

Gegensatz dazu unterscheiden sich die Bindungen der TMEDA-Moleküle an Lithium in beiden Verbindungen völlig. So ist der Mittelwert der Li-N(TMEDA)-Abstände bei **7** mit 205(4) pm normal, und die TMEDA-Moleküle weisen praktisch gleiche Abstände zu beiden PhCHCN-Anionen auf. In **4 · 2 TMEDA** sind die Li-N(TMEDA)-Abstände dagegen erheblich länger [220(1), 220.6(9), 232.0(9) und 234.7(8) ppm^[17]]. Zugleich sind die TMEDA-Moleküle vom *i*Pr₂N-Teil weg- und zum PhCHCN-Teil hingebogen. Die Winkel N1-Li1-N3 und N2-Li1-N3 mit 100.1(3)° bzw. 135.2(4) zeigen dies beispielhaft. Ohne Zweifel sind die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen Ursache für die langen Li-N(TMEDA)-Abstände wie auch für das Wegbiegen der TMEDA-Moleküle^[18, 19].

Mit **4 · 2 TMEDA** wurde erstmals ein Addukt vom QUA-DAC-Typ strukturell charakterisiert^[20]. Erste Umsetzungen mit Elektrophilen bestätigen die eingangs geschilderte Reaktionssequenz. Über Details hierzu, aus denen hervorgeht, daß Addukte wie **4 · 2 TMEDA** ganz andere Eigenschaften haben als die beiden „Anionen“, aus denen sie entstehen, werden wir in einer ausführlichen Arbeit berichten.

Eingegangen am 23. Juni 1989 [Z 3411]

- [1] Übersichtsartikel: E. M. Kaiser, J. D. Petty, L. A. Knutson, *Synthesis* 1977, 509.
- [2] a) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1307; b) Zusammenfassung: G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277; siehe auch [3, 4].
- [3] Dilitioacetonitril: G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1714.
- [4] NMR-Daten von Lithium-natrium-malononitril: H. H. Vogt, R. Gompfer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2884.
- [5] P. J. Crowley, M. R. Leach, O. Meth-Cohn, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2909.
- [6] Wenngleich die p*K*_a-Werte von **1** [21.9 in DMSO, F. G. Bordwell, G. E. Drucker, G. J. McCullum, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2505] und Diisopropylamin [35.7 in THF, R. R. Fraser, T. S. Mansour, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 331] nicht direkt vergleichbar sind, besteht zwischen den beiden korrespondierenden Basen auf jeden Fall ein „großer“ Basizitätsunterschied, so daß zumindest die selektive Deuterierung erstaunlich ist.
- [7] a) Ähnliche außergewöhnliche Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen: R. Polt, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2622; b) Zusammenfassung: D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624.
- [8] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* 98 (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 373; siehe auch [2b].
- [9] Synthese von **4 · 2 TMEDA**: Zu 1.9 mmol LDA in 3.5 mL Diethylether (hergestellt aus 200 mg Diisopropylamin und 1.2 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (in Hexan) gab man bei 20°C 100 mg (0.85 mmol) **1** und 230 mg (2.0 mmol) TMEDA. Einkristalle von **4 · 2 TMEDA** ließen sich nach 6–8 h bei 6°C isolieren; Ausbeute 0.12 g (31%).
- [10] Strukturdaten von **4 · 2 TMEDA**: C₂₆H₅₂N₆Li₂, *M*_r = 462.62; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 9.968(2), *b* = 11.966(3), *c* = 14.171(2) Å, α = 77.24(2), β = 73.47(1), γ = 87.16(2)°, *Z* = 2, ρ_{ber} = 0.972 g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ = 4.1 cm⁻¹. 4235 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (CuK α -Strahlung, Graphitmonochromator, *T* = -10°C) gemessen, von denen 3955 unabhängig waren und 2732 mit *F*_o > σ (*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [11]), Verfeinerung (SHELX-76 [12]) zu *R* = 0.084, *R*_w = 0.062, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotro-

