

Schema 2. Hydrolyseprodukte der Reaktionen von 5 mit C=C-Verbindungen. Ausbeuten bezogen auf 5.

regioselektiver CC-Verknüpfung zu 12, mit Acrylonitril 13 zu 14, mit Acrylsäuremethylester 15 zu 16, mit 1,3-Butadien 17 zum Gemisch der Säuren 18 (zusammen 10%, 18a : 18b = 2 : 1) und mit Allen 19 zu der verzweigten Carbonsäure 20. Bemerkenswert ist, daß aus 5 sowohl mit 1 als auch mit 11 Produkte entstehen, in denen sich die Doppelbindung der Edukte wiederfindet. Deshalb kann 5 als Modellkomplex einer möglichen Zwischenstufe für Katalysen betrachtet werden.

Die *n*-Pentensäure 9a dürfte somit aus 1 und 2 nach dem in Schema 1 formulierten Mechanismus entstehen: Nach CC-Kupplung von 1 mit 2 zu 5 wird ein weiteres Molekül 1 unter Ringerweiterung zu 7 inseriert, worauf durch eine  $\beta$ -H-Eliminierung die NiH-Spezies 8 gebildet wird. Die für einen katalytischen Verlauf der Reaktion wichtige reduktive Eliminierung zur Carbonsäure 9a unter Regenerierung des Ni<sup>0</sup>-Startkomplexes ist nicht möglich; vielmehr findet eine Ni-H-Addition an die DBU-CN-Doppelbindung unter Bildung des katalytisch inaktiven Komplexes 10 statt. Hydrolyse mit Säure spaltet das Ni-Carbonylat 10 in die *n*-Pentensäure 9a.

Mit der Synthese von 5 konnten erstmals eine Zwischenstufe der Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Alkenen abfangen und Folgereaktionen durchgeführt werden. Daß diese CC-Verknüpfungen bisher nur stöchiometrisch und nicht katalytisch verlaufen, liegt am DBU-Liganden. Mit anderen Liganden sollten Alkene und CO<sub>2</sub> auch katalytisch zu ungesättigten Carbonsäuren umgesetzt werden können.

Eingegangen am 30. März 1987 [Z 2168]

- [1] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237.
- [2] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 810, zit. Lit.
- [3] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 321, zit. Lit.
- [4] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milčević, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C38, C41.
- [5] *Arbeitsvorschrift für 5*: Zu 3.54 g (12.9 mmol) [Ni(cod)<sub>2</sub>] [9] in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) werden in einem 200-mL-Stahlautoklaven bei -78°C zunächst 6 mL (39 mmol) 4 gegeben, danach ca. 15 bar CO<sub>2</sub> und ca. 30 bar Ethen aufgepreßt. Unter Rühren wird allmählich auf 40°C erwärmt und ca. 90 h bei dieser Temperatur gehalten. Von der erkalteten Lösung werden im Vakuum ca. 50 mL THF abdestilliert und durch ca. 60 mL Diethylether ersetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute:

3.64 g (60%) 5. Nach Abkühlung des Filtrats auf 0°C scheiden sich weitere 0.425 g (7%) 5 in wohlausgebildeten Kristallen ab. - IR (KBr):  $\nu = 1560\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  (C=O- überlagert von C=N-Banden); korrekte Elementaranalyse, Fp = 92°C (Zers.).

- [6] 5 kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 10.958(1), *b* = 12.198(2), *c* = 18.101(2) Å,  $\beta = 90.81^\circ$ , *V* = 2419 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.29\text{ g cm}^{-3}$ , 5889 gemessene Reflexe ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), 5458 unabhängige Reflexe, davon 2900 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ), 258 verfeinerte Parameter, *R* = 0.059, *R*<sub>w</sub> = 0.062. Zwei Moleküle THF in der Elementarzelle, fehlgeordnet um ein Inversionszentrum. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] 5 reagiert nicht (über die Ni-C-Bindung) mit typischen Elektrophilen wie Aldehyden, Ketonen oder Iminen unter Insertion.
- [8] *Arbeitsvorschrift für 12*: Zu 1.76 g (4.04 mmol) 5 in 100 mL THF werden 5 mL (40 mmol) Styrol 11 gegeben; dann wird ca. 30 h auf 60°C erwärmt. Anschließend wird THF abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 mL 2*N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird mehrfach mit 1*N* NaOH ausgeschüttelt, die wäßrige Phase erneut mit 2*N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Ether die Carbonsäure extrahiert. Die etherische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Der Rückstand ist analysenreines 12. Ausbeute: 0.404 g (95%). - Fp = 80°C, MS: *m/z* 176 (*M*<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, 20°C):  $\delta = 7.30$  (d, 5H, Ph-H), 6.45 (d, 1H, 5-H), 6.22 (m, 1H, 4-H), 2.55 (m, 4H, 2,3-H; *J*(2,3) = 15.8 Hz). - Die übrigen in Schema 2 aufgeführten Umsetzungen von 5 wurden analog durchgeführt (keine Versuchsoptimierung). Die Reaktionsprodukte wurden mit CH<sub>3</sub>OH/HCl jeweils in der Methylester überführt. Charakterisierung und Quantifizierung der Ester erfolgte durch GC oder GC-MS (Vergleichssubstanzen).
- [9] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.

