

Wiederholte Verwendung perfluormarkierter Pd-Komplexe für Stille-Kupplungen in einem fluorigen Zweiphasensystem**

Siegfried Schneider und Willi Bannwarth*

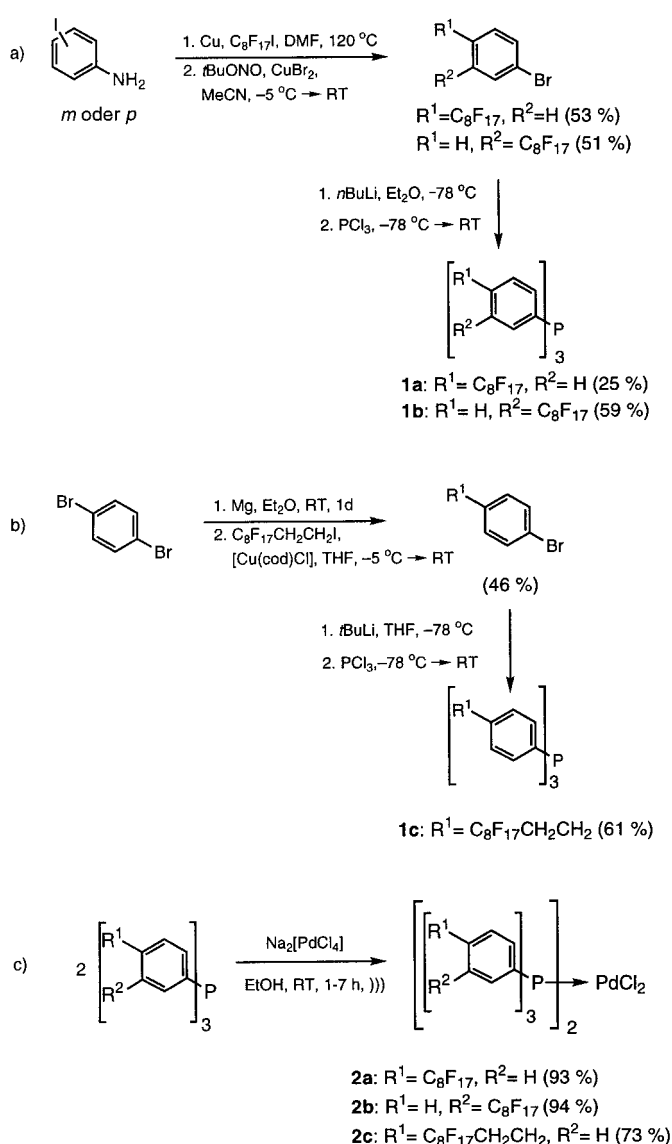
Die Rückgewinnung und Wiederverwendung teurer Katalysatoren ist bei katalytischen Prozessen ein wichtiges Thema. So hat in der homogenen Katalyse die Verwendung flüssiger Zweiphasensysteme einige Aufmerksamkeit gefunden. Beispiele sind der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess in einem wässrigen Zweiphasensystem,^[1] katalytische Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid,^[2] die Katalyse in geschmolzenen Salzen^[3] und die Verwendung fluoriger Zweiphasensysteme (FBS).^[4]

Im FBS-Konzept, erstmals publiziert von Horváth und Rábai,^[5] ist der metallorganische Katalysator wegen seiner perfluorierten Liganden in einer fluorigen Phase (z. B. n -C₆F₁₄, C₇F₁₆, C₆F₁₃Br, CF₃C₆F₁₁) löslich. Die Reaktion wird in einem Zweiphasengemisch aus einem perfluorierten und einem organischen Solvens (Toluol, Hexan, Acetonitril) durchgeführt. Ein solches Zweiphasensystem wird oft bei erhöhter Temperatur homogen. Eine Temperaturniedrigung nach erfolgter Reaktion führt wieder zur Bildung zweier Phasen, die organische enthält das Produkt, die fluorige den Katalysator, der damit für eine Wiederverwendung zur Verfügung steht.

