

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) (*t*BuO₂C)₂O 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 **5c** als feine braune Nadeln (1.33 g, 76 %). – IR (KBr): 2014, 1951, 1893, 1863 [$\text{Cr}(\text{CO})_4$], 1660 cm^{-1} ($\text{NC}=\text{O}$); ^{13}C -NMR (-40°C , CD₃COCD₃, 100.6 MHz): δ = 326.0 (Cr = 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 (OC(CH₃)₃), 53.4 (NCH₂Ph), 27.3 [OC(CH₃)₃], 21.0 (CH₃Aryl); 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) **5c** 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) Et₃N, 0.069 mL (0.73 mmol) Ac₂O und 4.8 mg (0.020 mmol) DMAP zu. Nach 3.5 h wird mit 0.6 g (2.2 mmol) FeCl₃ · 1.5 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 (C₆D₆, 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 1H, NCH₂Ph), 2.0–2.8 (m, 8H, CH₂Aryl, 1.85 (s, 3H, OAc), 1.35 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.3–1.6 (m, 4H), 1.15 und 1.07 (jeweils t, J = 7.5 Hz, je 3H, 2 CH₂CH₃); Nebenrotamer: Eindeutige Signale bei δ = 4.47 und 4.44 (jeweils d, J = 14.5 Hz, je 1H, NCH₂Ph), 1.85 (s, 3H, OAc), 1.54 (s, 9H, C(CH₃)₃); IR (NaCl, CH₂Cl₂): 1759 (OAc), 1696 cm^{-1} ($\text{NC}=\text{O}$); EI-MS: m/z 451 (M^+ , 6 %).

Spektroskopische Charakterisierung eines Fünfring-Anellierungsprodukts: **6:** IR (NaCl, CH₂Cl₂): 1699 cm^{-1} ($\text{NC}=\text{O}$); ^1H -NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 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 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H, CH₃Aryl), 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, C(CH₃)₃], 1.01 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.54 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C -NMR und Multipizitätstest (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 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 [OC(CH₃)₃], 48.2 (CH, CN), 28.4 [C(CH₃)₃], 22.8 (CH₃), 21.6 (CH₂Aryl), 19.9 (CH₂), 13.6 (CH₃), 8.5 (CH₃); MS: m/z 301.2059 (M^+ , 26 %, berechnet für C₁₉H₂₂NO₂: 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** (C₁₄H₁₁CrNO₄): Monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), a = 23.355(5), b = 11.187, c = 15.629 Å, β = 111.66(1) $^\circ$, V = 3795 Å³, M = 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 × 0.3 × 0.5 mm wurde bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer vermessen (CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Von den 2429 gemessenen Reflexen (ω -Scan, 2-5 $^\circ$) 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^[17a], 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^[17d] 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. 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 C–Cl ≈ 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 CH₂Cl₂ durch einkernige Komplexe, um den Zugang zu organischen Verbindungen mit Chlor-methylgruppen (z. B. ClCH₂COOR) 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.

nenreiches Metallzentrum und 2) sterisch hinreichend anspruchsvolle Liganden, die einen weiteren Angriff auf die $M-CH_2Cl$ -Einheit verhindern. Es wurde schließlich festgestellt, daß Pd^0 -Komplexe mit stark elektronenliefernden, aber voluminösen Phosphanen, z. B. PCy_3 und $PiPr_3$, die erforderlichen Eigenschaften haben. Der Komplex **1a**^[4] reagiert mit CH_2Cl_2 bei $25^\circ C$ schnell zu dem nach Umkristallisation farblosen Chlormethylkomplex **2a**. Sein 1H -NMR-Spektrum zeigt ein Triplet bei $\delta = 3.92$ (2H, $^3J_{HP} = 8$ Hz) für die $Pd-CH_2Cl$ -Resonanz sowie die Signale der Cyclohexylprotonen. Im analogen Brommethylkomplex **2b**, der auf ähnliche Weise aus CH_2Br_2 dargestellt wurde, tritt das 1H -NMR-Signal von $Pd-CH_2Br$ bei $\delta = 3.70$ auf. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (80 MHz, CD_2Cl_2) zeigen die erwarteten Singulets bei $\delta = 24.0$ (**2a**) und $\delta = 23.5$ (**2b**). An den IR-Spektren ist bemerkenswert, daß die Absorption von **2a** bei 650 cm^{-1} ($\nu(C-Cl)$) in **2b** durch eine Absorption bei 585 cm^{-1} ($\nu(C-Br)$) ersetzt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Verwendung von $PiPr_3$ als Ligand gemacht; Komplexe mit weniger basischen Liganden, z. B. $P(CH_2Ph)_3$, PPh_3 und PPh_2Cy , reagieren im Gegensatz dazu jedoch nicht mit CH_2Cl_2 .