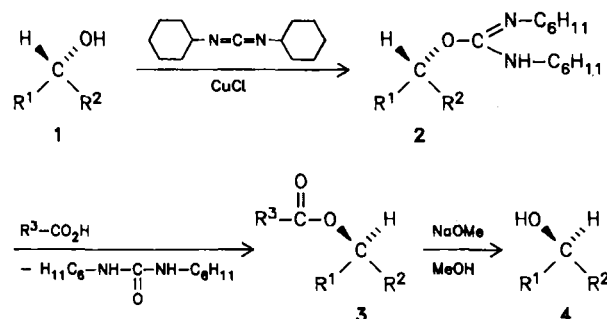
## Inversion der Alkohol-Konfiguration über in situ dargestellte Isoharnstoff-ether

Von Johannes Kaulen\*

Verfahren zur Inversion der Konfiguration sekundärer Alkohole<sup>[1]</sup>, z. B. das Mitsunobu-Verfahren zur invertierenden Veresterung<sup>[1a,b]</sup>, haben erhebliches Interesse gefunden. Derartige Methoden können zur Etablierung der kor-

[\*] Dr. J. Kaulen  
Bayer AG, Zentrale Forschung ZF-FGF  
D-5090 Leverkusen

rekten Stereochemie sekundärer Alkohole benutzt werden, wenn die direkte Synthese nur zum nicht gewünschten, „falschen“ Stereoisomer führt. Im Zusammenhang mit Racemat-Spaltungen sind Inversionsverfahren auch zur Rückführung des nicht benötigten Enantiomers im Sinne einer chiral-ökonomischen Synthese von Interesse. Wir fanden nun, daß die im Prinzip schon länger bekannte Veresterung sekundärer Alkohole über Isoharnstoff-ether<sup>[2]</sup> ein neues, einfaches Verfahren zur Inversion der Alkohol-Konfiguration ist<sup>[3]</sup>.



Der sekundäre Alkohol 1 wird (als reines Enantiomer oder Diastereomer) durch Addition an Dicyclohexylcarbodiimid in situ in den Isoharnstoff-ether 2 umgewandelt. Setzt man 2 ohne Isolierung im Eintopf-Verfahren mit Carbonsäuren um, so erhält man in glatter Reaktion den Ester 3; der gleichzeitig gebildete Dicyclohexylharnstoff läßt sich einfach abfiltrieren.

Dabei verläuft die Veresterung, wie wir erstmals fanden, unter praktisch vollständiger Inversion der Konfiguration, so daß der Ester 3 die entgegengesetzte Konfiguration wie der Alkohol 1 aufweist (*invertierende Veresterung*). Durch Verseifung des Esters 3 ist der invertierte Alkohol 4 leicht zugänglich.

Das neue Verfahren läßt sich auf eine Vielzahl sekundärer Alkohole anwenden, wobei durchweg hohe Enantiomenüberschüsse und gute Ausbeuten<sup>[4]</sup> erzielt werden (Tabelle 1). Als Nebenprodukte entstehen mitunter geringe Anteile der entsprechenden Olefine.

