

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<sup>[17]</sup>]. Zugleich sind die TMEDA-Moleküle vom *iPr*<sub>2</sub>N-Teil weg- und zum PhCHCN-Teil hingebogen. Die Winkel N1-Li1-N3 und N2-Li1-N3 mit 100.1(3) $^{\circ}$  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<sup>[18, 19]</sup>.

Mit 4 · 2 TMEDA wurde erstmals ein Addukt vom QUADAC-Typ strukturell charakterisiert<sup>[20]</sup>. 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] Dilithioacetonitril: G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1714.
- [4] NMR-Daten von Lithium-natrium-malononitril: H. H. Vogt, R. Gompper, *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 pK<sub>a</sub>-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: C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>Li<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 462.62; triklin, Raumgruppe *P*ī, a = 9.968(2), b = 11.966(3), c = 14.171(2) Å,  $\alpha$  = 77.24(2),  $\beta$  = 73.47(1),  $\gamma$  = 87.16(2) $^{\circ}$ , Z = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 0.972 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha)$  = 4.1 cm<sup>-1</sup>. 4235 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $T = -10$  °C) gemessen, von denen 3955 unabhängig waren und 2732 mit  $F_0 > \sigma(F_0)$  als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [11]), Verfeinerung (SHELX-76 [12]) zu  $R = 0.084$ ,  $R_{\text{w}} = 0.062$ , Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotropen 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)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>], in dem die Isopropylamid-Anionen ebenfalls über einen Li-N-Li-N-Vierring 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 [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi]<sub>2</sub> · 2 OEt<sub>2</sub>] 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\*\*

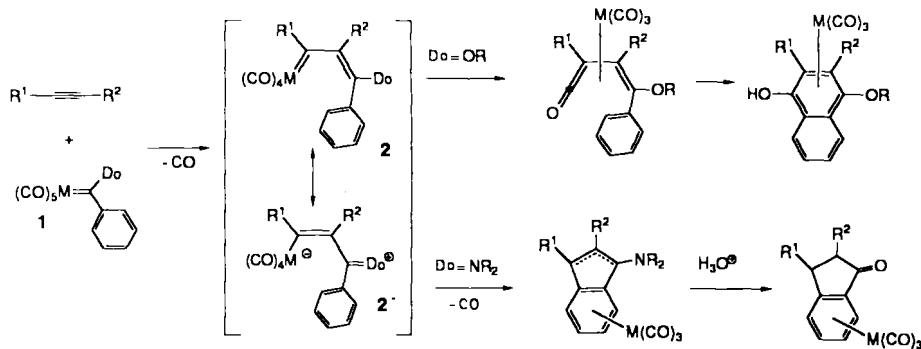
Von Karl Heinz Dötz\*, Douglas Grotjahn und Klaus Harms

Die Anellierung von Alkoxy-carben-Komplexen des Fischer-Typs<sup>[1]</sup> 1 (M = Cr, Do = OR) mit Alkinen führt zu 4-Alkoxyphenolen<sup>[2]</sup> und ist aufgrund ihrer Regioselektivität und der milden Reaktionsbedingungen auch für die Naturstoffsynthese interessant<sup>[3]</sup>. Die entsprechenden Aminocarben-Komplexe (1: Do = NR<sub>2</sub>) erfordern höhere Reaktionstemperaturen (90–125 °C) und werden dabei ausschließlich ohne Einbau eines CO-Liganden anelliert<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.

Nach ersten Versuchen mit Carbonsäurechloriden, die über die erwartete Mono-N-acyl-Stufe 4 hinaus sofort zum Bisacylierungsprodukt<sup>[6]</sup> 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)<sub>2</sub>O 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(acylaminocarbene)-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 Ac<sub>2</sub>O/NEt<sub>3</sub>/DMAP reagieren lediglich *N*-unsubstituierte Aminocarben-Komplexe (**3a**) glatt.

Tabelle 1. Acylierung von Aminocarben-Komplexen. Bedingungen: 2.0 Äquiv. (tBuOCO)<sub>2</sub>O, 0.1 Äquiv. DMAP, Et<sub>2</sub>O, 25 °C, 8–16 h.