Dieses neue Konzept ist für einige katalytische Reaktionen verwendet worden, z. B. für die Hydroformylierung von Alkenen,^[5] die Oligomerisierung von Ethen,^[6] die Hydroborierung von Alkenen,^[7] die Oxidation von Aldehyden,^[8] Thioethern^[8] sowie Alkanen,^[9] Epoxidierungen,^[8, 10–12] die Wacker-Oxidation von Alkenen,^[13] rhodiumkatalysierte Carbenoid-Reaktionen,^[14] die palladiumkatalysierte allylische nucleophile Substitution,^[15] die Kreuzkupplung von Arylzinkbromiden mit Aryliodiden^[16] und die Heck-Reaktion.^[17]

Wir berichten hier über die Synthese dreier neuer fluormarkierter Palladiumbistriphenylphosphan-Komplexe und ihre Verwendung bei der Stille-Kupplung,^[18] mit dem Ziel, den Katalysator mehrfach wiederzuverwenden.

Die fluormarkierten Phosphane **1a–c** wurden nach leicht veränderten Vorschriften^[16, 19] synthetisiert (Schema 1a, b). Der Ersatz des Iodsubstituenten in *m*- oder *p*-Iodanilin durch die Perfluormarkierung und die anschließende Bromierung der Diazonium-Zwischstufe liefern das entsprechende Brombenzol mit dem fluorierten Substituenten in *m*- oder *p*-Position. Br-Li-Austausch und Reaktion mit PCl₃ gaben die



Schema 1. Synthese der Liganden **1a–c** und der Komplexe **2a–c**. cod = 1,5-Cyclooctadien.

Zielfosphane **1a** und **1b**. Unseres Wissens ist **1b** noch nicht beschrieben. Das Phosphan **1c** wurde ausgehend von 1,4-Dibrombenzol hergestellt (Schema 1b). Zur Einführung der Perfluormarkierung wurde die Reaktion der entsprechenden Grignard-Verbindung mit C₈F₁₇CH₂CH₂I verwendet. Br-Li-Austausch und Reaktion mit PCl₃ gaben **1c**. Der Br-Li-Austausch wurde mit *t*BuLi ausgeführt, da bei Verwendung von *n*BuLi die Ausbeute an **1c** deutlich schlechter war.

Die perfluormarkierten Phosphane **1a–c** sind gegen Luft-oxidation viel empfindlicher als unsubstituiertes Triphenylphosphan, wie in kinetischen Studien gezeigt wurde (³¹P-NMR). Die Oxidationsempfindlichkeit fällt in der Reihe **1a** > **1b** > **1c**. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Position der Fluormarkierung (vgl. **1a** und **1b**), das *p*-Isomer **1a** wird schneller oxidiert als das *m*-Isomer **1b**. Diese Befunde stimmen mit Resultaten für trifluormethylsubstituierte Triphenylphosphane überein.^[20]

Die neuartigen perfluormarkierten Pd-Komplexe **2a–c** wurden nach Schema 1c hergestellt.^[21] Die Komplexbildung

[*] Prof. Dr. W. Bannwarth, Dipl.-Chem. S. Schneider^[+]
 Universität Freiburg
 Institut für Chemie und Biochemie
 Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 761-203-8705
 E-mail: willi.bannwarth@organik.chemie.uni-freiburg.de

[+] Gegenwärtige Adresse:
 Byk-Gulden-Pharmaceuticals
 Byk-Gulden-Straße 2, 78467 Konstanz (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von Fluka (Buchs) und Byk Gulden Pharmaceuticals (Konstanz) unterstützt. S.S. dankt Fluka für finanzielle Unterstützung. Wir möchten auch Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Rücker für seine Hilfe bei der Manuskripterstellung danken.

wurde bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ und dem jeweiligen fluormarkierten Triphenylphosphan in Ethanol unter Verwendung von Ultraschall durchgeführt (1–7 h). Alle drei Komplexe sind nicht luftempfindlich und einfach zu handhaben.