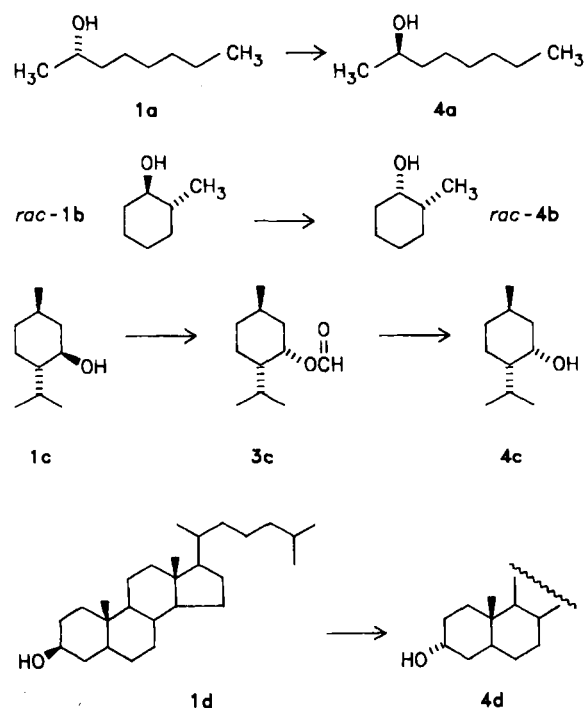


Tabelle 1. Invertierende Veresterung sekundärer Alkohole. Sämtliche invertierten Ester 3 und Alkohole 4 entstanden mit >99% ee (oder gegebenenfalls >99% de).

Alkohol 1	Beding. 2 → 3 [a]	invert. Ester 3 R <sup>3</sup> [b]	Ausb. 1 → 3 [%]	invert. Alkohol 4 [b]	Ausb. 3 → 4 [%]
1a	A	CH <sub>3</sub>	66	4a	90
1a	A	H	83		
1b	B	H	50	4b	91
1c	B	H	80		
1c	B	CH=CH <sub>2</sub>	51	4c	90
1c	B	C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	64		
1d	C	H	75	4d	90

[a] Reaktionsbedingungen: A: Dioxan, 100°C, 20 h; B: Toluol, 110°C, 20 h; C: Dioxan, 110°C, 20 h. [b] Die Strukturen wurden durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigt. Die chemische Reinheit wurde durch Kapillar-Gaschromatographie überprüft. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte über Drehwerte oder bei Vorhandensein weiterer Asymmetriezentren im Molekül durch kapillar-gaschromatographische Trennung der Diastereomere.

Von den zur invertierenden Veresterung benutzten Carbonsäuren erwies sich Ameisensäure als besonders günstig, doch können auch andere Carbonsäuren eingesetzt werden. Bei Verwendung von Acrylsäure oder Methacrylsäure erhält man z. B. direkt die invertierten Acrylate bzw. Methacrylate, die zu optisch aktiven Polymeren polymerisiert werden können.

Als Lösungsmittel für die Veresterung sind Dioxan und vor allem Toluol besonders vorteilhaft; chlorierte Lösungsmittel sind ungeeignet, da in ihnen hauptsächlich die Hydroxygruppe gegen Chlor ausgetauscht wird.

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen, der einfachen Aufarbeitung und der vergleichsweise preiswerten Reagentien erscheint die invertierende Veresterung über Isoharnstoff-ether als interessante Alternative zu den bekannten Inversionsverfahren.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

2 [2]: 0.5 mol 1 werden mit 0.6 mol Dicyclohexylcarbodiimid und 50 mg Kupfer(I)-chlorid 3 d unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur gerührt [5]. Feste, hochschmelzende Alkohole rührt man in wenig wasserfreiem Dioxan 3 d bei 40–50°C.

3: Man löst 0.5 mol rohes 2 in 200 mL wasserfreiem Lösungsmittel (bevorzugt Toluol) und tropft unter Rühren bei Raumtemperatur 0.6 mol Carbonsäure (bevorzugt Ameisensäure) zu. Anschließend erhitzt man 20 h unter Rückfluß, läßt abkühlen, saugt vom nahezu quantitativ ausfallenden Dicyclohexylharnstoff ab und wäscht mit wenig Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum eingeeengt, in Ether aufgenommen, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung bis pH 7 gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und erneut eingeeengt. Das rohe 3 wird durch Destillation (oder Säulenchromatographie) gereinigt.

4: 0.5 mol 3 werden in 250 mL Methanol ca. 12 h mit 5 mL 30proz. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung gerührt. Man engt im Vakuum ein und destilliert den Rückstand ohne weitere Aufarbeitung.

Beispiel: Neomenthylformiat 3c: Der Isoharnstoff-ether 2c aus 156 g (1.0 mol) (–)-Menthol 1c und 248 g (1.2 mol) Dicyclohexylcarbodiimid wird mit 45 mL (1.2 mol) Ameisensäure in 400 mL wasserfreiem Toluol 20 h bei 110°C gerührt und nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet. Man erhält nach Destillation 147 g (80%) 3c, K<sub>p</sub> = 52–60°C/0.25 mbar, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +51.9° (unverdünnt) ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +51° [6]).