$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(R)\text{NR}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^1$	Produkt	Ausb. [%]
<b>3a</b>	<i>p</i> -Tolyl	H	<b>5a</b>	83
<b>3a</b>	<i>p</i> -Tolyl	H	<b>5b</b>	60 [a]
<b>3b</b>	<i>p</i> -Tolyl	Benzyl	<b>5c</b>	76 [b]
<b>3c</b>	Phenyl	CH <sub>3</sub>	<b>5d</b>	57 [c]
<b>3d</b>	1-Cyclohexenyl	Benzyl	<b>5e</b>	76 [b]
<b>3e</b>	CH <sub>3</sub>	H	<b>4f</b>	80 [d]

[a] In Gegenwart von (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (1.49 Äquiv.) und NEt<sub>3</sub> (1.46 Äquiv.) anstelle von (tBuOCO)<sub>2</sub>O. [b] Gesamtausbeute einschließlich Aminolyse, bezogen auf die entsprechenden Methoxycarben-Komplexe. [c] Es wurden nur 1.3 Äquiv. (tBuOCO)<sub>2</sub>O verwendet. [d] Unter 1 bar CO.

Die Chelat-Komplexe **5** bilden braune, an Luft kurzzeitig beständige Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt für **5a** (Abb. 1) einen ebenen fünfgliedrigen Chelatring mit einer kurzen Chrom-Carben-Bindung (1.985(4) Å)<sup>[11]</sup> und einem relativ langen Chrom-Sauerstoff-Abstand (2.144(3) Å)<sup>[18]</sup>. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind die Signale für den Carben-kohlenstoff ( $\delta = 311$ –330) gegenüber dem in Aminocarben-Komplexen ( $\delta \approx 280$ ) deutlich nach tieferem Feld verschoben (zum Vergleich: Alkoxy-carben-Komplexe:  $\delta = 330$ –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<sup>[19]</sup> und somit auf eine leichte Öffnung des Chelattrings hin.

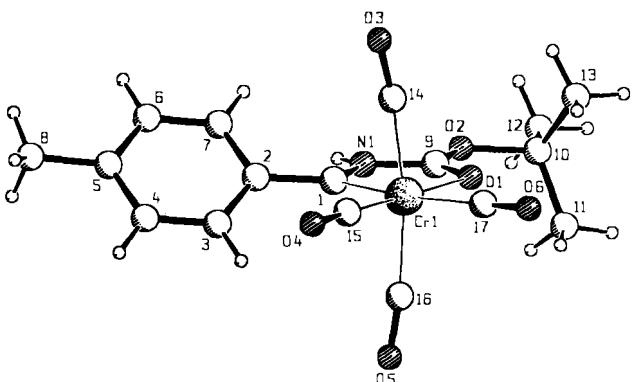
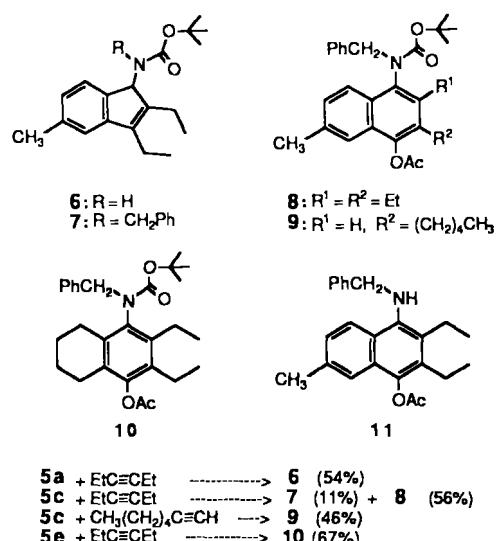