[$Pd(PCy_3)_2(dba)$] **1a** dba = Dibenzylidenaceton, Cy = Cyclohexyl
 $trans$ -[$Pd(PCy_3)_2(CH_2Cl)Cl$] **2a**
 $trans$ -[$Pd(PCy_3)_2(CH_2Br)Br$] **2b**

Wenn man **2a** mit CO (30 bar) in C_6D_6 bei $25^\circ C$ umsetzt, bilden sich der Komplex **3** und Diketen **4** (1H - und ^{31}P -NMR-Spektren); die 1H -NMR-Signale bei $\delta = 4.56$ (1H), 3.92 (1H) und 2.88 (2H) sind charakteristisch für Diketen. Für diese Reaktion werden in Abbildung 1 zwei plausible Mechanismen (**A**, **B**) gezeigt, für die es Analogien in der Literatur^[5, 6] gibt. Stabile Platin(II)-Keten-Komplexe (vom Typ **5**) sind bekannt^[16].

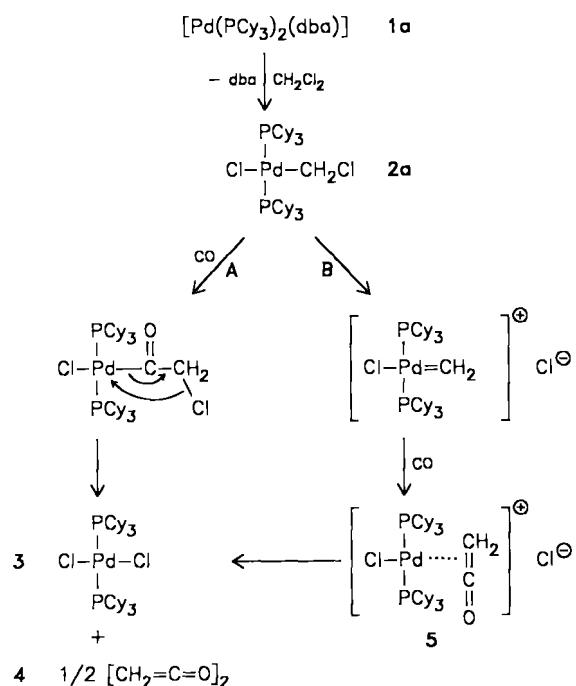


Abb. 1. Mögliche Mechanismen **A** und **B** für die Bildung von Keten durch Carbonylierung von **2a**.

Über die Chlorbenzol-Aktivierung durch Ni^[7], Pd ^[8] oder Pt-Komplexe^[8c, 9] wurde schon berichtet; eine katalytische Funktionalisierung wurde jedoch noch nicht beobachtet. Wir fanden nun, daß Lösungen der Komplexe **1** in Chlor-

benzol bei $60^\circ C$ ihre Farbe von Orange nach Gelb ändern und weiße kristalline Phenylkomplexe **6** in guten Ausbeuten isoliert werden können. Unter den gleichen Bedingungen erhält man überraschenderweise weder mit basischen, jedoch voluminöseren Phosphanliganden ($PtBu_3$, $PtBu_2Ph$) die entsprechenden Pd^0 -Komplexe, noch bilden Liganden mit geringerer Basizität und ähnlichem sterischem Anspruch (PPh_2Cy , $P(mTol)_3$) Phenylkomplexe vom Typ **6**. Des weiteren kann **6a** schnell zu **7a** carbonyliert werden ($25^\circ C$, 30 bar

[$Pd(PR_3)_2(dba)$] **1**, $PR_3 = PCy_3$ (**1a**), PCy_2Ph , $P(CH_2Ph)_3$, $PiPr_3$
 $trans$ -[$Pd(PR_3)_2(C_6H_5Cl)Cl$] **6**, $PR_3 = PCy_3$ (**6a**)
 $trans$ -[$Pd(PR_3)_2(COC_6H_5)Cl$] **7**, $PR_3 = PCy_3$ (**7a**)

CO); diese Reaktion ist bei $60^\circ C$ unter Argon reversibel. Die substituierten Chlorbenzole $p-RC_6H_4Cl$ ($R = OCH_3$, NO_2 , $COOEt$) bilden zu **7a** analoge Komplexe; die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt in der Reihenfolge $R = NO_2 > COOEt \gg H > OCH_3$. Die Röntgenstrukturanalyse des Addukts **6a**^[10] bestätigt die *trans*-Anordnung der Phenyl- und Chlorliganden (Abb. 2).

