

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 ($-\text{20}^\circ\text{C}$, 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 ($-\text{40}^\circ\text{C}$, 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, $-\text{196}^\circ\text{C}$ 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°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 C2/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, 2θ -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)

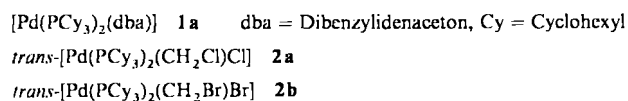
[†] Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

[**] 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.

nenreiches Metallzentrum und 2) sterisch hinreichend anspruchsvolle Liganden, die einen weiteren Angriff auf die M-CH₂Cl-Einheit verhindern. Es wurde schließlich festgestellt, daß Pd⁰-Komplexe mit stark elektronenliefernden, aber voluminösen Phosphanen, z. B. PCy₃ und P*t*Pr₃, die erforderlichen Eigenschaften haben. Der Komplex **1a**^[4] reagiert mit CH₂Cl₂ bei 25 °C schnell zu dem nach Umkristallisation farblosen Chlormethylkomplex **2a**. Sein ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei δ = 3.92 (2H, ³J_{HP} = 8 Hz) für die Pd-CH₂Cl-Resonanz sowie die Signale der Cyclohexylprotonen. Im analogen Brommethylkomplex **2b**, der auf ähnliche Weise aus CH₂Br₂ dargestellt wurde, tritt das ¹H-NMR-Signal von Pd-CH₂Br bei δ = 3.70 auf. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (80 MHz, CD₂Cl₂) zeigen die erwarteten Singulets bei δ = 24.0 (**2a**) und δ = 23.5 (**2b**). An den IR-Spektren ist bemerkenswert, daß die Absorption von **2a** bei 650 cm⁻¹ (ν(C-Cl)) in **2b** durch eine Absorption bei 585 cm⁻¹ (ν(C-Br)) ersetzt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Verwendung von P*t*Pr₃ als Ligand gemacht; Komplexe mit weniger basischen Liganden, z. B. P(CH₂Ph)₃, PPh₃ und PPh₂Cy, reagieren im Gegensatz dazu jedoch nicht mit CH₂Cl₂.



Wenn man **2a** mit CO (30 bar) in C₆D₆ bei 25 °C umsetzt, bilden sich der Komplex **3** und Diketen **4** (¹H- und ³¹P-NMR-Spektren); die ¹H-NMR-Signale bei δ = 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^[6c].

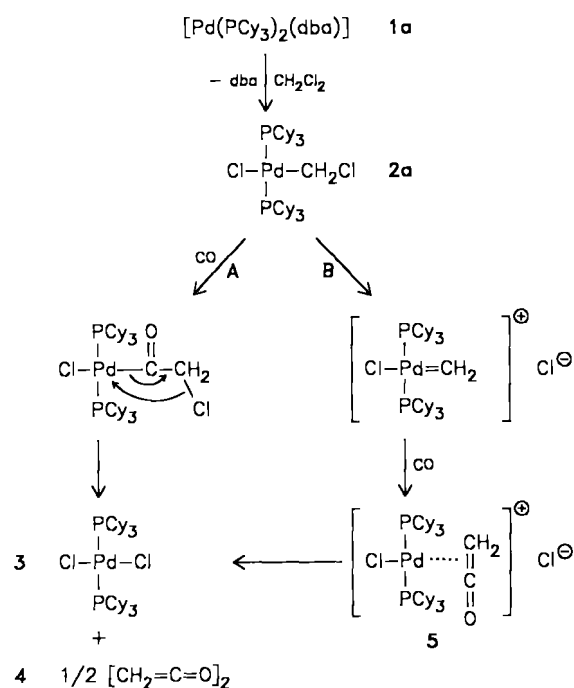
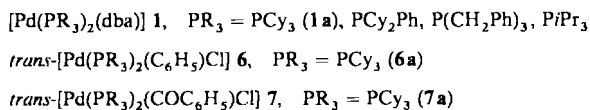


Abb. 1. Mögliche Mechanismen **A** und **B** für die Bildung von Keten durch Carbonylierung von **2a**.

