

Methylcyclohexan am Reaktoreingang 65 kPa und die Raumgeschwindigkeit WHSV 0.68 h<sup>-1</sup>. Die Produktzusammensetzung wurde durch Kapillargaschromatographie bestimmt. Eine Veränderung von Umsatz, Ausbeuten oder CMR mit der Laufzeit konnte innerhalb von 10 h nicht beobachtet werden. Die angegebenen experimentellen Daten wurden jeweils nach einer Laufzeit von ca. 90 min erhalten.

Eingegangen am 25. Oktober 2000 [Z15988]

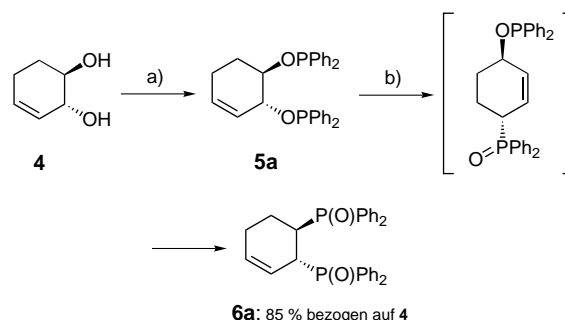
- [1] „DGMK Tagungsbericht 9903“ (*Proc. DGMK Conf.*, Erlangen, 1999): W. J. Petzny, C.-P. Hälsig in *The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry* (Hrsg.: G. Emig, M. Rupp, J. Weitkamp), DGMK, Hamburg, 1999, S. 7–20.
- [2] T. Chang, *Oil Gas J.* **2000**, 98 (Nr. 14), 56–67.
- [3] W. Weirauch, *Hydrocarbon Process. Int. Ed.* **2000**, 79 (Nr. 6), 9.
- [4] J. Weitkamp, A. Raichle, Y. Traa, M. Rupp, F. Fuder, *Chem. Commun.* **2000**, 1133–1134.
- [5] J. Weitkamp, A. Raichle, Y. Traa, M. Rupp, F. Fuder, *Chem. Commun.* **2000**, 403–404.
- [6] J. Weitkamp, S. Ernst, H. G. Karge, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1984**, 37, 457–462.
- [7] H. L. Coonradt, W. E. Garwood, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1964**, 3, 38–45.
- [8] W. O. Haag, R. M. Dessau, *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Vol. 2, VCH, Weinheim, **1984**, S. 305–316.
- [9] S. Kotrel, H. Knözinger, B. C. Gates, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35–36, 11–20.
- [10] A. F. H. Wiersma, M. Vaarkamp, M. F. M. Post, *J. Catal.* **1991**, 127, 51–66.
- [11] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal. A* **1998**, 166, 29–38.
- [12] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, 63, 748–750.

## Neue C<sub>2</sub>-symmetrische 1,2-Diphosphane zur effizienten rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydroborierung von Styrolen\*\*

Stéphane Demay, Florence Volant und Paul Knochel\*

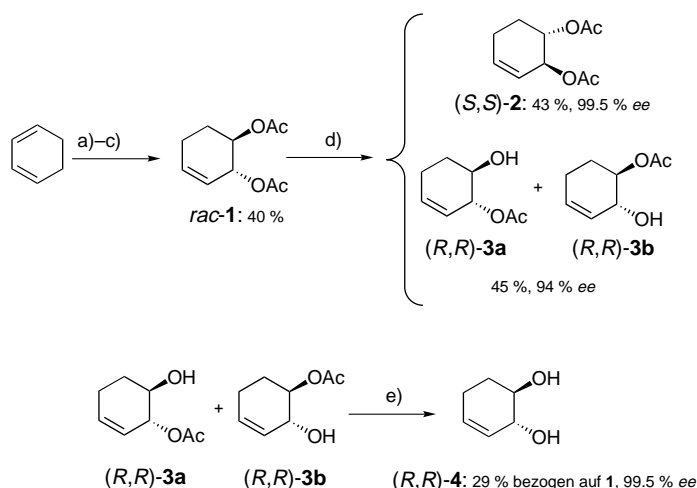
Chirale 1,2-Diphosphane sind wichtige Liganden für die asymmetrische Metallkatalyse.<sup>[1]</sup> Ihre Synthese ist stets eine Herausforderung, besonders wenn eine Bindung zwischen einem sekundäre Kohlenstoffzentrum und einem Phosphoratom stereoselektiv geknüpft werden soll. Bei unserer Methode<sup>[2]</sup> zur stereoselektive Synthese von cyclischen 1,2-Di-

