

- [7] D. F. Gaines, K. M. Coleson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2185–2188.
 - [8] G. Popp, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6553–6554.
 - [9] G. Popp, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 391–393.
 - [10] R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4962–4963.
 - [11] R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2191–2192.
 - [12] N. S. Hosmane, D. Zhu, J. E. McDonald, H. Zhang, J. A. Maguire, T. G. Gray, S. C. Helfert, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12362–12363.
 - [13] N. S. Hosmane, D. Zhu, J. E. McDonald, H. Zhang, J. A. Maguire, T. G. Gray, S. C. Helfert, *Organometallics* **1998**, *17*, 1426–1437.
 - [14] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, *20*, 893–899.
 - [15] M. Bremer, H. Nöth, M. Thomann, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 455–460.
 - [16] a) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17; b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023–1036; c) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41–77; d) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; e) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329–367.
 - [17] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-154161“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein homoleptischer Carben-Lithium-Komplex**

Robert Fränkel, Christine Birg, Ulrich Kernbach,
Tassilo Habereder, Heinrich Nöth und
Wolf P. Fehlhammer*

Die Koordinationschemie N-heterocyclischer Carbene hat seit der Isolierung stabiler freier Spezies durch Arduengo einen weiteren großen Aufschwung genommen.^[1] Mittlerweile sind Carbenkomplexe fast aller Metalle des Periodensystems synthetisiert und eingehend untersucht worden.^[2, 3] Als stark nucleophile Zweielektronendonoren gehen N,N-N-Carbene auch mit Metallen stabile Verbindungen ein, die im Allgemeinen keine π -Rückbindungstendenzen aufweisen. So konnten Arduengo et al. vor wenigen Jahren sogar eine Reihe von Carbenkomplexen von Elementen der 2. Hauptgruppe synthetisieren.^[4] Überraschenderweise sind bisher aber nur

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. U. Kernbach
Deutsches Museum
Museumsinsel 1, 80306 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2179-425
E-mail: wpf@deutsches-museum.de

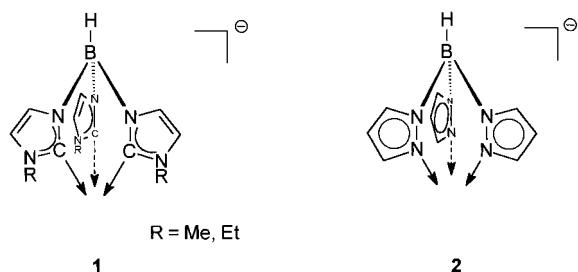
Dipl.-Chem. R. Fränkel, Dr. C. Birg, Dr. T. Habereder,^[+]
Prof. Dr. H. Nöth^[+]
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Homoleptische Carbenkomplexe, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Studienstiftung des Deutschen Volkes unterstützt. – 9. Mitteilung: Lit. [14].

sehr wenige Beispiele von Carbenkomplexen mit Metallen der 1. Hauptgruppe^[5-8] beschrieben worden. Dies verwundert umso mehr, als zur Bildung der „freien“ Carbene aus entsprechenden Formamidinium- und Imidazoliumsalzen selbst in der von Herrmann et al. eingeführten Ammoniakmethode^[9] alkalimetallhaltige Basen wie KOtBu, NaH oder Lithiumdiisopropylamid in stöchiometrischen Mengen als Deprotonierungsreagentien Verwendung finden. Die Kenntnis der Wechselwirkung von Carbenen mit Alkalimetallen ist daher eine Voraussetzung für das Verständnis der Reaktivität und der Eigenschaften dieser Verbindungen in Lösung.