Die perfluormarkierten Pd-Komplexe wurden in Stille-Kupplungen gemäß Schema 2 erprobt. Die drei Arylbromide **3a–c** wurden mit den drei Zinnverbindungen **4a–c** unter standardisierten Bedingungen in Gegenwart von 1.5 Mol-% eines der Katalysatoren **2a–c** zu den erwarteten Produkten **5a–i** umgesetzt. Die Reaktionen wurden in einem Gemisch aus DMF und Perfluormethylcyclohexan gemäß Abbildung 1 durchgeführt. Diese Vorgehensweise ermöglichte eine einfache Rückgewinnung des Katalysators, der dann für eine gleichartige Stille-Kupplung unter identischen Bedingungen wiederverwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Bei den Ausbeuten handelt es sich entweder um Ausbeuten an isoliertem Produkt oder, im Falle niedrigerer Ausbeuten, um ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeuten (Vergleich der Signalintensitäten des erwarteten Produkts und der Ausgangsverbindungen Arylbromid und Stannan). Die Ergebnisse zeigen, dass die perfluormarkierten Pd-Komplexe **2a–c** für Stille-Kupplungen in einem Solvenssystem aus Perfluorcyclohexan und DMF generell geeignet sind. Die Ausbeuten der C-C-Verknüpfungen waren mit allen drei Komplexen hoch, außer im Falle des Stannans **4c**. Dies ist wahrscheinlich auf eine sterische Hinderung bei der Kupplung in *o*-Position zurückzuführen. In solchen Reaktionen waren für brauchbare Ausbeuten längere Reaktionszeiten erforderlich.

Weiterhin können die Komplexe nach Phasentrennung gemäß Abbildung 1 wiederverwendet werden. In einem zweiten und einem dritten Lauf wurden zur Kompensation des Aktivitätsverlusts der Katalysatoren die Reaktionszeiten verlängert. Wenn der erste Lauf relativ niedrige Ausbeuten ergab, war der Ausbeuteverlust in den Folgeläufen mit den Komplexen **2a** und **2b** drastischer als in denen mit **2c**. Beim

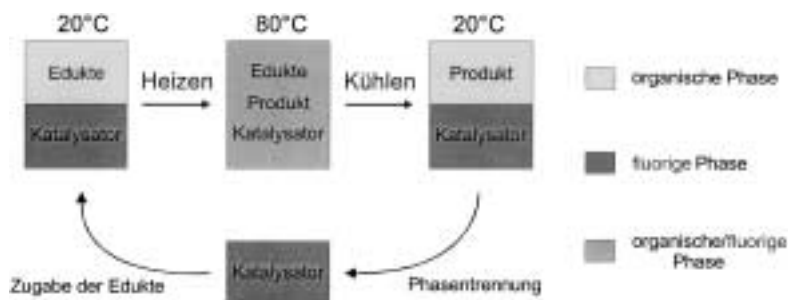
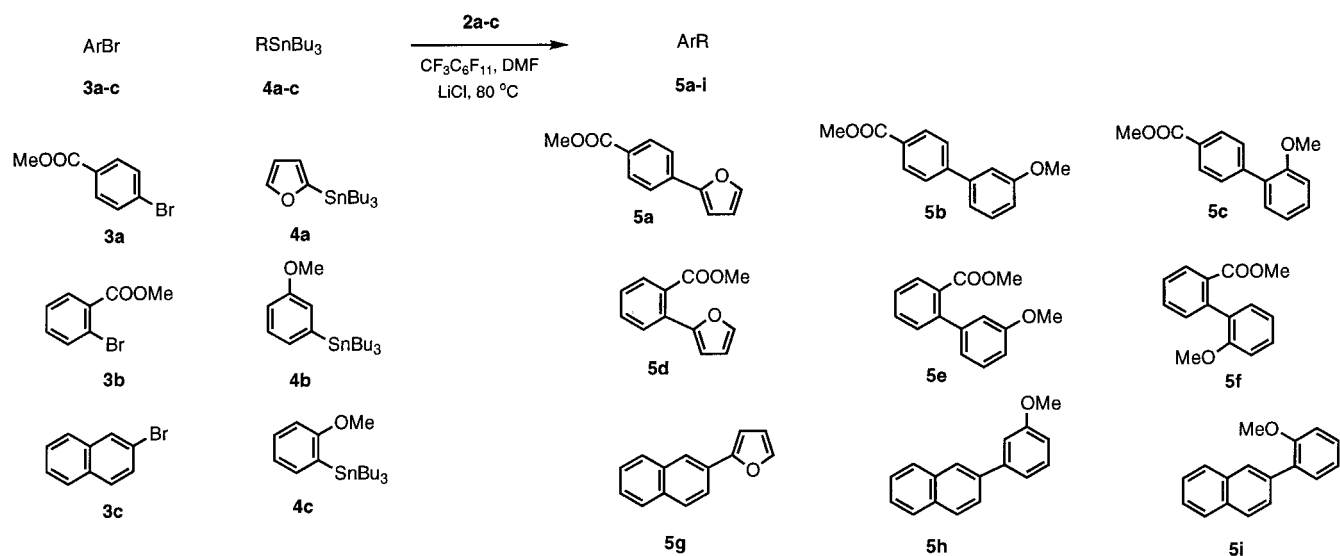


Abbildung 1. Prinzip der Wiederverwendung der perfluormarkierten Katalysatoren.