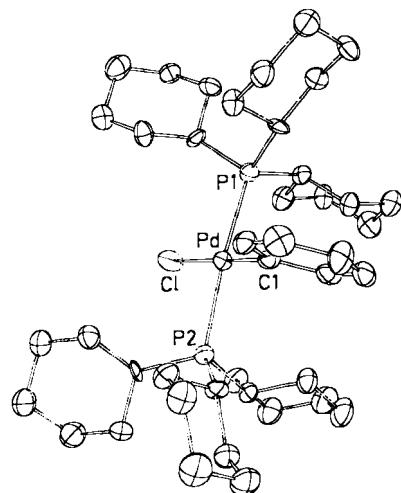
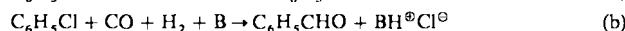


Abb. 2. Molekülstruktur von **6a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pd-P1 2.343(1), Pd-P2 2.347(1), Pd-Cl 2.403(1), Pd-C1 2.004(6); P1-Pd-P2 173.98(5), C1-Pd-Cl 177.5(2), Cl-Pd-P1 90.07(5), Cl-Pd-P2 90.05(5), C1-Pd-P1 90.4(1), C1-Pd-P2 89.8(1).

Aktivierung und Funktionalisierung dieser Chlorkohlenwasserstoffe lassen sich unter geeigneten Bedingungen katalytisch durchführen (mit **1a**/ PCy_3). So ist die Carbonylierung von CH_2Cl_2 zu Keten (oder dessen Derivaten) möglich, wenn der aus **1a** gebildete Komplex **3** zur aktiven Spezies $Pd(PCy_3)_2$ reduziert werden kann. Dies gelang unter Verwendung von H_2 und einer Base, die das entstandene HCl als BH^0Cl^0 abfängt. B muß jedoch ein schwaches Nucleophil sein (z. B. sterisch gehindert), um die Chlorid-Abspaltung aus **2a** und die Quaternisierung von CH_2Cl_2 zu minimieren, aber außerdem basischer als PCy_3 sein, um die Protonierung des Phosphans zu verhindern. Ein Überschuß an PCy_3 wird eingesetzt, damit $Pd(PCy_3)_2$ selbst unter CO-Druck die vorherrschende Pd^0 -Spezies bleibt. Die katalytische Bildung von Keten wurde mit NCy_2H als Base nachgewiesen, die das entstandene Keten abfängt. Dabei wird CH_3CONCy_2 erhalten, das unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und leicht quantitativ bestimmt werden kann. Setzt man **1a**/ PCy_3 (1/3), CH_2Cl_2 (25 Äquiv.) und NCy_2H (50 Äquiv.) in Toluol bei $180^\circ C$ unter CO/H_2 (30 bar, 1/1) um, so erhält man in 2.5 h 40% Ausbeute an CH_3CONCy_2 und CH_3NCy_2 (1/1). NEt_3Pr_2 als Base ergibt unter den gleichen Reaktionsbedin-

gungen $\text{CH}_3\text{CONiPr}_2$ und $\text{CH}_3\text{CONEt}_2$ mit einer Umsatzzahl von $5 \text{ Pd}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Mit Chlorbenzol wurden zwei katalytische Reaktionen untersucht: Alkoxy carbonylierung und Hydrocarbonylierung. Als Katalysator diente zunächst **1** oder **6** jeweils mit 3 Äquiv. PR_3 , später $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit 5 Äquiv. PR_3 . Die Gleichungen (a) und (b) zeigen Beispiele.