phosphanoxiden nutzen wir eine [2,3]-sigmatrope Tandem-Umlagerung von Diphenylphosphiniten. Diese können leicht aus den entsprechenden ungesättigten 1,2-Diolen hergestellt werden (Schema 1). Im Folgenden möchten wir den Nutzen dieser Umlagerung für die Herstellung von neuen chiralen 1,2-Diphosphanen und deren Anwendung zur Durchführung einer hocheffizienten rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydroborierung vorstellen.



Schema 1. Doppelte [2,3]-sigmatrope Umlagerung eines Diphenylphosphiniten. a) ClPPh<sub>2</sub>, DMAP, Et<sub>2</sub>O, RT; b) Toluol, Rückfluss, 42 h.

Ausgehend von 1,3-Cyclohexadien wird das Diacetat **1** als Racemat in drei Schritten in ca. 40% Gesamtausbeute hergestellt.<sup>[3]</sup> Dieses Diacetat lässt sich leicht unter Verwendung von *Pseudomonas-fluorescens*-Lipase<sup>[4]</sup> in seine Enantiomere spalten. Man erhält das chirale Diacetat (*S,S*)-**2** (43% Ausbeute, 99.5% ee) und ein Gemisch aus den Monoacetaten (*R,R*)-**3** (45% Ausbeute, 94% ee; Schema 2). Die beiden



Schema 2. Herstellung des optisch reinen Diols (*R,R*)-**4**. a) Br<sub>2</sub> (1 Äquiv.), CHCl<sub>3</sub>, 5 °C; b) 1 M KOH, H<sub>2</sub>O, RT, 96 h; c) Ac<sub>2</sub>O (2 Äquiv.), Pyridin, RT, 12 h; d) *Pseudomonas-fluorescens*-Lipase, pH 7, Puffer, 38 °C; e) NaOMe (1 Äquiv.), MeOH, RT, 1 h; f) Umkristallisation aus AcOEt.

enantiomeren Diole (*R,R*)-**4** und (*S,S*)-**4** erhält man in optisch reiner Form nach Verseifen und Umkristallisieren aus AcOEt in 29 bzw. 31% Ausbeute (bezogen auf **1**). Diese Verbindungen können im Gramm-Maßstab hergestellt werden und dienen zur Synthese einer großen Zahl neuer, chiraler

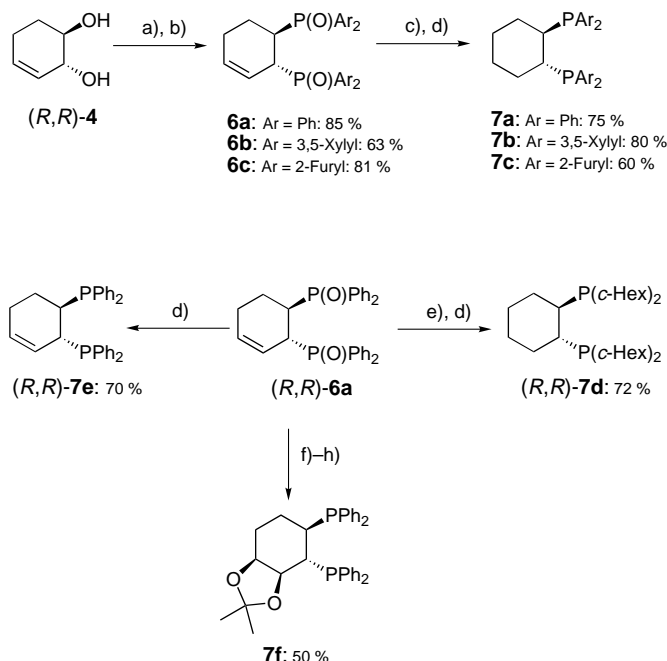
[\*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Ing. S. Demay, Dipl.-Chem. F. Volant  
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-7680  
E-mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Institut de Recherches Servier (Suresnes, Frankreich) und von PPG-SIPSY unterstützt. Wir danken der BASF AG (Ludwigshafen), der Chemetall GmbH (Frankfurt) und der Degussa-Hüls AG (Hanau) für großzügige Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Phosphane, einer Verbindungskategorie, die von großer Bedeutung für die Metallkatalyse ist.