Eingegangen am 13. April 1987 [Z 2199]

- [1] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* 1981, 1; b) O. Mitsunobu, M. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 3427; c) B. Radüchel, *Synthesis* 1980, 292; d) G. Cainelli, F. Manescalchi, G. Martelli, M. Panunzio, L. Piersi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3369; e) W. H. Kruizinga, B. Strijveen, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4321; f) Y. Torisawa, H. Okabe, S. Ikegami, *Chem. Lett.* 1984, 1555; g) E. J. Corey, K. C. Nicolaou, M. Shibasaki, Y. Machida, C. S. Shiner, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3183; h) J. S. Filippo, C.-I. Chern, J. S. Valentine, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1678; i) D. M. Floyd, G. A. Crosby, N. M. Weinshenker, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3265, 3269; j) A.

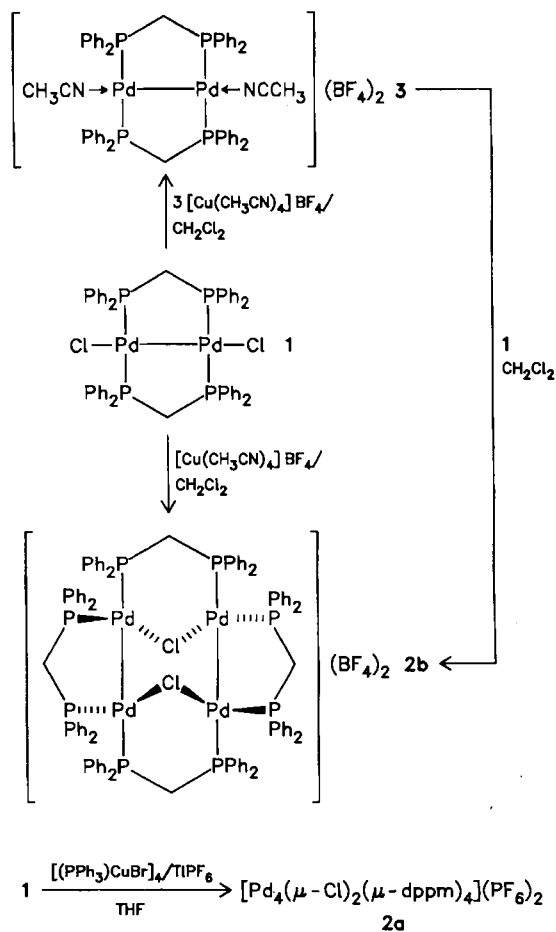
- K. Bose, B. Lal, W. A. Hoffmann, M. S. Manhas, *ibid.* 1973, 1619; k) H. Vorbrüggen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 821.
- [2] E. Däbritz, *Angew. Chem.* 78 (1966) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 470; E. Vowinkel, *Chem. Ber.* 100 (1967) 16; L. J. Mathias, *Synthesis* 1979, 561.
- [3] Zur Darstellung von Iodiden unter Inversion von Alkoholen über Carbodiimid-Salze vgl. R. Scheffold, E. Saladin, *Angew. Chem.* 84 (1972) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 229.
- [4] Ausbeuten für die invertierende Veresterung von (*S*)-2-Octanol **1a**: 20% [1a, b], 75% [1h], 86% [1e]; viele Verfahren [1] versagen bei sterisch gehinderten Alkoholen wie z. B. (–)-Menthol **1c** oder liefern hohe Anteile an Olefinen als Nebenprodukte.
- [5] Die Reaktionszeit wurde nicht optimiert; bei höherer Temperatur und Reaktionskontrolle (IR oder GC) sind kürzere Reaktionszeiten möglich.
- [6] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Bd. 6, 4. *Ergänzungsband*, Springer, Berlin 1978, S. 153.

## Reaktionen von $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2]$ mit elektrophilen Kupfer- und Gold-Komplexen sowie Synthese des $\text{Pd}_4$ -Clusters $[\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-dppm})_4(\text{PF}_6)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^{**}$

Von Pierre Braunstein\*, Michael A. Luke, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio-Camellini

Die umfangreiche Chemie von zweikernigen Komplexen des Typs  $[\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{X}_2]$ , M = Pd und/oder Pt; X = Cl, Br oder I; dppm = *P,P'*-Methylenbis(diphenylphosphan), ist eingehend studiert worden<sup>[1]</sup>. Die meisten Untersuchungen befaßten sich mit der Bildung von A-Frame-Komplexen durch Insertion kleiner Moleküle wie CO, SO<sub>2</sub> oder RCN in die M–M-Bindung oder mit deren Reaktivität gegenüber nucleophilen Metallreagentien wie Carbonylmethylallaten<sup>[2]</sup>. Zwei kürzlich erschienene Publikationen beschrieben nun das Verhalten dieser Komplexe gegenüber elektrophilen Metallreagentien, und zwar am Beispiel von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2]$ <sup>[3]</sup>. In beiden Fällen entstanden die erwarteten Komplexe des A-Frame-Typs. Diese Ergebnisse veranlassen uns, über einige neue Resultate zu berichten, die wir bei Umsetzungen des analogen Dipalladium-Komplexes **1** mit Kupfer- und Gold-Komplexen erhielten: Bei Reaktionen mit Kupfer-Komplexen haben wir unerwarteterweise die neuartigen, vierkernigen Palladium-Cluster-Komplexe **2a** und **2b** isoliert. Laut Röntgen-Strukturanalyse enthält **2a** als erste Verbindung dieser Klasse einen zehngliedrigen Ring.