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1-C1 1.985(4), Cr1-O1 2.144(3), C1-N1 1.374(5), C9-O1 1.230(5), C9-O2 1.311(5), C9-N1 1.363(6); C1-Cr1-O1 77.8(1), N1-C9-O1 119.7(4), N1-C9-O2 114.0(4), O1-C9-O2 126.3(4), C1-N1-C9 116.7(3), C1-N1-H 120(2), C9-N1-H 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 Aminonaphthalen-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  $\text{Fe}^{III}$  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  $^1\text{H-NMR}$ -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<sup>[10]</sup> 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<sup>[11]</sup> 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) Pentacarbonylmethoxy(4-methylphenyl)carbenchrom 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) ( $t\text{BuO}_2\text{C}_2\text{O}$ ) 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 ( $-20^\circ\text{C}$ , Ether/Petrolether 1/4 bis 1/2) liefert **5c** als feine braune Nadeln (1.33 g, 76 %). – IR (KBr): 2014, 1951, 1893, 1863 [ $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ], 1660  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NC}=\text{O}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 326.0$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), 235.5, 230.6, 216.0 [1:1:2,  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ], 161.0 ( $\text{NC}=\text{O}$ ), 145.5, 139.2, 137.1, 129.5, 129.4, 128.2, 126.7, 123.0, 89.5 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 53.4 ( $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 27.3 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 21.0 ( $\text{CH}_3\text{Aryl}$ ); 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,  $-196^\circ\text{C}$  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  $55^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend gibt man bei RT 0.114 mL (0.82 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 0.069 mL (0.73 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  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:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta = 7.25$ –7.3 und 7.0–7.2 (m, 5H), 4.71 und 4.61 (jeweils d,  $J = 13.9$  Hz, je 1 H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 2.0–2.8 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{Aryl}$ , 1.85 (s, 3H, OAc), 1.35 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.3–1.6 (m, 4H), 1.15 und 1.07 (jeweils t,  $J = 7.5$  Hz, je 3 H, 2  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); Nebenrotamer: Eindeutige Signale bei  $\delta = 4.47$  und 4.44 (jeweils d,  $J = 14.5$  Hz, je 1 H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 1.85 (s, 3H, OAc), 1.54 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); IR ( $\text{NaCl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1759 (OAc), 1696  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NC}=\text{O}$ ); EI-MS:  $m/z$  451 ( $M^+$ , 6 %).

**Spektroskopische Charakterisierung eines Fünfring-Anellierungsprodukts:** **6:** IR ( $\text{NaCl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1699  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NC}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta = 7.08$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.00 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 5.6 (br.s, 1H, NH), 3.26 (dd,  $J = 4.2, 5.4$  Hz, 1H, CHN), 2.52 (dq,  $J = 7.5, 15.5$  Hz, 1H), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{Aryl}$ ), 2.0–2.2 (m, 1H), 1.85 (ddq,  $J = 4.2, 7.4, 14.7$  Hz, 1H), 1.64 (ddq,  $J = 5.4, 7.4, 14.7$  Hz, 1H), 1.42 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.01 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 0.54 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  und Multipizitätstest ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 153$  (br.,  $\text{NC}=\text{O}$ ), 145.2(C), 141.7(C), 140.9(C), 134.0(C), 127.3(CH), 123.8(CH), 118.3(CH), 79.5 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 48.2 (CH, CN), 28.4 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3\text{Aryl}$ ), 19.9 ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 8.5 ( $\text{CH}_3$ ); MS:  $m/z$  301.2059 ( $M^+$ , 26 %, berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ : 301.2076).

Eingegangen am 22. Juni 1989 [Z 3407]

[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.

- [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** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{CrNO}_4$ ): Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 23.355(5)$ ,  $b = 11.187$ ,  $c = 15.629$  Å,  $\beta = 111.66(1)^\circ$ ,  $V = 3795$  Å $^3$ ,  $M_r = 303.32$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.342$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1504$  e,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 53.0$  cm $^{-1}$ . Ein Kristall der Größe  $0.3 \times 0.3 \times 0.5$  mm wurde bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer vermessen (CuK $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Von den 2429 gemessenen Reflexen ( $\omega$ -Scan, 2–55°) sind 2120 unabhängig; 1864 mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit der automatischen Pattersonmethode in SHELXS-86 [7b], Verfeinerung mit SHELX-76<sup>[17a]</sup>, 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<sup>[17d]</sup> 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. Speck, 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. Mühlmeier, 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  $\text{C}-\text{Cl} \approx 80$  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<sup>[1]</sup> oder oxidative Addition (thermisch<sup>[2]</sup> und photochemisch<sup>[3]</sup>) aktiviert wird. Unser erstes Ziel war die Monoaktivierung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch einkernige Komplexe, um den Zugang zu organischen Verbindungen mit Chlormethylgruppen (z. B.  $\text{ClCH}_2\text{COOR}$ ) 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 1325, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

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