So führt die Reaktion von (*R,R*)-**4** mit verschiedenen Diarylchlorphosphanen<sup>[5]</sup> zu den entsprechenden Diphosphiniten **5a–c**, die in einer [2,3]-sigmatropen Umlagerung in Toluol (**5a** und **5b**; Rückfluss, 42 h) oder in Mesitylen (**5c**; 170 °C, 17 h) glatt die Phosphanoxide **6a–c** in 63–85 % Ausbeute geben (Schema 3). Diese können leicht in zwei

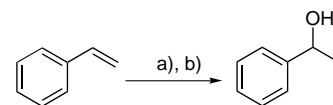


Schema 3. Herstellung der Diphosphane **7a–f**. a)  $\text{ClPAr}_2$  (2.05 Äquiv.), DMAP (2.1 Äquiv.),  $\text{Et}_3\text{O}$ , RT, 30 min.; b) Toluol oder Mesitylen, Rückfluss; c) Pd/C,  $\text{H}_2$ , AcOH, 60 °C, 18 h; d)  $\text{HSiCl}_3$  (20 Äquiv.), Toluol, Autoklav, 110 °C, 14 h; e) Raney-Ni (Überschuss),  $\text{H}_2$  (40 bar), EtOH, 90 °C, 12 h; f)  $\text{OsO}_4$  (0.1 Äquiv.), NMO (3 Äquiv.), Pyridin (3 Äquiv.), *t*BuOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , Rückfluss, 6 h; g)  $\text{HSiCl}_3$  (30 Äquiv.), Toluol, Autoklav, 130 °C, 18 h; h)  $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$  (Überschuss), PTSA (kat.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, RT, 12 h.

Schritten zu den gesättigten Phosphanen **7a–c** in 60–80 % Ausbeute umgesetzt werden (1.  $\text{H}_2$ , Pd/C, AcOH, 65 °C, 18 h; 2.  $\text{HSiCl}_3$  (20 Äquiv.), Toluol, 110 °C, Autoklav, 14 h). Alternativ dazu kann der Phenylring in **6a** mit Raney-Nickel<sup>[6]</sup> als Katalysator in 90 % Ausbeute reduziert werden. Nach Umsetzung mit  $\text{HSiCl}_3$  erhält man (*R,R*)-1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)cyclohexan **7d** in 80 % Ausbeute.<sup>[7]</sup> Die direkte Reduktion von **6a** mit  $\text{HSiCl}_3$  führt zum ungesättigten Diphosphan **7e**, und die Umsetzung von **6a** mit einer katalytischen Menge an  $\text{OsO}_4$  (10 Mol-%), *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO; 3 Äquiv.) und Pyridin (3 Äquiv.) in *t*BuOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (Rückfluss, 6 h) liefert stereoselektiv<sup>[8]</sup> ein *cis*-1,2-Diol, aus dem durch Phosphanoxid-Reduktion ( $\text{HSiCl}_3$ , 30 Äquiv., Toluol, 130 °C, 18 h) und Ketalbildung ( $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ , *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA; kat.),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, RT, 12 h) das Diphosphan **7f** in 50 % Ausbeute erhalten wird.