- pen Temperaturfaktoren, mit Ausnahme von H1 auf berechneten Lagen. 311 Parameter. Korrektur der Daten mit dem Programm DIFABS [13]. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II durchgeführt [14–16].
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986.
 - [12] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
 - [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. A* 39 (1983) 158.
 - [14] A. L. Spek, Platon 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht 1988.
 - [15] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988.
 - [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320008, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [17] Mit 232.0(9) und 234.7(9) pm sind die Li-N(TMEDA)-Abstände in **4 · 2 TMEDA** die längsten bisher bekannten. In drei von siebenundneunzig Li-TMEDA-Verbindungen des Cambridge Data Files wurden Abstände zwischen 230 und 231 pm gefunden: a) D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5403; b) P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622; c) W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 98 (1986), 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1103.
 - [18] Auf „local overcrowding“ werden auch in [17a] die langen Li-N(TMEDA)-Abstände zurückgeführt.
 - [19] Die Raumerfüllung der Isopropylgruppen im Dimer [(LDA)₂(THF)]₂, in dem die Isopropylamid-Anionen ebenfalls über einen Li-N-Li-N-Viererring verknüpft sind, führt dazu, daß nur mehr ein THF-Molekül an das damit nur dreifach koordinierte Li gebunden ist (P. G. Williard, zitiert als [8] in [7b]); eine vergleichbare Situation findet man bei [(Me₂Si)₂NLi]₂ · 2 OEt₂ vor [M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302].
 - [20] Ein gemischter Komplex aus dem Lithiumenolat von 5-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-3,3-dimethylpentan-2-on und LDA wurde beschrieben: P. G. Williard, M. J. Hintze, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5539.

Aktivierte Aminocarben-Komplexe des Fischer-Typs: Synthese, Struktur und Anellierungsreaktionen**

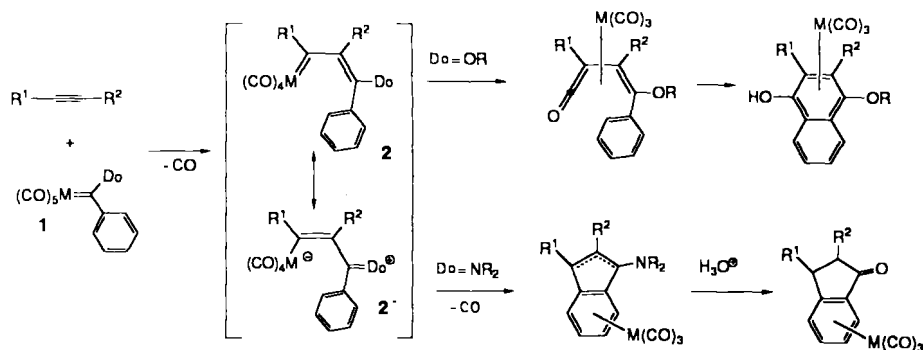
Von Karl Heinz Dötz*, Douglas Grotjahn und Klaus Harms

Die Anellierung von Alkoxycarben-Komplexen des Fischer-Typs^[1] **1** (M = Cr, Do = OR) mit Alkinen führt zu 4-Alkoxyphenolen^[2] und ist aufgrund ihrer Regioselektivität und der milden Reaktionsbedingungen auch für die Naturstoffsynthese interessant^[3]. Die entsprechenden Aminocarben-Komplexe (**1**: Do = NR₂) erfordern höhere Reaktionstemperaturen (90–125°C) und werden dabei ausschließlich *ohne* Einbau eines CO-Liganden anelliert^[4]. Offenbar verstärkt der bessere Donor Stickstoff die Metall-CO-Bindung und verlangsamt somit den Einbau des Alkins in **1** oder verhindert eine CO-Insertion in **2/2'**. Wir versuchten nun, den ausgeprägten Donorcharakter des Stickstoff-Carbensubstituenten durch dessen Acylierung abzuschwächen, und hofften gleichzeitig, daß die Amidfunktion eine Decarbonylierung von **1** (Do = NC(=O)R) unter Bildung eines Tetracarbonyl-Chelatcarben-Komplexes begünstigt. Chelatcarben-Komplexe haben sich als Edukte für die Carbenanellierung hervorragend bewährt^[5].