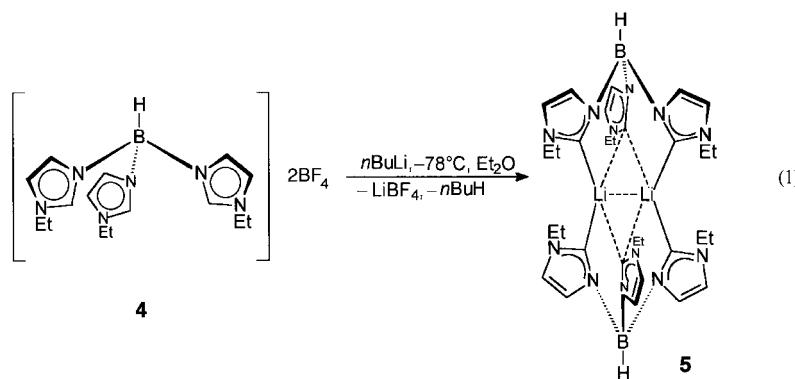
1995 konnten wir erstmals einen Fe^{III}-Komplex des monoanionischen, dreizähnigen Hydrotris(3-methylimidazolin-2-yliden)borat-Carbenliganden (**TRIS^{Me}**) **1** synthetisieren,^[10] dessen Topologie zu der des bekannten Tris(pyrazolyl)borats (**Tp**) **2**^[11] von Trofimenko analog ist.



Weitere Fe^{III}-, Co^{III}-[12] (**3**) und Re^{VII}-Komplexe^[13] mit diesem Liganden sowie dem entsprechenden Ethylderivat Hydrotris(3-ethylimidazolin-2-yliden)borat (TRIS^{Et}) wurden kürzlich beschrieben. Zu ihrer Synthese wurde das „freie“ monoanionische Carben (TRIS^R) aus den entsprechenden Hydrotris(3-alkylimidazolium)borat-tetrafluoroboraten durch Deprotonierung mit *n*BuLi in situ gebildet und direkt mit entsprechenden Metallvorstufen umgesetzt. Dabei sind wir stets von der Bildung eines intermediären salzartigen Lithiumcarbens ausgegangen. In der letzten Zeit konzentrierten sich unsere Bemühungen darauf, diese Zwischenstufe in Substanz zu isolieren, nicht zuletzt, um den präparativen Anwendungsbereich der TRIS^R-Liganden auszuweiten, haben doch *n*BuLi-Rückstände in der Reaktionsmischung nach Bildung der Carbenspezies häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen geführt. Bei Deprotonierungsversuchen mit weniger aggressiven Amid- ($\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) oder Oxo-Basen ($\text{KO}t\text{Bu}$) kam es ebenso wie bei der Herstellung der von uns kürzlich beschriebenen zweizähnigen Bis(3-alkylimidazolin-2-yliden)dihydroborat-Liganden^[14] zu Substitutionsreaktionen am Bor. Mit NaH und katalytischen Mengen an KO*t*Bu im Zweiphasensystem trat hingegen keine Reaktion ein. Führt man die Deprotonierung mit *n*BuLi an einer Suspension von **4** in Diethylether bei -78°C durch, so

fällt LiTRIS^{Et} **5** in hoher Ausbeute zusammen mit LiBF₄ aus [Gl. (1)] und kann somit leicht von überschüssiger Base getrennt in einem polaren Solvens weiter umgesetzt werden.

Die isolierte, fast farblose Substanz ist extrem empfindlich gegenüber Spuren von Wasser und zersetzt sich bei Raumtemperatur selbst unter Inertgas langsam unter Gelbfärbung.



Bei -30°C lässt sich die Substanz hingegen über Monate hinweg unzersetzt aufbewahren und büßt nichts von ihrer Reaktivität ein.