Wird die Lösung, die nach der Reaktion von  $[(\text{PPh}_3)\text{CuBr}]_4$  mit  $\text{TIPF}_6$  in Tetrahydrofuran (THF) vorliegt, mit einer Suspension von **1** in THF versetzt (Cu : **1** = 1 : 1), so bilden sich schnell eine rote Lösung und kleine Anteile eines weißen Niederschlags (CuCl). Nach Filtration und Entfernen des Solvens wird ein rotes Pulver erhalten, das man in Aceton löst. Beim Überschichten dieser Lösung mit Pentan bilden sich in 40% Ausbeute rote Kristalle von **2a**. Zusammensetzung und Struktur von **2a** wurden durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> bestätigt. **2a** kristallisiert als Aceton-Solvat; die Zentrosymmetrie der Kationen ist kristallographisch bedingt. Aus Abbildung 1 geht



die rechteckige Anordnung der vier Pd-Atome hervor. Die beiden kürzeren Pd-Pd-Abstände (2.594(2) Å) sind mit einer Metall-Metall-Bindung vereinbar. Jedes Pd-Atom befindet sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung, die von zwei P-Atomen des dppm-Liganden, einem Cl-Atom und einem weiteren Pd-Atom gebildet wird. Alle vier Seiten des Pd<sub>4</sub>-Rechtecks werden von dppm-Liganden überbrückt. Es ist bemerkenswert, daß die Pd–P-Bindungen verschieden lang sind. Die dppm-Liganden, welche die längeren Pd-Pd-Seiten überbrücken, bilden sehr viel längere Bindungen (2.350(6) und 2.353(7) Å) als die Liganden,

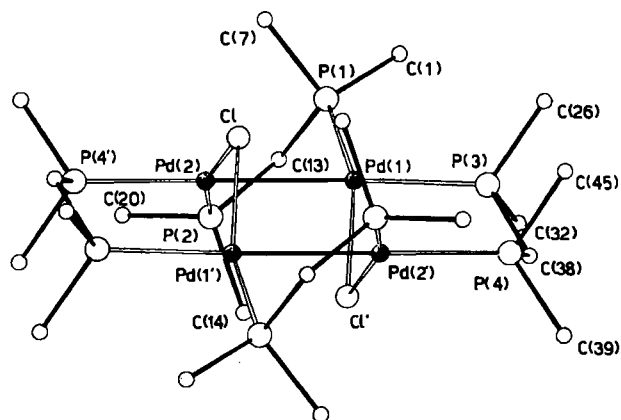


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1–Pd2 2.594(2), Pd1–Pd2' 3.742(3), Pd2–Cl 2.391(5), Pd1–Cl' 2.422(4), Pd1–P1 2.220(5), Pd2–P2 2.229(6), Pd1–P3 2.350(6), Pd2'–P4 2.353(7); Pd2–Cl–Pd1' 102.1(2), P1–Pd1–P3 104.0(2), P3–Pd1–Cl' 91.0(2), P1–Pd1–Cl' 158.0(2), Pd2–Pd1–P3 174.1(2), Cl'–Pd1–Pd2 84.3(2), P1–Pd1–Pd2 81.5(2), Pd1–Pd2–Cl 80.7(2), Cl–Pd2–P4' 91.2(2), P4'–Pd2–P2 105.2(3), P2–Pd2–Pd1 83.0(2), P2–Pd2–Cl 163.5(2), Pd1–Pd2–P4' 171.4(2). Die 16 Phenylgruppen sind jeweils nur durch ein Kohlenstoffatom repräsentiert.

[\*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. A. Luke  
Laboratoire de Chimie de Coordination  
UA 416 CNRS, Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio-Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del C.N.R.  
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Royal Society durch eine European Exchange Fellowship (M. A. L.) sowie dem CNRS (Paris), Atochem, dem CNR (Rom) und der NATO (Grant 257/83 für P. B. und A. T.) gefördert.