Tabelle 1. Ausbeuten der Stille-Kupplungsprodukte bei Verwendung der fluormarkierten Pd-Komplexe **2a–c** (Reaktionszeiten und Ausbeuten des 2. und 3. Laufs in Klammern).

Nr.	ArBr	Stannan	Kat.	<i>t</i> [h]	Produkt	Ausb. [%]
1a	3a	4a	2a	3 (8, 8)	5a	94 (88, 82)
1b			2b			86 (88, 88)
1c			2c			98 (79, 84)
2a	3a	4b	2a	3 (8, 8)	5b	86 (73, 84)
2b			2b			90 (55, 78)
2c			2c			81 (78, 81)
3a	3a	4c	2a	16 (24)	5c	71 (35)
3b			2b			68 (26)
3c			2c			68 (50)
4a	3b	4a	2a	3 (8, 8)	5d	68 (36, 37)
4b			2b			66 (26, 13)
4c			2c			81 (75, 61)
5a	3b	4b	2a	3 (8, 8)	5e	98 (71, 88)
5b			2b			98 (87, 63)
5c			2c			94 (93, 96)
6a	3b	4c	2a	24 (24)	5f	82 (Spur)
6b			2b			55 (Spur)
6c			2c			70 (70)
7a	3c	4a	2a	3 (8, 8)	5g	90 (89, 76)
7b			2b			84 (78, 79)
7c			2c			91 (93, 95)
8a	3c	4b	2a	3 (8, 8)	5h	74 (67, 55)
8b			2b			63 (62, 32)
8c			2c			74 (64, 66)
9a	3c	4c	2a	20 (24, 24)	5i	49 (43, 44)
9b			2b			39 (10, 10)
9c			2c			50 (58, 49)



Schema 2. Stille-Kupplungen mit den Katalysatoren **2a–c**.

Stannan **4c** war die Wiederverwendung des Katalysators nicht effektiv.

In einer weiteren Reihe von Experimenten haben wir die Katalysatoren **2a–c** gemäß Abbildung 1 in wiederholten Stille-Kupplungen zu **5a** verwendet. In allen Experimenten waren die Reaktionszeiten identisch (3 h). Wie in Abbildung 2 gezeigt, wurden die Komplexe fünfmal wiederverwendet. Alle drei Komplexe gaben ähnliche Ausbeuten in allen Läufen, und für alle drei Komplexe war nur ein geringer Ausbeuteverlust von Lauf 1 zu Lauf 6 zu beobachten.

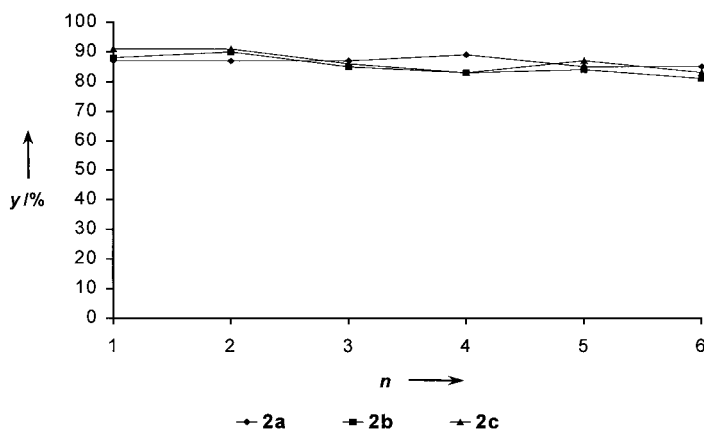


Abbildung 2. Ausbeuten an **5a** nach Wiederverwendung der Katalysatoren **2a–c**. n = Nummer des Laufs; y = Ausbeute. Die eingezeichneten Werte für den 1. Lauf entsprechen nicht ganz denen aus Tabelle 1, da sie in einem separaten Experiment bestimmt wurden.