Aus einer gesättigten Lösung in Diethylether konnten durch Abkühlen auf -30°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der entstandenen Hexacarben-Dilithium-Verbindung **5** erhalten werden.^[15] In der Molekülstruktur von **5** überrascht vor allem die ungewöhnliche, solvatfreie Komplexierung der beiden Lithiumatome durch je vier carbenoide Kohlenstoffatome (Abbildung 1).^[16, 17] Dies wird

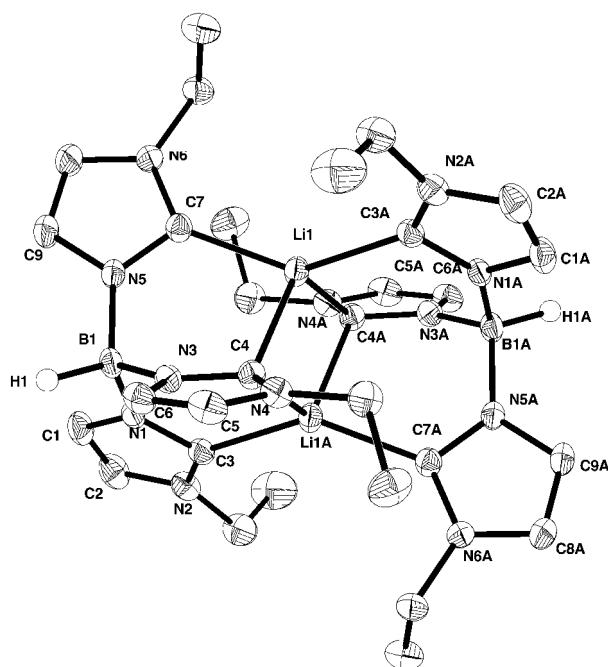
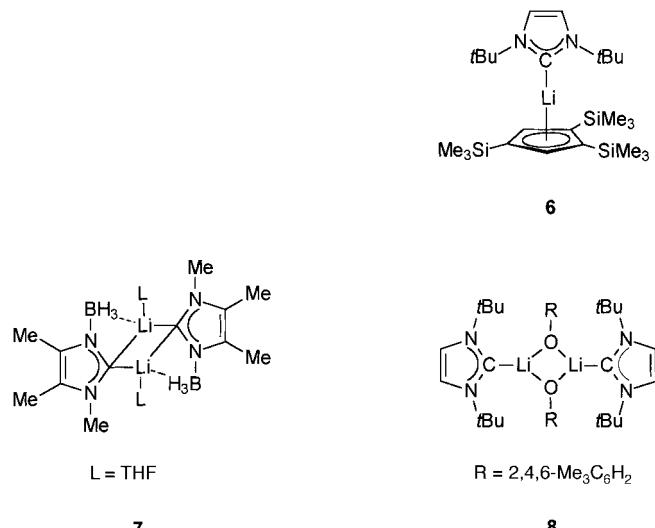


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall (alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: N-C(Carbene) 1.361(3)–1.370(3), (C=C)-N 1.373(3)–1.388(3), C=C 1.331(4)–1.336(4), N-B 1.545(3)–1.553(4); N-C(Carbene)-N 103.7(2)–103.8(2), C7-Li1-C3A 140.3(2), C7-Li1-C4 92.7(2), C4A-Li1-C4 111.8(2), Li1-C4-Li1A 68.2(2), N-B-N 110.4(2)–111.6(2).