B = Base

Typische Reaktionsbedingungen sind im experimentellen Teil aufgeführt. Wir stellen fest:

1) Signifikante katalytische Aktivität weisen nur solche Phosphane auf, die sowohl *stark basisch* sind ($\text{pK}_a > 6.5$ ^[11]) als auch einen *gut definierten Raumbedarf* haben, d.h. der Kegelwinkel Θ ^[12] muß über ca. 160° liegen, aber kleiner als 180° sein. Demnach ergeben bei der Alkoxy carbonylierung [Gl. (a)] nur PCy_3 ($\text{pK}_a 9.7$, $\Theta = 179^\circ$) und PiPr_3 ($\text{pK}_a 8.7$, $\Theta = 160^\circ$) aktive Katalysatoren; Komplexe mit kleineren (PEt_3 , $\text{pK}_a 8.7$, $\Theta = 130^\circ$), größeren (PtBu_3 , $\text{pK}_a 10.3$, $\Theta = 182^\circ$) oder weniger basischen Phosphanen [$\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$, $\text{pK}_a 6.0$, $\Theta = 165^\circ$; PPh_3 , $\text{pK}_a 2.9$, $\Theta = 145^\circ$] sind völlig inaktiv. In Methanol wurden $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOMe}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}$ nachgewiesen, letzteres als Ergebnis des metathetischen Alkyl austausches mit der Base NEt_3 . Es wurden keine doppelten Carbonylierungsprodukte gefunden^[13]. Auch bei der Hydrocarbonylierung [Gl. (b)] waren PCy_3 und PiPr_3 am aktivsten; andere untersuchte Phosphane bildeten entweder inaktive [PPh_3 , $\text{P}(\text{mTol})_3$, PPh_2Bu , $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$] oder nur schwach aktive (PEt_3 , PnBu_3 , PtBu_3) Katalysator-Systeme. Als Produkte waren nur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (ca. 90%) und C_6H_6 (ca. 10%) zu identifizieren.

2) Durch Zusatz von *Phosphan im Überschuß* zum Katalysator-System wird der Pd-Komplex stabilisiert und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, bis eine bestimmte Phosphankonzentration erreicht ist. Weitere Zugabe von Phosphan über diesen optimalen Wert hinaus verringert die Reaktionsgeschwindigkeit. So steigt der Zusatz von 3 Äquiv. PCy_3 zum Katalysator **6a** die Geschwindigkeit der Hydrocarbonylierung um das Vierfache. Gibt man jedoch noch 5 Äquiv. PCy_3 zu, so findet man nur noch das Doppelte der ursprünglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Die optimale Phosphankonzentration hängt von den Reaktionsbedingungen ab und steigt im allgemeinen mit größer werdendem CO-Druck.

3) Sowohl die *Natur* als auch die *Konzentration* der *Base B* sind wichtig. Die Base muß einen höheren pK_a -Wert als das eingesetzte Phosphan haben, wenn das Phosphan nicht als Protonenacceptor dienen soll. Des weiteren steigt die Geschwindigkeit der Hydrocarbonylierung mit wachsender Basenkonzentration. Durch Verdoppeln der Basenkonzentration unter Standardbedingungen wird somit die Umsatzzahl von 1.9 auf 3.4 $\text{Pd}^{-1}\text{h}^{-1}$ erhöht, bei gleichbleibender Selektivität für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

Die Beobachtung, daß die Geschwindigkeit bei einer bestimmten Phosphankonzentration ein Maximum hat, kann dem Auftreten von zwei entgegengesetzten Effekten zugeschrieben werden. Erstens steigt eine Erhöhung der Phosphankonzentration die Konzentration der C-Cl-aktivierenden Spezies $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$; zugleich wird die Konzentration der inaktiven carbonylhaltigen Spezies verringert. Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist also zu erwarten, kann aber nur stattfinden, wenn das Phosphan hinreichend volumös ist, um die Bildung der weniger reaktiven Spezies $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ ($n = 3, 4$) zu verhindern. Zweitens ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Reaktionen vom Typ (a) und (b) die basenunterstützte Alkoholysse^[13] bzw. die Hy-

drogenolyse von **7**, die von Phosphan inhibiert wird; ein Zusatz an Phosphan verringert somit die Geschwindigkeit.