Nach ersten Versuchen mit Carbonsäurechloriden, die über die erwartete *Mono-N*-acyl-Stufe **4** hinaus sofort zum *Bisacylierungsprodukt*^[6] führten, fanden wir, daß *Di-tert*-

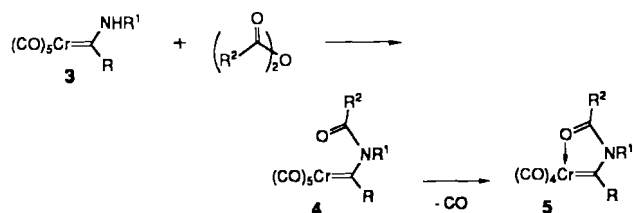
[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dr. D. Grotjahn, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. G. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium. – 36. Mitteilung: K. H. Dötz, H.-G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 692.



butyldicarbonat (*tert*-BuOCO)₂O ein selektives *Monoacylierungsagens* ist, das in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) sowohl für Amino- als auch für *N*-Alkylaminocarben-Komplexe geeignet ist (Tabelle 1). Unter den Reaktionsbedingungen entstehen über die Pentacarbonyl-(acylaminocarben)-Komplexe **4**, die während der Reaktion durch IR- und DC-Kontrolle nachgewiesen werden können, überwiegend direkt die Tetracarbonyl-Chelatverbindungen **5**. Die Decarbonylierung erfolgt bei *Alkylaminocarben*-Komplexen langsamer als bei den *Aryl*-Homologen: So erhält man in einer CO-gesättigten Reaktionslösung aus **3e** als Hauptprodukt **4f** neben nur geringen Anteilen des entsprechenden Komplexes **5f**. Werden weniger als 2 Äquivalente Di-*tert*-butyldicarbonat und 0.1 Äquivalente DMAP eingesetzt, bleibt die Reaktion unvollständig. Mit Ac₂O/NEt₃/DMAP reagieren lediglich *N*-unsubstituierte Aminocarben-Komplexe (**3a**) glatt.

Tabelle 1. Acylierung von Aminocarben-Komplexen. Bedingungen: 2.0 Äquiv. (*t*BuOCO)₂O, 0.1 Äquiv. DMAP, Et₂O, 25 °C, 8–16 h.



R	R ¹	R ²	Produkt	Ausb. [%]
3a	<i>p</i> -Tolyl	H	5a	83
3a	<i>p</i> -Tolyl	H	5b	60 [a]
3b	<i>p</i> -Tolyl	Benzyl	5c	76 [b]
3c	Phenyl	CH ₃	5d	57 [c]
3d	1-Cyclohexenyl	Benzyl	5e	76 [b]
3e	CH ₃	H	4f	80 [d]

[a] In Gegenwart von (CH₃CO)₂O (1.49 Äquiv.) und NEt₃ (1.46 Äquiv.) anstelle von (*t*BuOCO)₂O. [b] Gesamtausbeute einschließlich Aminolyse, bezogen auf die entsprechenden Methoxycarben-Komplexe. [c] Es wurden nur 1.3 Äquiv. (*t*BuOCO)₂O verwendet. [d] Unter 1 bar CO.

Die Chelat-Komplexe **5** bilden braune, an Luft kurzzeitig beständige Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse^[7] zeigt für **5a** (Abb. 1) einen ebenen fünfgliedrigen Chelatring mit einer kurzen Chrom-Carben-Bindung (1.985(4) Å)^[1] und einem relativ langen Chrom-Sauerstoff-Abstand (2.144(3) Å)^[8]. In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Signale für den Carbenkohlenstoff (δ = 311–330) gegenüber dem in Aminocarben-Komplexen (δ ≈ 280) deutlich nach tieferem Feld verschoben (zum Vergleich: Alkoxy-carben-Komplexe: δ = 330–350). Oberhalb von 0 °C beobachtet man für die vier CO-Liganden einen innerhalb der NMR-Zeitskala raschen

Austausch. Dies weist auf die Bildung eines fluktuierenden, koordinativ ungesättigten Tetracarbonylcarben-Fragments^[9] und somit auf eine leichte Öffnung des Chelatrings hin.