Die hier vorgestellten drei neuen perfluormarkierten Pd-Komplexe eignen sich als Katalysatoren in Stille-Kupplungen in einem fluorigen Zweiphasensystem. Sie können nach Phasentrennung zurückgewonnen und wiederverwendet werden und konnten so bis zu sechsmal ohne signifikanten Ausbeuteverlust eingesetzt werden. Die Ausbeuten in diesen Experimenten waren mit allen drei Komplexen nahezu identisch.

Experimentelles

1b: Zu einer gerührten Lösung von 5.00 g (8.70 mmol) 1-Brom-3-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptafluorooctyl)benzol in 30 mL wasserfreiem Et_2O wurden unter Ar bei -78°C 6.00 mL einer 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in n -Hexan während 1 h zugetropft. Nach 2 h Rühren wurden 7.25 mL einer 0.40 M Lösung von PCl_3 in Et_2O zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht bis auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (15 mL), Extraktion (3×20 mL Et_2O), Trocknung (MgSO_4) und Einengen wurde das Gemisch in einer kleinen Menge Et_2O aufgenommen und mit n -Hexan als Solvens über Silicagel filtriert. Nach Einengen wurden 2.60 g **1b** erhalten. Schmp. $84–86^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.7$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 7.54–7.65 (m, 9H); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{12}\text{F}_{51}\text{P}$ (1516.43): C 33.27, H 0.80; gef.: C 33.28, H 0.83.

1a: Schmp. $92–95^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.6$; ^1H (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.41$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 7.60 (d, $J = 7.8$ Hz, 6H); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{12}\text{F}_{51}\text{P}$ (1516.43): C 33.27, H 0.80; gef.: C 33.55, H 0.97.

1c: Schmp. $89–91^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.1$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24–2.50$ (m, 6H, CH_2), 2.87–2.96 (m, 6H, CH_2), 7.17–7.37 (m, 12H, Aryl-H).

2a: Eine Suspension von 1.05 mmol **1a** und 0.500 mmol $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ in Ethanol wurde 7 h unter Ar mit Ultraschall behandelt. Die Farbe veränderte sich von Rotbraun nach Gelb. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Et_2O gewaschen und getrocknet (Ausbeute 93%). Schmp. $186–187^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.6$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{24}\text{F}_{102}\text{P}_2\text{PdCl}_2$ (3210.20): C 31.43, H 0.75, Cl 2.21; gef.: C 31.20, H 0.80, Cl 2.06.

Die Komplexe **2b** und **2c** wurden analog hergestellt. **2b**: Ausbeute: 94%; Schmp. $134–136^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.0$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{24}\text{F}_{102}\text{P}_2\text{PdCl}_2$ (3210.20): C 31.43, H 0.75, Cl 2.21; gef.: C 31.52, H 0.81, Cl 2.19.

2c: Ausbeute 73%; Schmp. $182–184^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.0$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.06$ (m, br., 12H), 2.59 (m, br., 12H), 7.06 (m, br., 12H), 7.81 (m, br., 12H); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{48}\text{F}_{102}\text{P}_2\text{PdCl}_2$ (3378.50): C 34.13, H 1.43, Cl 2.10; gef.: C 33.91, H 1.46, Cl 2.37.

Allgemeine Vorschrift für die Kupplung (**5a**): Zu einer Suspension des Katalysators **2c** (10.1 mg; 0.003 mmol) in Perfluormethylcyclohexan (1.2 mL) wurde unter Ar eine Lösung von 4-Brombenzoesäuremethylester **3a** (43.0 mg; 0.200 mmol), 2-Tributylstannylfuran **4a** (85.7 mg; 0.240 mmol) und LiCl (8.5 mg; 0.200 mmol) in 1 mL DMF zugegeben. Das Gemisch wurde 3 h auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die beiden Phasen getrennt, die fluorine Phase wurde dreimal mit 1 mL DMF gewaschen. Die Fluorphase mit dem Katalysator wurde als solche für ein weiteres Experiment verwendet. Zur Isolierung von **5a** wurden 7.5 mL Wasser zur DMF-Phase zugegeben. Nach Extraktion mit Et_2O (4×2 mL) wurden die vereinigten Etherextrakte eingedunstet. Der Rückstand wurde in 1 mL Et_2O aufgenommen und 5 mL wässrige KF-Lösung wurden zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde mit Et_2O extrahiert (4×2 mL), die vereinigten Extrakte wurden durch 2 g Alox (neutral, Akt. II–III) und 4 g Silicagel filtriert. Einengen des Filtrats lieferte **5a** (36.8 mg; 91%).