Abschließend ist zu bemerken, daß zwar die katalytischen Reaktionen von Brom- und Iodarenen gut bekannt sind^[13], die analogen Chlorderivate sich aber einer Funktionalisierung widersetzt haben (außer bei Koordination an eine Tricarbonylchrom-Einheit)^[14]. Die hier vorgestellten molekularen Pd-Komplexe zeigen ein gut definiertes Reaktivitätspektrum, das durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Phosphanliganden gesteuert wird. Anders als von uns vorausgesetzt ist die C-Cl-Aktivierung von CH_2Cl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ im katalytischen Prozeß nicht geschwindigkeitsbestimmend, und unerwarteterweise verläuft sie vergleichsweise leicht.

Experimentelles

Synthese von **2a**: 186 mg (0.2 mmol) **1a** wurden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Nach 15 min war die rote Lösung gelb geworden. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der erhaltene Feststoff zweimal mit 10 mL Et_2O gewaschen und aus Aceton/Ether (1/1) zu farblosen Mikrokristallen umkristallisiert. Ausbeute 95 mg (65%). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.92$ (t, $^3\text{J}_{\text{H},\text{p}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{Pd-CH}_2\text{Cl}$), 1.20–2.66 (m, 66H, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$); $^{31}\text{P}^{\{1\text{H}\}}\text{-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.0$ (s); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 650 (C-Cl); MS: m/z 715 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 701 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$).

Synthese von **6a**: 1.3 g (1.44 mmol) **1a** wurden in 100 mL $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ gelöst. Die Lösung wurde 2 h auf 60°C erhitzt und filtriert, um Spuren von metallischem Pd zu entfernen. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene farblose Feststoff mit 50 mL Et_2O gewaschen, um freies Dibenzylidenaceton zu extrahieren. Ausbeute 850 mg (76%). Aus Toluol konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.74$ (d, 2H, H-*ortho*), 7.13 (t, 2H, H-*meta*), 7.00 (t, 1H, H-*para*), 1.2–2.35 (m, 66H, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$); $^{31}\text{P}^{\{1\text{H}\}}\text{-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.9$ (s). Es wurde eine befriedigende Elementaranalyse erhalten (C, H, P, Cl). Ähnliche Verfahren wurden für andere Phosphan-Komplexe **6**, auch mit substituierten Chlorbenzolen, angewendet.

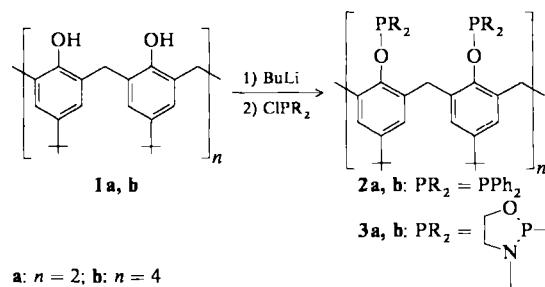
Carbonylierung von **2a**: Eine Lösung von 400 mg **2a** in 10 mL C_6D_6 wurde bei Raumtemperatur unter CO (30 bar) gerührt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben durch ^1H - und $^{31}\text{P}^{\{1\text{H}\}}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Die Reaktion war nach 48 h vollständig und ergab quantitativ den Komplex **3** und Diketen **4**.

Typisches katalytisches Experiment: 125-mL-Autoklav (Hastelloy HB2), 1 mmol Pd-Komplex, insgesamt 5 mmol PCy_3 , 15 bar CO, 50 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 55 mmol NEt_3 , in Toluol (Gesamtvolumen 30 mL), 180°C . Bei Reaktion (a) werden 50 mmol CH_3OH zugesetzt, bei Reaktion (b) wird H_2 (15 bar) verwendet. Die ursprünglich eingesetzten Pd-Katalysatoren waren **1a** oder **6a** mit zusätzlich 3 Äquiv. PCy_3 ; es stellte sich jedoch heraus, daß *in situ* aus $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und 5 Äquiv. Phosphan erzeugte Komplexe sich ähnlich verhalten. Produkte von (a) waren $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOR}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 mit einer Umsatzzahl von ca. $1.2 \text{ Pd}^{-1}\text{h}^{-1}$. Produkte von (b) waren $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ und C_6H_6 (ca. 9/1) mit einer Umsatzzahl von $1.9 \text{ Pd}^{-1}\text{h}^{-1}$. Ohne Überschuß an PCy_3 betrug die Umsatzzahl 0.5 $\text{Pd}^{-1}\text{h}^{-1}$, beim Einsatz von 110 mmol NEt_3 3.4 $\text{Pd}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Eingegangen am 8. Mai,
veränderte Fassung am 19. Juli 1989 [Z 3326/3327]