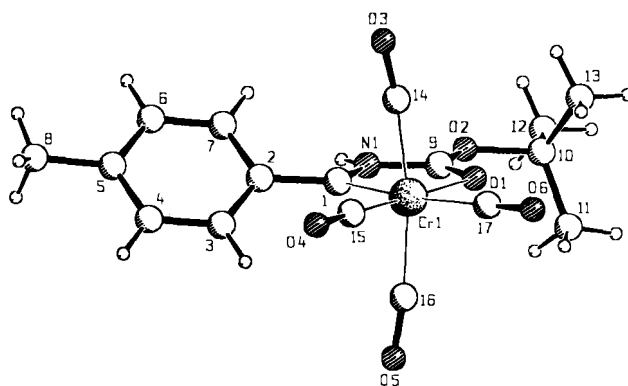
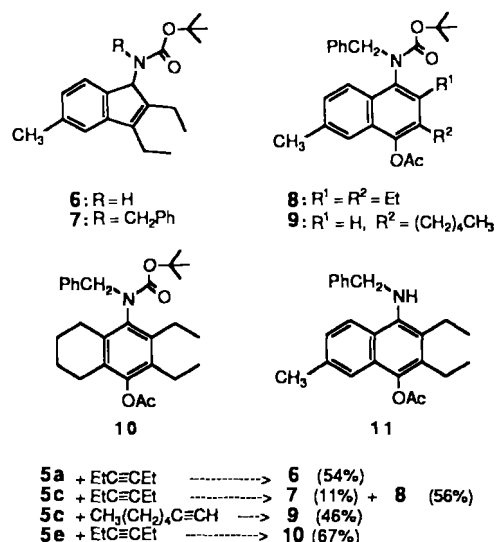


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1-C1 1.985(4), Cr1-O1 2.144(3), C1-N1 1.374(5), C9-O1 1.230(5), C9-O2 1.311(5), C9-N1 1.363(6), C1-Cr1-O1 77.8(1), N1-C9-O1 119.7(4), N1-C9-O2 114.0(4), O1-C9-O2 126.3(4), C1-N1-C9 116.7(3), C1-N1-H 120(2), C9-N1-H 123(2).

Die NMR-spektroskopischen und strukturanalytischen Charakteristika lassen die Arylcarben-Chelatkomplexe als geeignete Edukte für eine Aminocarben-Anellierung erscheinen. So reagieren **5a, c, e** mit Alkinen zu den Aminoindenen **6, 7** und/oder unter CO-Einbau zu den Aminonaphthol-Derivaten **8–10**, wobei ausgehend vom nicht-alkylierten Komplex **5a** der Fünfring **6**, beim Benzyl-Komplex **5c** jedoch der Sechsring **8, 9** überwiegt. Zunächst entstehen – wie durch IR-spektroskopische Reaktionskontrolle nachgewiesen wur-



de – die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koordinierten Anellierungsprodukte, die jedoch teils unter den Reaktionsbedingungen und vollständig mit Fe^{III} nach in-situ-Acetylierung der Aminonaphthole entmetalliert werden. Die leichte Abspaltung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments wird zumindest bei den benzylsubstituierten Anellierungsprodukten **8–10** verständlich: Hierin sind die Benzylwasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum diastereotop, was auf eine sterisch bedingte Auslenkung des Aminosubstituenten aus der Aminophenolebene hinweist, die ihrerseits eine Entmetallierung begünstigt. Terminale Alkine werden mit der von der Alkoxy-carben-Anellierung her bekannten Regioselektivität^[10] eingebaut: Bei der Bildung von Fünf- und Sechsring-Produkten wird der Carbenkohlenstoff vorzugsweise an das sterisch weniger abgeschirmte Alkin-kohlenstoffatom addiert. Durch die Aktivierung mit der leicht wieder abspaltbaren *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)-Schutzgruppe^[11] werden nun auch Aminocarben-Komplexe für selektive Anellierungsreaktionen unter milden Reaktionsbedingungen zugänglich und eröffnen – etwa durch eine intramolekulare Variante – einen neuen Weg zum Aufbau mehrgliedriger N-Heterocyclen.