Eingegangen am 5. Mai 2000 [Z15084]

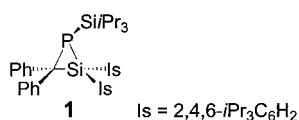
- [1] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544.
- [2] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1628–1630.
- [3] a) D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091–1092; b) A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 177–179.
- [4] a) D. W. Zhu, *Synthesis* **1993**, 953–954; b) J. A. Gladysz, *Science* **1994**, *266*, 55–56; c) B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2147–2149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2057–2059; d) I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641–650.
- [5] a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72–75; b) I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rábai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133–3143.
- [6] W. Keim, M. Vogt, P. Wasserscheid, B. J. Driessen-Hölscher, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *139*, 171–175.
- [7] a) J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1682–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1610–1612; b) J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2696–2704.
- [8] I. Klement, H. Lütjens, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1605–1607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1454–1456.
- [9] a) J. M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2438–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2346–2349; b) G. Pozzi, M. Cavazzini, S. Quici, S. Fontana, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9439–9442.
- [10] a) G. Pozzi, F. Cinato, S. Montanari, *Chem. Commun.* **1998**, 887–878; b) S. Quici, M. Cavazzini, S. Montanari, G. Pozzi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3647–3650.
- [11] G. Pozzi, M. Cavazzini, F. Ciuto, F. Montanari, S. Quici, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1947–1955.
- [12] B. Betzemeier, F. Lhermitte, P. Knochel, *Synlett* **1999**, 489–491.
- [13] B. Betzemeier, F. Lhermitte, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6667–6670.
- [14] A. Endres, G. Maas, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6365–6368.

- [15] R. Kling, D. Sinou, G. Pozzi, A. Choplin, F. Quignard, S. Busch, S. Kainz, D. Koch, W. Leitner, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9439–9442.
 [16] B. Betzemeier, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2736–2738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2623–2624.
 [17] J. Moineau, G. Pozzi, S. Quici, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7683–7686.
 [18] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636–3638; b) K. J. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508–523; c) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815.
 [19] Die Synthese von 1-Brom-4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecyl)benzol ist beschrieben in S. Kainz, Z. Luo, D. P. Curran, W. Leitner, *Synthesis* **1998**, 1425–1427.
 [20] K. C. Eapen, C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.* **1980**, 15, 239–243.
 [21] F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549–1563.

Ein neuartiger CSiP-Ring durch Reaktion eines komplexierten Phosphinidens und eines Silens**

Mark J. M. Vlaar, Andreas W. Ehlers, Frans J. J. de Kanter, Marius Schakel, Anthony L. Spek, Martin Lutz, Nadejda Sigal, Yitzhak Apeloig und Koop Lammertsma*

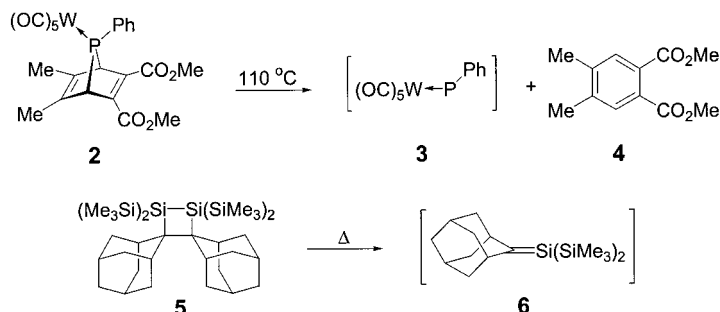
Cyclopropane sind seit langem als wichtige chemische Strukturen anerkannt. Dies gilt ebenso für ihre heterocyclischen Analoga. Selbst Dreiringe, die die Elemente Phosphor und Silicium aus der zweiten Periode enthalten, sind inzwischen fest etabliert. Darüber hinaus sind viele Phosphirane und Silirane bekannt, die ein weiteres Heteroatom, wie O,^[1] N^[2] oder S,^[3] enthalten. Ein Phosphasiliran konnte hingegen bislang noch nicht isoliert werden. Lediglich Driß und Pritzkow berichteten über die ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Daten des CPSi-Rings **1**, der allerdings nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte.^[4] Wir stellen hier einen neuen Syntheseweg vor, der zu einem Übergangsmetallkomplexierten