dadurch erreicht, dass je zwei Carbenkohlenstoffatome (C3 (C3A), C7 (C7A)) der beiden Hydrotris(3-ethylimidazolin-2-yliden)borat-Anionen terminal die Lithiumzentren binden, während die verbleibenden dritten Carben-C-Atome (C4, C4A) als Brücken fungieren. Der Li1-C4-Li1A-Winkel im zentralen Li_2C_2 -Vierring misst $68.2(2)^{\circ}$ und gleicht damit dem entsprechenden Winkel ($67.4(1)^{\circ}$) im dimeren, phenylverbrückten $[\text{Li}(\text{Ph})\text{tmida}]_2$.^[18, 19] Die LiC₄-Koordination ist stark verzerrt und bildet einen „einseitig abgeflachten“ Tetraeder: Während der C4A-Li1-C4-Winkel mit $111.8(2)^{\circ}$ dem idealen Tetraederwinkel nahe kommt, ist der Winkel C7-Li1-C4 ($92.7(2)^{\circ}$) gestaucht und der Winkel C3A-Li1-C7 ($140.3(2)^{\circ}$) stark aufgeweitet. Die Ebenen der verbrückenden Ringe stehen auf der von Li1, C4 (C4A) und Li1A aufgespannten Ebene mit 93.8° nahezu senkrecht. Die Li-C-Abstände zu den terminalen Carbenatomen betragen $2.138(4)$ und $2.147(4)$ \AA und ähneln damit denen in 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-[1,3-di(*tert*-butyl)imidazolin-2-yliden]lithium **6** ($2.155(4)$ \AA).^[6] Terminale Li-C-Abstände in Aryl-Lithium-Verbindungen bewegen sich in der gleichen Größenordnung.^[20, 21] Dagegen sind die beiden unterschiedlich langen Li-C-Abstände zu den verbrückenden Kohlenstoffatomen C4 (C4A) deutlich größer ($2.201(4)$ bzw. $2.311(4)$ \AA). Im carbenverbrückten dimeren [3-Boran-(1,4,5-trimethylimidazolin-2-yliden)]lithium **7** wurden ebenfalls sehr verschiedene lange Li- μ -C-Abstände ($2.169(5)$ und $2.339(5)$ \AA) gemessen.^[8]



Arduengo und Tamm haben den strukturellen Einfluss der Lewis-Säure Li^+ auf ein neutrales N,N-heterocyclisches Carben untersucht. Der Vergleich zwischen dem freien und dem komplexierten Carben in **8** zeigt, dass ein koordiniertes Li-Kation weder einen strukturellen Einfluss auf die N-C-(Carben)-Abstände noch auf den N-C(Carben)-N-Winkel hat.^[5a, 22] Hingegen werden bei der Koordination an Übergangsmetalle eine Öffnung des N-C-N-Winkels von 101 – 102° nach 103 – 105° sowie eine leichte Verkürzung der N-C(Carben)-Bindungen gegenüber denen im freien N-heterocycli-

schen Carben diskutiert.^[1, 2] Der Vergleich von **5** (103.7(2)–103.8(2)^o; 1.361(3)–1.370(3) Å) mit den von uns röntgenstrukturanalytisch untersuchten Hexacarbenkomplexen **3**^[10, 12] (104.5(4)–106.1(4)^o; 1.345(6)–1.378(6) Å) zeigt jedoch, dass sich die Unterschiede hier praktisch innerhalb der Fehlergrenzen (3σ) bewegen. Auch die anderen Bindungslängen, z.B. die im Ring, weisen keine signifikanten Unterschiede zwischen **5** und den Hexacarbenübergangsmetallkomplexen **3** auf. Erhebliche Abweichungen ergeben sich aber beim Vergleich mit der Röntgenstrukturanalyse des Trisimidazoliumsalzes **4**.^[23–26]

Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** ([D₃]Acetonitril) treten die ringständigen Protonen als zwei Dubletts bei δ = 6.91 und 7.05 und damit gegenüber den Signalen von **4** (δ = 7.55 bzw. 7.83) signifikant hochfeldverschoben auf. Das Signal des aciden H-Atoms an C2 in **4** (δ = 8.86) ist verschwunden.

Im ¹³C-NMR-Spektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, fehlt das Signal des Carbenkohlenstoffatoms. Wir führen dies auf eine Signalverbreiterung infolge der bei Organolithiumverbindungen häufig zu beobachtenden Austauschprozesse zurück. Auch eine Tieftemperaturmessung konnte hier keine Abhilfe schaffen. Dagegen tritt in einem bei 65 °C aufgenommenen Spektrum einer konzentrierten Probe das gemittelte Signal der C2-Kohlenstoffatome im erwarteten Bereich (δ = 191.8) auf. Die Lösungen zeigen auch nach wochenlanger Lagerung bei 0 °C keinerlei Anzeichen von Zersetzung, ein von Arduengo^[27] bereits an den freien Carbenen gemachter Befund.^[6, 7]