Experimentelles

Beispiel einer Acylierung: Zu einer Lösung von 1.20 g (3.68 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]chrom in 4 mL Ether werden 0.412 mL (3.77 mmol) Benzylamin getropft. Gegen Ende der Zugabe siedet die Lösung und entfärbt sich nach 5 min. Nach 30 min wird die Lösung im Hochvakuum konzentriert und der zähflüssige Rückstand mit einer Lösung von 1.64 g (7.51 mmol) $(\text{tBuO})_2\text{C}_2\text{O}$ in 10 mL Ether gelöst. Nach Zugabe von 45 mg (0.37 mmol) DMAP wird 16 h bei RT gerührt. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (–20 °C, Ether/Petrolether 1/4 bis 1/2) liefert **5e** als feine braune Nadeln (1.33 g, 76 %). – IR (KBr): 2014, 1951, 1893, 1863 $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$, 1660 cm^{-1} (NC=O); ^{13}C -NMR (–40 °C, CD_3COCD_3 , 100.6 MHz): δ = 326.0 (Cr=C), 235.5, 230.6, 216.0 [1:1:2, $\text{Cr}(\text{CO})_3$], 161.0 (NC=O), 145.5, 139.2, 137.1, 129.5, 129.4, 128.2, 126.7, 123.0, 89.5 $[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]$, 53.4 (NCH_2Ph), 27.3 $[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]$, 21.0 (CH_3Aryl); EI-MS: m/z 473 (M^+ , 1.65 %).

Beispiel einer Carbenanellierung: In einem verschraubbaren Gefäß wird eine entgaste Lösung (dreimalige Sequenz von Gefrieren, Evakuieren und Auftauen, –196 °C bis RT, „Freeze-Pump-Thaw“) von 0.189 g (0.408 mmol) **5e** und 0.093 mL (0.82 mmol) 3-Hexin in 1.6 mL Toluol 4 h auf 55 °C erwärmt. Anschließend gibt man bei RT 0.114 mL (0.82 mmol) Et_3N , 0.069 mL (0.73 mmol) Ac_2O und 4.8 mg (0.020 mmol) DMAP zu. Nach 3.5 h wird mit 0.6 g (2.2 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 1.5 \text{ DMF}$ [12] oxidiert. Nach 20 min filtriert man mit Ether/Petrolether (1/1) über Kieselgel und erhält nach Radialchromatographie an Kieselgel [Ether/Petrolether (1/3)] 0.123 g (67 %) **10** als zähflüssiges Öl. Seine NMR-Daten zeigen das Vorliegen zweier Rotamere im Verhältnis 3:1 an. – Hauptrotamer: ^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ = 7.25–7.3 und 7.0–7.2 (m, 5H), 4.71 und 4.61 (jeweils d, J = 13.9 Hz, je 1 H, NCH_2Ph), 2.0–2.8 (m, 8 H, CH_2Aryl), 1.85 (s, 3 H, OAc), 1.35 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.3–1.6 (m, 4 H), 1.15 und 1.07 (jeweils t, J = 7.5 Hz, je 3 H, 2 CH_2CH_3); Nebenrotamer: Eindeutige Signale bei δ = 4.47 und 4.44 (jeweils d, J = 14.5 Hz, je 1 H, NCH_2Ph), 1.85 (s, 3 H, OAc), 1.54 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); IR (NaCl, CH_2Cl_2): 1759 (OAc), 1696 cm^{-1} (NC=O); EI-MS: m/z 451 (M^+ , 6 %).

Spektroskopische Charakterisierung eines Fünfring-Anellierungsprodukts: 6: IR (NaCl, CH_2Cl_2): 1699 cm^{-1} (NC=O); ^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ = 7.08 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.05 (s, 1 H), 7.00 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 5.6 (br.s, 1 H, NH), 3.26 (dd, J = 4.2, 5.4 Hz, 1 H, CHN), 2.52 (dq, J = 7.5, 15 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H, CH_3Aryl), 2.0–2.2 (m, 1 H), 1.85 (ddq, J = 4.2, 7.4, 14.7 Hz, 1 H), 1.64 (ddq, J = 5.4, 7.4, 14.7 Hz, 1 H), 1.42 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.01 (t, J = 7.5 Hz, 3 H), 0.54 (t, J = 7.4 Hz, 3 H); ^{13}C -NMR und Multiplizitätstest (C_6D_6 , 75.5 MHz): δ = 153 (br., NC=O), 145.2(C), 141.7(C), 140.9(C), 134.0(C), 127.3(CH), 123.8(CH), 118.3(CH), 79.5 $[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]$, 48.2 (CH, CN), 28.4 $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 22.8 (CH_2), 21.6 (CH_3Aryl), 19.9 (CH_2), 13.6 (CH_3), 8.5 (CH_3); MS: m/z 301.2059 (M^+ , 26 %, berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_3$: 301.2076).

