung von A in B auch dann möglich ist, wenn der Substituent stark elektronenziehend oder elektronenliefernd wirkt.<sup>[6]</sup>

Mit dem beschriebenen Katalysatorsystem konnte auch 1-Naphthol **12** selektiv zu 8-Phenyl-naphthol **13** monophenyliert werden (Schema 3). Die Verwendung von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> war hier ebenfalls nötig, damit die katalytische Reaktion glatt ablief. Bei der Reaktion von 2-Naphthol **14** mit 2 Äquiv. Brombenzol **1c** unter Verwendung von Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> entstand dagegen die formal diphenylierte Verbindung **15** als Hauptprodukt (Schema 4). Der erste Schritt dieser Reaktion, die Monophenylierung in 1-Stellung von **14**, kann über einen nucleophilen Angriff des entsprechenden Naphtholats auf eine in situ erzeugte Phenylpal-

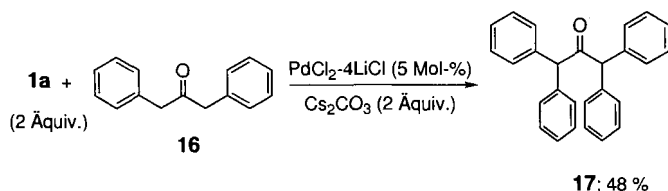


Schema 3. Kreuzkupplung von 1a mit 12: DMF,  $N_2$ , 110 °C, 10 h.



Schema 4. Kreuzkupplung von 1c mit 14: DMF,  $N_2$ , 150 °C, 1.5 h.

ladium(II)-Spezies ablaufen. Die palladiumkatalysierte intramolekulare Kupplung von Arylhalogeniden mit Enolaten einschließlich Phenolaten ist bekannt.<sup>[7]</sup> Die entsprechende intermolekulare Version ist dagegen auf wenige Reaktionen mit Nitrilen als Kohlenstoffnucleophilen beschränkt.<sup>[8]</sup> Das hier beschriebene Verfahren machte jedoch die intermolekulare Kreuzkupplung von 1a mit 1,3-Diphenyl-2-propanon 16 zu 1,1,3,3-Tetraphenyl-2-propanon 17 möglich (Schema 5).



Schema 5. Kreuzkupplung von 1a mit 16: DMF,  $N_2$ , 100 °C, 5 h.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten[a] der Verbindungen 6b, 7a, 8a, 9a, 10a, b, 11a und 15.

6b: Schmp. 88 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 3.76 (s, 3 H, OMe), 4.77 (s, 1 H, OH), 6.75 (dt, $J$ = 8.8, 2.0 Hz, 2 H, H-3''), 6.80 (dd, $J$ = 1.0, 7.8 Hz, 1 H, H-3), 6.87 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H, H-5), 7.07 (dd, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H, H-6), 7.09 (dt, $J$ = 8.8, 2.0 Hz, 2 H, H-2''), 7.17 (dt, $J$ = 1.5, 7.8 Hz, 1 H, H-4), 7.37–7.49 (m, 4 H)
7a: Schmp. 64 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 2.45 (s, 3 H), 4.81 (s, 1 H), 6.78 (dd, $J$ = 1.0, 8.3 Hz, 1 H), 6.81 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 7.01 (dd, $J$ = 1.9, 7.3 Hz, 1 H), 7.11–7.22 (m, 6 H), 7.25–7.33 (m, 3 H)
8a: Schmp. 136–137 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 3.84 (s, 3 H), 4.87 (s, 1 H), 6.78 (dd, $J$ = 1.0, 8.3 Hz, 1 H), 6.84 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 6.93 (d, $J$ = 2.4 Hz, 1 H), 7.03 (dd, $J$ = 2.4, 8.3 Hz, 1 H), 7.06 (dd, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 7.10–7.21 (m, 6 H), 7.43 (d, $J$ = 8.3 Hz, 1 H)
9a: Schmp. 144–145 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 4.65 (s, 1 H), 6.75 (dd, $J$ = 1.0, 8.3 Hz, 1 H), 6.90 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 7.07 (dd, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 7.17–7.28 (m, 6 H), 7.64 (dd, $J$ = 1.5, 8.8 Hz, 1 H), 8.30 (dd, $J$ = 2.4, 8.8 Hz, 1 H), 8.31 (s, 1 H)
10a: Schmp. 150–151 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 4.66 (s, 1 H), 6.54 (dd, $J$ = 1.0, 8.3 Hz, 1 H), 6.58 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 6.76 (dd, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 6.94 (dt, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 7.09–7.18 (m, 10 H), 7.45–7.53 (m, 3 H)
10b: Schmp. 153–154 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 3.74 (s, 6 H, OMe), 4.63 (s, 1 H, OH), 6.61 (dd, $J$ = 1.0, 8.3 Hz, 1 H, H-3), 6.64 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H, H-5), 6.71 (dt, $J$ = 8.8, 2.0 Hz, 4 H, H-3''), 6.77 (dd, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H, H-6), 6.99 (dt, $J$ = 1.5, 8.3 Hz, 1 H, H-4), 7.04 (dt, $J$ = 8.8, 2.0 Hz, 4 H, H-2''), 7.42–7.52 (m, 3 H)
11a: Schmp. 122.5–123.5 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 2.49 (s, 3 H), 4.63 (s, 1 H), 6.57 (dd, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 6.60 (dt, $J$ = 1.0, 7.3 Hz, 1 H), 6.76 (dd, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 6.96 (dt, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H), 7.11–7.18 (m, 10 H), 7.31 (s, 2 H)
15: Schmp. 117–118 °C, $^1\text{H-NMR}$ : $\delta$ = 4.93 (s, 1 H, OH), 7.02–7.10 (m, 6 H), 7.27 (dt, $J$ = 1.5, 8.1 Hz, 1 H, H-6), 7.31 (dt, $J$ = 1.5, 8.1 Hz, 1 H, H-7), 7.36 (d, $J$ = 8.1 Hz, 1 H, H-8), 7.41 (d, $J$ = 7.3 Hz, 1 H, H-3'), 7.54 (dt, $J$ = 2.2, 7.3 Hz, 1 H, H-4'), 7.59 (dt, $J$ = 1.5, 7.3 Hz, 1 H, H-5'), 7.62 (dd, $J$ = 2.2, 7.3 Hz, 1 H, H-6'), 7.69 (d, $J$ = 8.8 Hz, 1 H, H-4), 7.73 (d, $J$ = 8.1 Hz, 1 H, H-5)