- [1] a) Y. C. Lin, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1679; b) M. J. Krause, R. G. Bergman, *ibid.* **107** (1985) 2972.
- [2] a) A. L. Balch, C. T. Hunt, C. L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3764; b) P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **94** (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1; c) H. H. Murray, J. P. Fackler, A. M. Mazani, *Organometallics* **3** (1984) 1310; d) B. Kellenberger, S. J. Young, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6105; e) T. Yoshida, T. Ueda, T. Adachi, K. Yamamoto, T. Higuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1137; f) T. B. Marder, W. C. Fultz, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, D. Milstein, *ibid.* **1987**, 1543.
- [3] a) W. L. Olson, D. A. Nagaki, L. F. Dahl, *Organometallics* **5** (1986) 630; b) J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3232; c) J. V. Caspar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3029; d) O. J. Scherer, H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.* **208** (1981) 153; e) L. Chassot, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1855.
- [4] M. Huser, J. A. Osborn, unveröffentlicht.
- [5] Weg A siehe zum Beispiel S. I. Hommeltoft, M. C. Baird, *Organometallics* **5** (1986) 190.

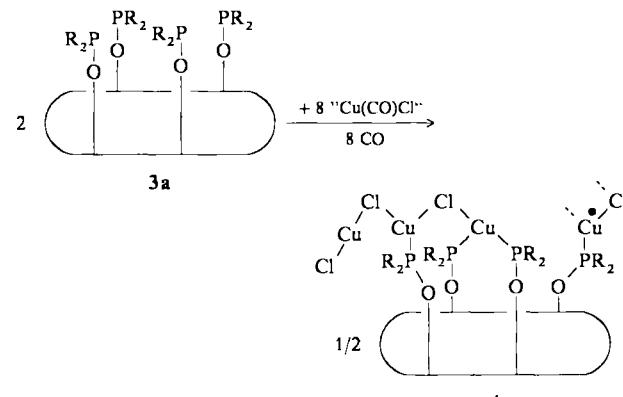
- [6] Weg B siehe zum Beispiel a) A. Miyashita, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1255; b) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 850; c) *Organometallics* 4 (1985) 1463; d) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 206; e) T. W. Bodnar, E. J. Crawford, A. R. Cutler, *Organometallics* 5 (1986) 947; f) C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 304.
- [7] a) M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 279; b) M. Hidai, Y. Uchida, I. Ogata, *Organotransition Met. Chem. Proc. Jpn-Am. Semin. 1st* (1974) 265; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 42729; c) S. Otsuka, K. Tani, I. Kato, O. Teranaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 2216; d) M. Uchino, K. Asagi, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) 93; M. Uchino, A. Yamamoto, S. Ikeda, *ibid.* 24 (1970) C 63; e) M. Foa, L. Cassar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2572; f) P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4115; g) M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J. F. Fauvarque, J. Perichon, *J. Chem. Res. Synop.* 1980, 24, 147; h) T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6319; i) D. R. Fahey, J. E. Mahan, *ibid.* 99 (1977) 2501; j) A. Morvillo, A. Turco, *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 103.
- [8] a) D. R. Coulson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1530; b) P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 287; c) R. D. Rieke, A. V. Kavalinras, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3069; d) J. V. Caspar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6718.
- [9] a) D. H. Gerlach, A. R. Kane, G. W. Parschall, J. P. Jesson, E. L. Muettteries, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3543; b) R. S. Paonessa, A. L. Prigano, W. C. Troglar, *Organometallics* 4 (1985) 647; c) J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. A. Gordon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1006.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **6a**: $C_{49}H_{70}P_2ClPd$; P_2/c ; $a = 17.686(6)$, $b = 9.656(4)$, $c = 27.845(9)$ Å, $\beta = 101.04(2)^\circ$, $V = 4667.3$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.241$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 4.7$ cm $^{-1}$. Philips-PW-1100/16-Diffraktometer; 173 K; 5312 gemessene Reflexe, gemittelt zu 5195, davon beobachtet 3827 ($I \geq 3\sigma(I)$; $R = 0.054$, $R_w = 0.075$).
- [11] W. A. Henderson, Jr., C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5791.
- [12] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2956.
- [13] Siehe F. Ozawa, N. Kawasaki, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics* 6 (1987) 1640, zit. Lit.
- [14] R. Mutin, C. Lucas, J. Thivolle-Cazat, V. Dufaud, F. Dany, J. M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 896.