Experimentelles

5: Unter Argon wird eine Suspension von 500 mg (1.06 mmol) **4**^[12] in 5.0 mL Diethylether bei –78 °C mit 1.98 mL einer Lösung von nBuLi in Hexan (1.6 M, 3.17 mmol) versetzt. Man röhrt die Reaktionsmischung 12 h, wobei man sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Der fast farblose Feststoff – ein Gemisch aus **5** und LiBF₄ – wird auf einer D4-Fritte abgesaugt. Durch dreimalige Extraktion des Rückstandes mit jeweils 10 mL Diethylether, Einengen des Filtrats auf die Hälfte und Kühlen auf –30 °C erhält man reines **5** in Form von kristallinen, farblosen Prismen. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 1.38 (q, 18H; CH₃), 4.00 (t, 12H; CH₂), 6.91 (d, 6H; CH), 7.05 (d, 6H; CH); ¹³C-NMR (68 MHz, CD₃CN, 65 °C): δ = 15.7 (CH₃), 41.7 (CH₂), 119.0 (CH), 128.3 (CH), 191.8 (C2); ⁷Li-NMR (155 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 2.56 (s); IR (KBr): ν = 3064, 2982 (C=H), 2479 (B–H), 1560, 1543, 1146 cm^{–1}.

Das abgesaugte Feststoffgemisch aus **5** und LiBF₄ ist in THF vollständig löslich und kann als solches direkt zur Synthese von Metallkomplexen eingesetzt werden.^[12]

Eingegangen am 18. Dezember 2000 [Z16288]

- [1] a) A. J. Arduengo III, R. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; b) A. J. Arduengo III, H. V. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534; c) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028; d) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365–374.
- [2] a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.

- [4] a) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *46*, 13–18; b) A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- [5] a) G. Boche, C. Hilf, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 509–511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 487–489; b) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, M. Schimeczek, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1201–1212; c) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1213–1221.
- [6] A. J. Arduengo, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, *10*, 1021–1022.
- [7] a) R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, *3*, 241–242; b) Erratum: R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, *11*, 1049.
- [8] A. Wacker, H. Pritzow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849.
- [9] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [10] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 310–312.
- [11] Auswahl aktueller Übersichtsartikel: a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980; b) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291–393; c) D. L. Reger, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 571–595; d) M. Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *156*, 201–236.
- [12] R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–618, 530–545.
- [13] a) R. Fränkel, M. Mühl, U. Kernbach, C. Birg, C. Moinet, H. Nöth, W. P. Fehlhammer, *XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry* (München), **1998**; b) R. Fränkel, U. Kernbach, N. M. Bakola-Christianopoulou, C. Moinet, H. Nöth, W. P. Fehlhammer, *2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development* (Chalkidiki, Griechenland), **2000**.
- [14] R. Fränkel, J. Kniczek, W. Ponikwar, H. Nöth, K. Polborn, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *312*, 23–39.
- [15] a) Allgemeines zur Kristallstrukturanalyse von **5**: Siemens-CCD-Area-Detektor, Hemisphären-Messverfahren. Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, T = 193(2) K, Programm zur Strukturlösung: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**), Programm zur Strukturverfeinerung: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**); b) Kristallstrukturdaten für **5**: C₁₅H₂₂BLiN₆ (M_r = 304.14), farbloses Prisma, 0.30 × 0.20 × 0.20 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 9.7923(7), b = 11.7392(9), c = 15.4036(12) Å, α = γ = 90.00, β = 100.406(2)^o, V = 1741.6(2) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.160 g cm^{–3}, μ = 0.072 mm^{–1}, $F(000)$ = 648, Messbereich 4.38 < 2θ < 57.64° in –11 ≤ h ≤ 11, –14 ≤ k ≤ 15, –19 ≤ l ≤ 19, Zahl der gemessenen Reflexe 9396, unabhängige Reflexe 3039 (R_{int} = 0.0874), beobachtete Reflexe 2230 (F > 4σ(F)). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Daten/Parameter-Verhältnis 14.3:1; R_1 = 0.0610, wR_2 = 0.1584 (für F > 4σ(F)); R_1 = 0.0873, wR_2 = 0.1778 (alle Messwerte), $GOF(F^2)$ = 1.035, max./min. Restelektronendichte 0.367/–0.330 e Å^{–3}. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-151146 (**4**) und CCDC-151147 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] Es sei angemerkt, dass auch von den umfassend untersuchten isomeren Tris(pyrazolyl)boraten (Tp)^[11] bisher nur eine Lithiumverbindung (Phenyltris(3-*tert*-butylpyrazolyl)boratolithium) durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Wegen der sterisch anspruchsvollen Substituenten bilden sich hier keine dimeren Einheiten, sondern das Kation liegt als dreifach N-koordinierte LiTp-Spezies vor.^[17a] Ebenfalls monomer liegt das isoelektronische Tris(pyrazolyl)methanlithiumtetrahydroborat $[(HC(3,5-\text{Me}_2\text{pz})_3)\text{Li}(\eta^3-\text{BH}_4)]$ vor.^[17b]