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 °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 (P*t*Bu₃, P*t*Bu₂Ph) die entsprechenden Pd⁰-Komplexe, noch bilden Liganden mit geringerer Basizität und ähnlichem sterischem Anspruch (PPh₂Cy, P(*m*Tol)₃) Phenylkomplexe vom Typ **6**. Des weiteren kann **6a** schnell zu **7a** carbonyliert werden (25 °C, 30 bar



CO); diese Reaktion ist bei 60 °C unter Argon reversibel. Die substituierten Chlorbenzole *p*-RC₆H₄Cl (R = OCH₃, NO₂, COOEt) bilden zu **7a** analoge Komplexe; die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt in der Reihenfolge R = NO₂ > COOEt > H > OCH₃. Die Röntgenstrukturanalyse des Addukts **6a**^[10] bestätigt die *trans*-Anordnung der Phenyl- und Chloriganden (Abb. 2).

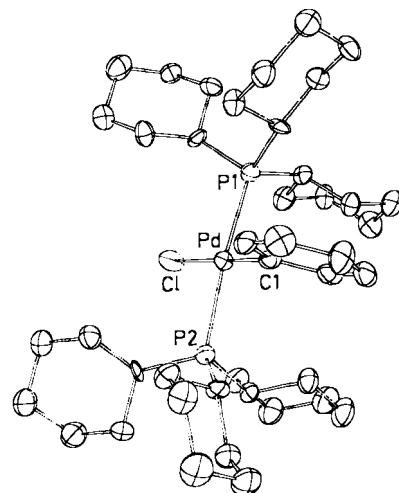
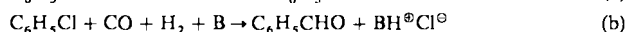


Abb. 2. Molekülstruktur von **6a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-P1 2.343(1), Pd-P2 2.347(1), Pd-Cl 2.403(1), Pd-Cl 2.004(6); P1-Pd-P2 173.98(5), Cl-Pd-Cl 177.5(2), Cl-Pd-P1 90.07(5), Cl-Pd-P2 90.05(5), C1-Pd-P1 90.4(1), C1-Pd-P2 89.8(1).

Aktivierung und Funktionalisierung dieser Chlorkohlenwasserstoffe lassen sich unter geeigneten Bedingungen katalytisch durchführen (mit **1a**/PCy₃). So ist die Carbonylierung von CH₂Cl₂ zu Keten (oder dessen Derivaten) möglich, wenn der aus **1a** gebildete Komplex **3** zur aktiven Spezies Pd(PCy₃)₂ reduziert werden kann. Dies gelang unter Verwendung von H₂ und einer Base, die das entstandene HCl als BH⁺Cl⁻ abfängt. B muß jedoch ein schwaches Nucleophil sein (z. B. sterisch gehindert), um die Chlorid-Abspaltung aus **2a** und die Quaternisierung von CH₂Cl₂ zu minimieren, aber außerdem basischer als PCy₃ sein, um die Protonierung des Phosphans zu verhindern. Ein Überschuß an PCy₃ wird eingesetzt, damit Pd(PCy₃)₂ selbst unter CO-Druck die vorherrschende Pd⁰-Spezies bleibt. Die katalytische Bildung von Keten wurde mit NCy₂H als Base nachgewiesen, die das entstandene Keten abfängt. Dabei wird CH₃CONCy₂ erhalten, das unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und leicht quantitativ bestimmt werden kann. Setzt man **1a**/PCy₃ (1/3), CH₂Cl₂ (25 Äquiv.) und NCy₂H (50 Äquiv.) in Toluol bei 180 °C unter CO/H₂ (30 bar, 1/1) um, so erhält man in 2.5 h 40% Ausbeute an CH₃CONCy₂ und CH₃NCy₂ (1/1). NEt*t*Pr₂ als Base ergibt unter den gleichen Reaktionsbedin-

gungen $\text{CH}_3\text{CONiPr}_2$ und $\text{CH}_3\text{CONeEtPr}$ 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 stellten fest:

1) Signifikante katalytische Aktivität weisen nur solche Phosphane auf, die sowohl *stark basisch* sind ($\text{p}K_a > 6.5$ ^[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 ($\text{p}K_a$ 9.7, $\theta = 179^\circ$) und PiPr_3 ($\text{p}K_a$ 8.7, $\theta = 160^\circ$) aktive Katalysatoren; Komplexe mit kleineren (PEt_3 , $\text{p}K_a$ 8.7, $\theta = 130^\circ$), größeren ($\text{P}(\text{tBu})_3$, $\text{p}K_a$ 10.3, $\theta = 182^\circ$) oder weniger basischen Phosphanen [$\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$, $\text{p}K_a$ 6.0, $\theta = 165^\circ$; PPh_3 , $\text{p}K_a$ 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 , $\text{P}(\text{tMol})_3$, PPh_2Bu , $\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$] oder nur schwach aktive (PEt_3 , PnBu_3 , PiBu_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 steigert 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 $\text{p}K_a$ -Wert als das eingesetzte Phosphan haben, wenn das Phosphan nicht als Protonenakceptor 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 steigert 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 voluminös 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 Alkoholyse^[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 widersetzen haben (außer bei Koordination an eine Tricarbonylchrom-Einheit)^[14]. Die hier vorgestellten molekularen Pd-Komplexe zeigen ein gut definiertes Reaktivitätsspektrum, 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, $^3J_{\text{H-P}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{Pd-CH}_2\text{Cl}$), 1.20–2.66 (m, 66H, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.0$ (s); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 650 (C-Cl); MS: m/z 715 ($M^+ - \text{Cl}$), 701 ($M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$).

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 Dibenzylidenacetone 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, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{P}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -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 (Gesamtvol. 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) 3236; 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.

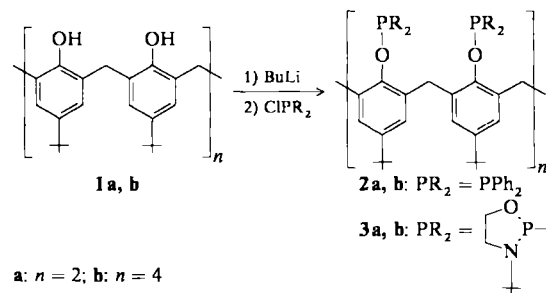
- [6] Weg **B** siehe zum Beispiel a) A. Miyashita, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1255; b) A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 850; c) *Organometallics* 4 (1985) 1463; d) B. Cetinkaya, P. Dineuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 206; 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. Ogato, *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. Kavaliunas, *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. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3543; b) R. S. Paonessa, A. L. Prigano, W. C. Troglor, *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**: $C_{40}H_{76}P_2ClPd$; $P2_1/c$; $a = 17.686(6)$, $b = 9.656(4)$, $c = 27.845(9)$ Å, $\beta = 101.04(2)^\circ$, $V = 4667.3$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.241$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 4.7$ 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.

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 Chlordiphenylphosphan oder 3-tert-Butyl-2-chlor-1,3,2-oxazaphospholidin zu den mehrzähligen Phosphorliganden^[4] **2a, b** bzw. **3a, b** um (Schema 1).

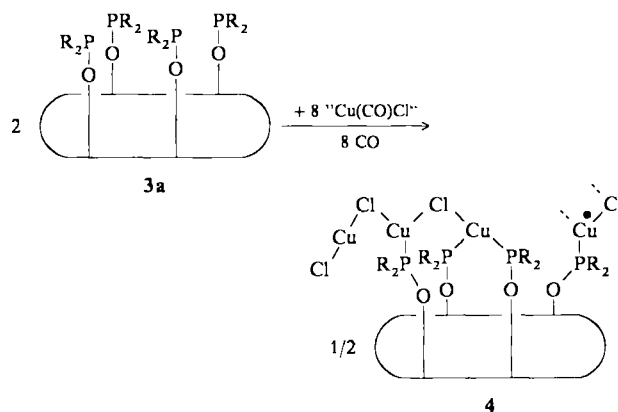
Die Verbindungen **2a, b** und **3a, b** können in sehr guten Ausbeuten in reiner kristalliner Form isoliert werden (vgl. Experimentelles). Wegen ihres hohen Lösungsmittelgehalts zersetzen sich die Kristalle sehr leicht durch Verlust von Lö-



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“^[1]. 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 polymetallische 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.

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 polymetallischen 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 O1...O3 [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 Diffattometrica 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.