Schema 1.

sungsmittelmolekülen; daher sind die Kristalle für Röntgenstrukturanalysen oft ungeeignet. Ein weiteres Problem der Calixaren-Chemie sind die vielen möglichen Konformationen; jedoch lässt sich durch Anbringen sperriger Gruppen an den Sauerstoffatomen eine Konformation „einfrieren“^[11]. Wir konnten nun die Konusform von **2a** und **4**, einem Metallderivat von **3a**, durch NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigen.

Als Quelle für Kupfer(I), ein Metall-Ion mit einer hohen Affinität zu phosphorhaltigen Liganden, verwendeten wir $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ ^[5]. Die Reaktion von **3a** mit $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ ergab eine polometallische Spezies **4** mit einem Kupfer-Ion pro Phosphoratom. In Schema 2 ist nur die Hälfte des symmetrischen Dimers **4** wiedergegeben.



Schema 2. Der Punkt kennzeichnet das Symmetriezentrum.

Aggregation von Metall-Ionen durch funktionalisierte Calixarene; Synthese und Struktur eines achtkernigen Kupfer(I)-chlorid-Komplexes**

Von Carlo Floriani,* Denis Jacoby, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Calixarene^[1] zeichnen sich durch einige Besonderheiten aus, z. B. einen hydrophoben und einen hydrophilen Bereich, einen Rezeptorhohlraum und die Möglichkeit zur Funktionalisierung der Donoratome; somit sind Calixarene sehr attraktive Moleküle für die Bindung von Metall-Ionen^[2] in Form von Aggregaten. Bei der Fixierung und Aktivierung bestimmter Substrate könnten in solchen Metall-Derivaten der Hohlraum und die Metall-Ionen synergetisch wirken. Dementsprechend setzten wir *p-tert*-Butyl-calix[4]aren **1a**^[3] und *p-tert*-Butyl-calix[8]aren **1b** mit Chlordiphenylphosphoran oder 3-*tert*-Butyl-2-chlor-1,3,2-oxazaphospholidin zu den mehrzähligen Phosphorliganden^[4] **2a, b** bzw. **3a, b** um (Schema 1).

Die Verbindungen **2a, b** und **3a, b** können in sehr guten Ausbeuten in reiner kristalliner Form isoliert werden (vgl. Experimentelles). Wegen ihres hohen Lösungsmittelgehalts zersetzen sich die Kristalle sehr leicht durch Verlust von Lö-

Dieses Resultat wird durch die analytischen Daten (vgl. Experimentelles) bestätigt und durch das Beispiel der Struktur von **4**^[6] in Abbildung 1 illustriert. Der Komplex **4** ist ein zentrosymmetrisches Molekül, in dem die acht Phosphoratome von zwei *p-tert*-Butyl-calix[4]aren-Einheiten zwei bindende Oberflächen für je drei Kupferatome bilden. Die Art der Aggregation einer solchen polometallischen Spezies hängt ab von 1) den Koordinationserfordernissen des Metalls; 2) der Nähe der Phosphoratome im Calixaren; 3) der Bindungsweise des Chloroliganden. Die vier Kupferatome bilden in jeder Molekülhälfte eine unregelmäßige Metallkette, deren Anordnung von den oben genannten Faktoren bestimmt wird. Da die Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis und in Abwesenheit anderer guter Liganden für Kupfer(I) durchgeführt wurde, behalten die Metallzentren niedrige Koordinationszahlen. Die wesentlichen Struktureigenschaften des Komplexes **4** können folgendermaßen zusammengefasst werden: 1) Die Konformation einer Molekülhälfte entspricht der Konuskonformation von Calix[4]arenen, in der die Sauerstoffatome beinahe in einer Ebene auf einer Seite des Moleküls angeordnet sind. Sie bilden eine unregelmäßige Ellipse mit den Hauptachsen $O_1 \cdots O_3$ [3.536(13) Å]

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. D. Jacoby
Section de Chimie, Université de Lausanne
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Prof. Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (S.N.F. 2000-005536) gefördert.