- [17] a) J. L. Kisko, T. Hascall, C. Kimblin, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1929–1935; b) D. L. Reger, J. E. Collins, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6266–6269.
- [18] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3157–3161.
- [19] Übersichten über die Strukturchemie von Organolithiumverbindungen: a) J. P. Oliver, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 235–271; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353–451; c) C. E. Housecroft, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), 2. Aufl., Pergamon, Oxford, **1995**, S. 18–34.
- [20] a) B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2288–2290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2150–2152; b) K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11353–11357.
- [21] In dem von Boche beschriebenen dimeren Imidazolatolithiumkomplex stellt man hingegen eine Präferenz für kurze Li-N- und deutlich längere Li-C-Abstände (> 2.5 Å) fest.^[5a]
- [22] A. J. Arduengo, M. Tamm **1994**, unveröffentlichte Ergebnisse, vgl. hierzu Referenz [22] in Lit. [5b].
- [23] Geeignete Einkristalle von **4** konnten aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei –30 °C erhalten werden.^[24] Mit Werten zwischen 109.8(4) und 110.9(4)° liegen die endocyclischen N-C(Carben)-N-Winkel in einem für Imidazoliumsalze typischen Bereich und deutlich über den Werten von **5** (103.7±1°). Ein zweiter signifikanter Unterschied betrifft die N-C(Carben)-Abstände im Carbenkomplex **5**, die mit 1.361(3) bis 1.370(3) Å wesentlich länger sind als die entsprechenden Abstände in der Imidazoliumvorstufe **4** (1.318(5)–1.328(5) Å). Ansonsten unterscheiden sich die Bindungsparameter nur geringfügig.^[1, 25, 26]
- [24] C. Birg, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- [25] a) V. Langer, K. Huml, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 298–300; b) A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1753–1754; c) G. Bruno, F. Nicolo, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 428–430.
- [26] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180–4182.
- [27] A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Raskia Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 2348–2364.

Domino-Hydroformylierungs/Knoevenagel/Hydrierungs-Reaktion**

Bernhard Breit* und Stephan K. Zahn

Professor Barry M. Trost zum 60. Geburtstag gewidmet

Zu den präparativ wertvollsten Transformationen zählen gerüstaufbauende Reaktionen, die unter vollständiger Kontrolle von Chemo-, Regio- und Stereoselektivität verlaufen;^[1]