Die katalytische Aktivität der Rhodiumkomplexe dieser neuen Phosphane in der enantioselektiven Hydroborierung<sup>[9]</sup> wurde von uns untersucht: Die Hydroborierung von Styrolen mit Catecholboran in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$

(1 Mol-%; cod = 1,5-Cyclooctadien) und den chiralen Diphosphanen **7a–f** (1.2 Mol-%) führt nach oxidativer Aufarbeitung ( $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zu 1-Phenylethanol mit hohen Regio- (>99:1), aber unterschiedlichen Enantioselektivitäten (Schema 4 und Tabelle 1). Die mit den Diphosphanen **7a**, **7e** und **7f**



Schema 4. Rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydroborierung von Styrol mit den Liganden **7a–f**. a)  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (1.0 Mol-%), **7a–f** (1.2 Mol-%), Catecholboran (1.2 Äquiv.), Lösungsmittel; b) 3 M  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabelle 1. Rhodiumkatalysierte enantioselektive Hydroborierung von Styrol unter Verwendung der Liganden **7a–f**.




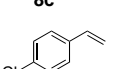
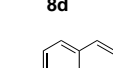
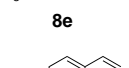
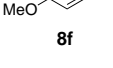

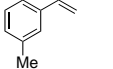
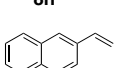
Nr.	Ligand	Lösungsmittel	<i>T</i> [°C]	<i>ee</i> [%] (Konfig.)
1	<b>7a</b>	$\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1)	–60	8 ( <i>S</i> )
2	<b>7b</b>	$\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1)	–60	65 ( <i>R</i> )
3	<b>7c</b>	$\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1)	–60	65 ( <i>S</i> )
4	<b>7d</b>	DME	–35	92 ( <i>S</i> )
5	<b>7e</b>	DME	–40	8 ( <i>R</i> )
6	<b>7f</b>	DME	–40	15 ( <i>R</i> )

erzielten Enantioselektivitäten sind niedrig und unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Nr. 1, 5 und 6 in Tabelle 1). Mit dem elektronenreichen Diphosphan **7b** entsteht (*R*)-1-Phenylethanol hingegen mit 65 % *ee*, wenn man Diethylether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4/1) als Lösungsmittel verwendet. Dieses Gemisch erwies sich als geeigneter als THF, 1,2-Dimethoxyethan (DME), *tert*-Butylmethylether, Toluol und Mischungen dieser Lösungsmittel. Interessanterweise entsteht mit dem elektronenarmen Diphosphan **7c** (Nr. 3) der (*S*)-Alkohol, was die Bedeutung der Elektronendichte am Phosphorzentrum für die Enantioselektivität aufzeigt.<sup>[10]</sup> Die besten Resultate erhält man mit dem sehr elektronenreichen Diphosphan **7d**: (*S*)-1-Phenylethanol entsteht mit 92 % *ee* und einer Regioselektivität >99:1 (DME, –35 °C, 3 h; Tabelle 1, Nr. 4). Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen findet keine Reaktion

statt. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu geringerer Enantio- und Regioselektivität.

Das Diphosphan **7d** wurde zur Hydroborierung anderer Styrole eingesetzt, um die Möglichkeiten dieses neuen Liganden unter Standardbedingungen (1 Mol-% Katalysator in DME bei  $-35^{\circ}\text{C}$ ) zu bestimmen (Tabelle 2). In allen Fällen ist die Regioselektivität ausgezeichnet. Unabhängig von der Elektronendichte der Substituenten haben deren Position und Größe entscheidende Auswirkungen auf die Enantioselektivität. Tatsächlich werden mit allen Styrolderivaten, die einen Substituenten in *para*-Position aufweisen, Enantioselektivitäten zwischen 84 und 93 % *ee* erhalten (Nr. 2, 4, 6, 7 und 10). Eine Ausnahme bildet *para*-Trifluormethylstyrol (58 % *ee*; Nr. 5), hier das einzige Styrol, das eine ausschließlich elektronenziehende Gruppe enthält (nur  $-I$ -, kein  $+M$ -Effekt). Mit Substituenten in der *meta*-Position lag die Enantioselektivität zwischen 74 und 91 % (Nr. 3, 8 und 9).