Eingegangen am 22. Juni 1989 [Z 3407]

- [3] Neuere Beispiele aus der Anthracyclin-Reihe: K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* 121 (1988) 665; W. D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2312.
- [4] K. H. Dötz, I. Pruski, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2059; A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5915.
- [5] Übersicht: K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 57.
- [6] K. H. Dötz, D. Grotjahn, unveröffentlichte Ergebnisse; R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 357.
- [7] a) Kristallographische Daten für **5a** ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{CrNO}_3$): Monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$ (Nr. 15), a = 23.355(5), b = 11.187, c = 15.629 Å, β = 111.66(1)°, V = 3795 Å³, M_r = 303.32, ρ_{ber} = 1.342 g cm^{–3}, $F(000)$ = 1504 e, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ = 53.0 cm^{–1}. Ein Kristall der Größe 0.3 × 0.3 × 0.5 mm wurde bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer vermessen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Von den 2429 gemessenen Reflexen (ω -Scan, 2–55°) sind 2120 unabhängig; 1864 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit der automatischen Pattersonmethode in SHELXS-86 [7b], Verfeinerung mit SHELX-76 [7c], H-Atome mit festen isotropen Temperaturfaktoren, mit Ausnahme von N-H auf berechneten Lagen, alle anderen Atome anisotrop, R = 0.042, wR = 0.034 ($w = 1/\sigma^2$), 241 Parameter. Die Absorption wurde empirisch mit DIFABS [7d] korrigiert. Alle Berechnungen wurden auf einer MICRO-VAX II durchgeführt [7e–g]. b) G. M. Sheldrick, SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986; c) G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; d) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158; e) A. L. Spek, Platon 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht 1988; f) E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988. g) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320007, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Vgl. H. G. Alt, G. S. Herrmann, H. E. Engelhardt, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 329.
- [9] C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* 1 (1982) 87.
- [10] K. H. Dötz, J. Mühlemeyer, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 187.
- [11] Die Boc-Schutzgruppe wird aus **8** mit HCl/Ether unter Bildung von **11** · HCl (79 %) abgespalten.
- [12] S. Tobinaga, E. Kotani, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 309.

Aktivierung der C–Cl-Bindung: Katalytische Carbonylierung von Dichlormethan und Chlorbenzol**

Von Marc Huser, Marie-Thérèse Youinou und John A. Osborn*

Chlorkohlenwasserstoffe sind als Zwischenstufen von Interesse, kranken jedoch an ihrem relativ inerten Charakter (Bindungsenergie C–Cl \approx 80 kcal mol^{–1}); folglich beschränkt sich die katalytische Funktionalisierung von Halogenkohlenwasserstoffen fast ausschließlich auf die reaktiven, aber teuren Brom- und Iodverbindungen.

Von Dichlormethan ist bekannt, daß es durch starke Nucleophile^[1] oder oxidative Addition (thermisch^[2] und photochemisch^[3]) aktiviert wird. Unser erstes Ziel war die Monoaktivierung von CH_2Cl_2 durch einkernige Komplexe, um den Zugang zu organischen Verbindungen mit Chlormethylgruppen (z. B. ClCH_2COOR) durch einen katalytischen Prozeß zu ermöglichen. Zwei Bedingungen erschienen für die Monoaktivierung notwendig: 1) ein extrem elektro-

* Prof. Dr. J. A. Osborn, Dr. M. Huser [†], Dr. M.-T. Youinou
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse,
UA au CNRS n° 424, Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

† Derzeitige Adresse:
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

** Diese Arbeit wurde von der Firma Rhône-Poulenc (u. a. Promotionsstipendium für M.H.) gefördert.

[1] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

[2] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 644; neuere Übersichten: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5813.