[*] Prof. Dr. B. Breit, Dipl.-Chem. S. K. Zahn

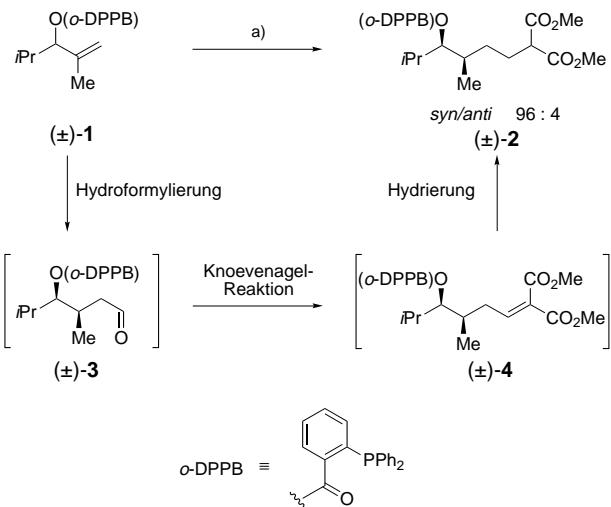
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-mail: bernhard.breit@urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für S.K.Z.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie durch einen Alfried-Krupp-Preis für junge Hochschullehrer der Krupp-Stiftung. Wir danken den Firmen BASF und Degussa für Chemikalienspenden.

besonders vorteilhaft sind darüber hinaus atomökonomische Reaktionen.^[2] Dies träfe auf die industriell bedeutende Hydroformylierung zu, falls deren Selektivität – und hier vor allem Stereoselektivität – effizient kontrollierbar wäre.^[3] Ein Lösungsansatz für dieses Problem beruht auf der effizienteren Nutzung von Substratsteuerung mittels Substrat-gebundener Katalysator-dirigierender Gruppen.^[4]

Dennoch, auch wenn die Hydroformylierung eine C-C-Bindung unter Einführung der präparativ wertvollen Aldehydfunktion knüpft, handelt es sich dabei lediglich um eine C₁-Gerüsterweiterung. Dies kann aus synthesestrategischer Sicht ein Nachteil sein, den man aber dadurch umgehen könnte, dass man die Hydroformylierung als Schlüsselschritt eines Dominoprozesses nutzt.^[5, 6] So entwickelten wir kürzlich eine Domino-Hydroformylierungs/Wittig-Olefinierungs-Reaktion.^[7] Aufbauend auf diesen Ergebnissen berichten wir hier über die ersten Domino-Hydroformylierungs/Knoevenagel/Hydrierungs-Reaktionen acyclischer olefinischer Substrate. Die Reaktion erfolgt unter vollständiger Kontrolle von Regio- und Stereoselektivität und liefert darüber hinaus nützliche Bausteine für Polyketidsynthesen.

Setzt man das Methallyl-*ortho*-diphenylphosphanylbenzoat (\pm)-**1** in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten Malonsäuredimethylester und 0.3 Äquivalenten Piperidiniumacetat Hydroformylierungsbedingungen aus (Schema 1), erhält man das



Schema 1. Domino-Hydroformylierungs/Knoevenagel/Hydrierungs-Reaktion [\pm]-**1** → [\pm]-**2** und vorgeschlagener Mechanismus. a) $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$, 1.0 Mol-% Rh-Kat., CO/H_2 (1:1), 20 bar, Aminbase, Toluol, Δ , 24 h.

substituierte Malonat (\pm)-**2** in befriedigender Ausbeute und guter Diastereoselektivität (*syn:anti* 96:4; Tabelle 1, Nr. 6). (\pm)-**2** ist offensichtlich das Endprodukt einer Hydroformylierungs/Knoevenagel/Hydrierungs-Reaktionskaskade. Wie kürzlich gezeigt, wird die Diastereoselektivität im Hydroformylierungsschritt durch die Substrat-gebundene, Katalysator-dirigierende *o*-DPPB-Gruppe kontrolliert.^[8] Während Ausbeute und Diastereoselektivität dieses neuen Metall-katalysierten Dominoprozesses praktisch unabhängig von der eingesetzten Rhodiumkatalysatorvorstufe sind (Tabelle 1, Nr. 2–4), ist die Wahl der richtigen Aminbase entscheidend