Tabelle 2. Rhodiumkatalysierte enantioselektive Hydroborierung von Styrolen unter Verwendung von Ligand **7d**.

Nr.	Substrat	Umsatz [%] ( <i>t</i> [h])	Regio- selektivität	<i>ee</i> [%] (Konfig.)	Ausb. <sup>[c]</sup> [%]
1	 <b>8a</b>	100 (3)	> 99:1	92 ( <i>S</i> )	85
2	 <b>8b</b>	100 (3)	> 99:1	93 ( <i>S</i> )	81
3	 <b>8c</b>	86 (15)	> 99:1	76 ( <i>S</i> )	62
4	 <b>8d</b>	100 (2)	> 99:1	85 ( <i>S</i> )	84
5	 <b>8e</b>	98 (4)	98:2	58 ( <i>S</i> )	80
6	 <b>8f</b>	84 (17)	99:1	93 ( <i>S</i> )	69
7	 <b>8g</b>	98 (4)	98:2	92 ( <i>S</i> )	82
8	 <b>8h</b>	100 (5)	> 99:1	91 ( <i>S</i> )	83
9	 <b>8i</b>	74 (17) <sup>[a]</sup>	97:3	74 ( <i>S</i> )	64
10	 <b>8j</b>	62 (17) <sup>[b]</sup>	97:3	84 ( <i>S</i> )	50

[a] Mit 2 Mol-% Katalysator bei  $-28^{\circ}\text{C}$ . [b] Mit 2 Mol-% Katalysator bei  $-35^{\circ}\text{C}$ . [c] Ausbeute an analytisch reinem Produkt.

*ortho*-Fluorstyrol wird unter diesen Bedingungen mit einer Regioselektivität >99:1, aber mit nur 56 % *ee* hydroboriert. Bemerkenswerterweise löst die Verwendung von **7c** das Problem der Hydroborierung von 2-substituierten Styrolen (Tabelle 3): Die Reaktionen wurden mit 1 Mol-% Katalysator

Tabelle 3. Rhodiumkatalysierte enantioselektive Hydroborierung von 2-substituierten Styrolen unter Verwendung von Ligand **7c**.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Regio- selektivität	<i>ee</i> [%] (Konfig.)	Ausb. <sup>[b]</sup> [%]
1	 <b>8k</b>	86:14	77 ( <i>S</i> )	75
2	 <b>8l</b>	97:3	82 ( <i>S</i> )	84
3	 <b>8m</b>	97:3	81 ( <i>S</i> )	86
4	 <b>8n</b>	94:6	82 ( <i>S</i> )	81

[a] 2 mmol Styrolderivat wurden mit 1 Mol-%  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , 1.05 Mol-% **7c** und 1.2 Äquiv. Catecholboran in DME/Toluol (3/2) bei  $-75^{\circ}\text{C}$  umgesetzt; Umsatz: 100 % nach 1 h. [b] Ausbeute an analytisch reinem Produkt.

in DME/Toluol (3/2) bei  $-75^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Überraschend ist die hohe Geschwindigkeit der Hydroborierung, die meisten Reaktionen waren innerhalb einer Stunde bei dieser niedrigen Temperatur abgeschlossen. Die Enantioselektivität lag zwischen 77 und 82 % *ee*, die Regioselektivität war ebenfalls gut.

Die [2,3]-sigmatrope Umlagerung von chiralen ungesättigten 1,2-Diphosphiniten ist, wie wir gezeigt haben, eine neuartige, effiziente Methode zur Herstellung von chiralen Diphosphanen, die effiziente Liganden für die asymmetrische katalytische Hydroborierung von Styrolen sind. Der modulare Ansatz zur Herstellung dieser Liganden ist ein großer Vorteil, da dadurch viele verschiedene Substituenten am Phosphorzentrum eingeführt werden können.

### Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift für die doppelte [2,3]-sigmatrope Umlagerung: Herstellung von (1*R*, 2*R*)-1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-3-cyclohexen **6a**: Ein 250-mL-Kolben mit Magnetührer wird unter Argon mit (1*R*, 2*R*)-1,2-Dihydroxy-3-cyclohexen **4** (10 mmol, 1.14 g), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP; 21 mmol, 2.1 Äquiv., 2.57 g) und Diethylether (120 mL) gefüllt. Zu dieser homogenen Lösung wird reines Chlordiphenylphosphan (20.5 mmol, 2.05 Äquiv., 4.60 g) tropfenweise hinzugefügt. Die resultierende Suspension wird 0.5 h gerührt und dann unter Argon durch wenig Kieselgel filtriert. Der Niederschlag wird zweimal mit Diethylether (20 mL) gewaschen. Die Etherlösung wird unter reduziertem Druck eingengt, und das entstandene rohe Diphosphinit wird in Toluol gelöst (80 mL). Diese Lösung wird unter Argon 42 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt **6a** wird direkt aus AcOEt umkristallisiert. Man erhält einen farblosen kristallinen Feststoff (4.09 g, Schmp. 201–202  $^{\circ}\text{C}$ , 85 % Ausbeute bezogen auf **4**).

Typische Arbeitsvorschrift zur Herstellung von (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)cyclohexan **7d**: Ein Autoklav wird mit dem ungesättigten Phosphanoxid **6a** (2.41 g, 5 mmol), Raney-Nickel (5 g, vor Verwendung mit Ethanol gewaschen) und Ethanol (20 mL) gefüllt. Unter starkem Rühren wird der mit 40 bar Wasserstoffdruck beschickte Autoklav 20 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Spülen des Autoklavs mit Argon wird das Raney-Nickel abfiltriert und mit AcOEt gewaschen. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion ist vollständig; dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der erhaltenen rohen Reaktionsmischung zufolge liegt nur ein Produkt vor. Der weiße, wachsartige Rückstand wird aus *n*-Heptan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert, man erhält **6h** in Form farbloser Nadeln (2.29 g, 90 % Ausbeute). Das Phosphanoxid **6h** (2 mmol) wird unter Argon mit Toluol (30 mL) und Trichlorsilan (4 mL, 40 mmol, 20 Äquiv.) in einen Autoklaven gefüllt und 14 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in einen mit Argon gespülten 100-mL-Kolben umgefüllt. Toluol und überschüssiges Trichlorsilan werden im Hochvakuum (10–2 Torr) entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (25 mL) gelöst und vorsichtig bei 0 °C mit entgastem 3*M* KOH (10 mL) hydrolysiert. Das Gemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden die beiden Phasen getrennt und die organische Phase wird unter Argon getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Die entstandene klare, gelbe organische Phase wird filtriert und mit einer Spritze in einen mit Argon gespülten Kolben überführt. Das Lösungsmittel wird verdampft und das rohe Diphosphan **7d** mit wasserfreiem, entgastem Methanol (2 × 5 mL) gewaschen. Nach dem Filtrieren werden Reste an Lösungsmittel im Hochvakuum (2 h) abgepumpt. Man erhält **7d** als weißen, mikrokristallinen Feststoff (Schmp. 126–128 °C), der unter Argon gelagert wird (0.76 g, 80 % Ausbeute).

Typische Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung mit **7d**: [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (8.1 mg, 0.020 mmol) und das Diphosphan **7d** (11.5 mg, 0.024 mmol) werden in wasserfreiem DME (5 mL) in einem 10-mL-Schlenk-Gefäß unter Argon 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Styrol oder ein substituiertes Styrol (2 mmol) werden zur entstehenden, orangefarbenen Lösung gegeben. Das homogene Gemisch wird auf –35 °C gekühlt und bei dieser Temperatur 15 min gerührt, bevor man tropfenweise frisch destilliertes Catecholboran (2.4 mmol, 0.26 mL) zugibt. Das Catecholboran löst sich in DME, und es entweicht Gas aus dem Reaktionsgemisch. Der Umsatz wird durch Probenentnahme verfolgt. Die Aliquots werden mit KOH (3*M*) und 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umgesetzt und anschließend mit Diethylether oder Dichlormethan extrahiert. Die Proben werden durch chirale GC (Säule ChiralSil DEX-CB) oder chirale HPLC (OD- oder OJ-Säule) analysiert, um den Umsatz (unter Verwendung von *n*-Decan als internem Standard) und den Enantiomerenüberschuss zu bestimmen. Die Regioselektivität wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch am rohen Reaktionsgemisch nach oxidativer Aufarbeitung bestimmt. Die gebildeten Alkohole werden durch Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Diethylether) gereinigt.