[a]  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS.

## Experimentelles

Ein Gemisch aus 1 (1.2–4 mmol), ArOH 2–5, 12 oder 14 (1 mmol), einem Palladiumkatalysator (0.025–0.05 mmol),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.2–4 mmol) und DMF (5 mL) wurde mit oder ohne Molekularsieb 4 Å (200 mg) 1.5–44 h bei 100–150 °C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in verdünnte Salzsäure gegossen, mit Ether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan oder Hexan/Essigsäureethylester als Eluens isoliert.

Ausgewählte Daten der neuen Produkte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zur strukturellen Charakterisierung dienten  $^1\text{H-NMR}$ -NOE-, -COSY- und -HOHAHA-Experimente. Die Elementaranalysendaten waren zufriedenstellend. Die Verbindungen 6a[9], 13[10] und 17[11] sind bekannt.

Eingegangen am 4. März 1997 [Z10194]

**Stichworte:** Biphenyle • C-C-Verknüpfungen • Homogene Katalyse • O-Liganden • Palladium

- [1] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, 1985, S. 179–321; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2379–2411; c) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, Chichester, 1995, S. 125–290.
- [2] Palladiumkatalysierte Reaktionen unter C-H-Bindungsaktivierung: Di-[2a, b] und Triarylierungen[2c, d] von Norbornen sowie Di-[2e] und Trimerisierungen[2f] von Arylhalogeniden. a) M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* 1985, 286, C13–C16; b) *ibid.* 1991, 407, C30–C33; c) O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1071–1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1037–1038; d) K. Albrecht, O. Reiser, M. Weber, B. Knie-riem, A. de Meijere, *Tetrahedron* 1994, 50, 383–401; e) G. Dyker, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1079–1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1023–1025; f) *ibid.* 1994, 106, 117–119 bzw. 1994, 33, 103–105.
- [3] a) T. Satoh, T. Itaya, M. Miura, M. Nomura, *Chem. Lett.* 1996, 823–824; b) T. Satoh, T. Tsuda, Y. Kushino, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6476–6477; c) T. Satoh, M. Ikeda, M. Miura, M. Nomura, *J. Mol. Catal. A* 1996, 111, 25–31; d) T. Satoh, K. Kokubo, M. Miura, M. Nomura, *Organometallics* 1994, 13, 4431–4436.
- [4] 1,2,3-Triarylbenzolderivate waren bisher nur durch mehrstufige Reaktionen zugänglich, z. B.: a) T. Sato, S. Shimada, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 2484–2490; b) S. Ozasa, Y. Fujioka, J. Kikutake, E. Ibuki, *Chem. Pharm. Bull.* 1983, 31, 1572–1581.
- [5] Die Beteiligung einer anderen Reaktionsfolge, die eine Cyclopalladierung von 2 durch  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und eine anschließende oxidative Addition von 1 zu einer  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Zwischenstufe einschließt, kann insbesondere im Frühstadium der Reaktion nicht ausgeschlossen werden[2]. Während der Erstellung dieser Veröffentlichung wurde über eine palladiumkatalysierte 2,6-Dialkylierung von Aryliodiden mit Alkyljodiden berichtet, die über  $\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Spezies zu verlaufen scheint: M. Catellani, F. Frignani, A. Ragoni, *Angew. Chem.* 1997, 109, 142–145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 119–122.
- [6] Stöchiometrische Palladierung eines Nitrobenzylamins: J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palín, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995, 2535–2539.
- [7] a) D. D. Hennings, S. Iwasa, V. H. Rawal, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2–3; b) M. A. Cuifolini, M. E. Browne, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 171–174; c) M. A. Cuifolini, H. B. Qi, M. E. Browne, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4149–4151.
- [8] M. Uno, K. Seto, W. Ueda, M. Masuda, S. Takahashi, *Synthesis* 1985, 506–508.
- [9] T. Keumi, C. Murata, Y. Sasaki, K. Ogasawara, H. Kitajima, *Nippon Kagaku Kaishi* 1981, 259–264 [*Chem. Abstr.* 1981, 95, 42537x].
- [10] D. G. Batt, D. G. Jones, S. L. Greca, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6704–6708.
- [11] F. G. Bordwell, J. E. Bares, J. E. Bartmess, G. J. McCollum, M. V. Puy, N. R. Vanier, W. S. Matthews, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 321–325.