Phosphasiliran führt, dessen spektroskopische Charakterisierung und Einkristallstrukturanalyse sowie die Ergebnisse von G3(MP2)-Ab-in-

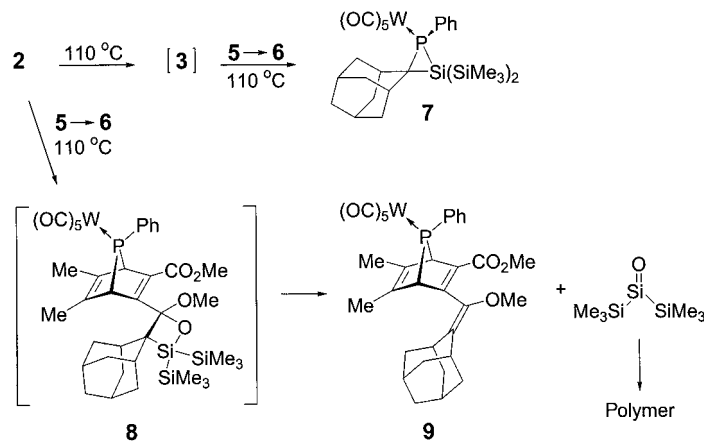
itio-Rechnungen zur Ringspannung der Stammverbindung CPSiH₅.

In situ erzeugte, terminal komplexierte Phosphinidene wie **3**^[5] sind bequem handhabbare Singulett-Carben-artige Synthesebausteine^[6] zur Herstellung von Phosphirankomplexen durch Addition an Olefine. Daher schien uns die Addition von **3** an ein Silen ein offensichtlicher Weg zu einem



Phosphasilirankomplex zu sein. Allerdings sind nur wenige stabile Silene bekannt und es gibt kaum Methoden, Silene als Zwischenstufen zu erhalten, insbesondere unter den Reaktionsbedingungen, die zur Herstellung von **3** nötig sind.^[7] Eine willkommene Ausnahme ist das Silen **6**,^[8] welches in situ durch Retrocycloaddition aus seinem Dimer **5** erhalten werden kann. Das Silen **6** wurde erfolgreich als Synthesebaustein in verschiedenen effizienten Abfangreaktionen eingesetzt.^[8, 9] Das thermische Gleichgewicht zwischen dem Silen und seinem Dimer ist am günstigsten bei ca. 100 °C, der Temperatur, bei der auch das komplexierte Phosphiniden **3** gebildet wird. Deshalb erschien uns **6** als aussichtsreicher Kandidat, um die Reaktivität von Silenen gegenüber komplexierten Phosphiniden zu untersuchen.

Um die beiden reaktiven Zwischenstufen, den Phosphinidenkomplex **3** und das Silen **6**, in möglichst hoher Konzentration zu erhalten, wurde eine Mischung des Silendimers **5** mit der Phosphinidenvorstufe **2** in zweifachem Überschuss (bezogen auf das Silen) in Toluol auf 110 °C erhitzt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung bei –15 °C säulenchromatographisch gereinigt. Nach Kristallisation wurden leuchtend gelbe Kristalle des Phosphasilirankomplexes **7** sowie hellgelbe Kristalle von **9** in bemerkenswert hohen Ausbeuten von 25 bzw. 30 % erhalten.



[*] Prof. Dr. K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, Dr. A. W. Ehlers, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. M. Schakel
 Department of Organic and Inorganic Chemistry
 Faculty of Sciences, Vrije Universiteit
 De Boelelaan 1083, 1081 HV, Amsterdam (Niederlande)
 Fax: (+31)20-444-7488
 E-mail: lammert@chem.vu.nl

Dr. A. L. Spek, Dr. M. Lutz
 Bijvoet Center for Biomolecular Research
 Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University
 Padualaan 8, 3584 CH, Utrecht (Niederlande)
 N. Sigal, Prof. Dr. Y. Apeloig
 Department of Chemistry
 Technion-Israel Institute of Technology
 Haifa 32000 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO/CW) gefördert.