Eingegangen am 8. November 2000 [Z16060]

- [1] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [2] S. Demay, K. Harms, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 4981, zit. Lit.
- [3] T. Posternak, H. Friedli, *Helv. Chem. Acta* **1953**, 36, 251.
- [4] a) K. Laumen, D. Breitgloff, R. Seemayer, M. P. Schneider, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 148; b) C. Fang, T. Ogawa, H. Suemune, K. Sakai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 389.
- [5] a) A. L. Casalnuovo, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9869; b) M. P. Johnson, S. Tripett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 191.
- [6] T. Morimoto, M. Chiba, K. Achiwa, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, 41, 1149.
- [7] Zur Herstellung des homologen fünfgliedrigen Rings siehe: a) C. Eckert, L. Dahlenburg, A. Wolski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1004; b) A. Saare, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1009; c) L. Dahlenburg, A. Kaunert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 885; d) L. Dahlenburg, V. Kurth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 315.
- [8] R. Ray, D. L. Matteson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 449.
- [9] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5178; c) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3426; d) M. Sato, N. Miyaura, A. Suzuki,

*Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 231; e) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 601; f) K. Burgess, W. A. Van der Donk, M. J. Ohlmeyer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 613; g) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 601; h) J. M. Brown, D. I. Hulmer, T. P. Langzell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1673; i) J. Sakaki, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2654; j) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062; k) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 931; l) H. Doucet, E. Fernandez, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1320; m) J. M. Brunel, G. Buono, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3561; n) E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1840; o) J. Kang, J. H. Lee, J. B. Kim, G. J. Kim, *Chirality* **2000**, 12, 378; p) P. M. Lacey, C. M. McDonnell, P. Guiry, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2475; q) M. McCarthy, P. Guiry, *Polyhedron* **2000**, 19, 541. Übersichten zur rhodiumkatalysierten Hydroborierung: r) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179; s) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4957.

[10] Für nähere Erläuterungen siehe Lit. [9].

## R<sub>4</sub>\*Tl<sub>3</sub>Cl und R<sub>6</sub>\*Tl<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (R\* = Si*i*Bu<sub>3</sub>) – die ersten Verbindungen mit größeren Clustern aus kovalent verknüpften Thalliumatomen\*\*

Nils Wiberg,\* Thomas Blank, Hans-Wolfram Lerner, Dieter Fenske und Gerald Linti

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Während viele Verbindungen der Zusammensetzungen TlR<sub>3</sub> und TlR (R = anorganischer, organischer Rest) mit Thallium in den Oxidationsstufen +III und +I existieren,<sup>[1]</sup> wobei die Tl-R-Bindungen in ersteren Verbindungen mehr kovalenter, in letzteren mehr elektrovalenter Natur sind, kennt man bisher nur sehr wenige Verbindungen der Zusammensetzung TlR<sub>2</sub> mit Thallium in der Oxidationsstufe +II. Sie bilden Dimere R<sub>2</sub>Tl–TlR<sub>2</sub> mit einer kovalenten Tl–Tl-Bin-

- [\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. T. Blank  
Department Chemie der Universität  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-7865  
E-mail: niw@cup.uni-muenchen.de  
Dr. H.-W. Lerner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)  
Prof. Dr. D. Fenske<sup>[+]</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Prof. Dr. G. Linti<sup>[+]</sup>  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
INF 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 143. Mitteilung; Supersilylverbindungen des Bors und seiner Homologen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 142. Mitteilung: N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, im Druck; 11. Mitteilung: M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, im Druck.