

*trans*-Doppelbindungen das globale Minimum und um  $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  [RMP2(full)/6-31G\*-Niveau] stabiler als 1. Aus diesem planaren (*E,E*)-Isomer läßt sich der Übergangszustand jedoch nicht direkt erreichen.

Die berechnete Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) [RMP2(full)/6-31G\*-Energie +  $0.89 \times E_{\text{Th}}$  (RHF/6-31G\*) +  $RT$  (400 K)] beträgt  $19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabelle 1) und stimmt gut mit dem experimentell bestimmten Wert von  $20.8 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  überein<sup>[7]</sup>. Obgleich der Grundzustand **1** nicht helixförmig ist und sich in **1** das Wasserstoffatom  $H_w$  (am C7-Atom) in sehr großer Distanz zum C1-Atom befindet, ist die Barriere für die [1,7]-Wasserstoffverschiebung niedriger als diejenige für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in Cyclopentadien ( $25.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> und 1,3-Pentadien ( $35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[1b,4]</sup>. Dies resultiert aus der größeren Flexibilität des 1,3,5-Heptatriens, die eine bessere Orbitalüberlappung in der Übergangsstruktur ermöglicht; ferner kann der Übergangszustand mit einem geringeren Energieaufwand für die Verdrillung des Systems erreicht werden als dies bei der [1,5]-Wasserstoffverschiebung der Fall ist<sup>[1b]</sup>. Der experimentell ermittelte präexponentielle Faktor ist mit  $1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  kleiner als bei den [1,5]-Wasserstoffverschiebungen in Cyclopentadien und 1,3-Pentadien ( $A = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ). Dies ist auf den Verlust von mehr Freiheitsgraden bei der Cyclisierung größerer acyclischer Ringsysteme zurückzuführen. Beispielsweise ist der Entropieverlust bei der Cyclisierung von 1-Penten zu Cyclopentan ( $\Delta S = -12.7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) kleiner als bei der Cyclisierung von 1-Hepten zu Cycloheptan ( $\Delta S = -19.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. Im Vergleich zum experimentellen Wert ist der berechnete präexponentielle Faktor für die [1,7]-Wasserstoffverschiebung ( $97.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) um den Faktor 61 zu groß. Dagegen stimmen die berechneten präexponentiellen Faktoren für die [1,5]-Wasserstoffverschiebungen in Cyclopentadien ( $7.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) und in 1,3-Pentadien ( $1.6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) gut mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 1). In Anbetracht der typischen Fehlerquellen bei kinetischen Messungen und bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie erscheinen unsere berechneten Werte recht sinnvoll. Es bleibt außerdem zu bemerken, daß das von uns verwendete theoretische Niveau aufgrund der Größe der untersuchten Systeme nicht besonders hoch ist.

Die Ergebnisse unserer theoretischen Studie der [1,7]-Wasserstoffverschiebung bestätigen die Vorhersagen von Woodward und Hoffmann und sind mit den experimentellen Befunden in Einklang. Die erlaubte [1,7]-Wasserstoffverschiebung zeigt eine erstaunlich hohe Übergangszustands-Resonanzenergie (ca.  $60.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) im Vergleich zu einem alternativen schrittweisen, über Diradikale verlaufenden Mechanismus<sup>[17]</sup>. Für die Acht-Elektronen-Möbius-Übergangsstruktur **2** ergeben sich diamagnetische Ringstromeffekte: die äußeren Protonen werden entschirmt, die inneren dagegen abgeschirmt. Nach dem *Energie-Geometrie- und Magnetismus-Kriterium* für Aromatizität ist die Übergangsstruktur der [1,7]-Wasserstoffverschiebung, **2**, ausgeprägt aromatisch.

Eingegangen am 15. Juni 1993 [Z 6142]

- [1] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–860; b) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *ibid.* **1992**, *104*, 711–739 bzw. **1992**, *31*, 682–708.
- [2] E. Havinga, J. L. M. A. Schlachtmann, *Tetrahedron* **1961**, *16*, 146–152.
- [3] B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 149–154.
- [4] a) N. G. Rondan, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *24*, 2519–2522; b) F. Jensen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3139–3140.
- [5] H. Jiao, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.
- [6] C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187–217.
- [7] M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, Y. V. Il'ichev, A. V. Ignatenko, Y. N. Bubnov, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 762–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 781–783.

- [8] a) W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009–1013; b) W. R. Roth, J. König, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1966**, 699, 24–32.
- [9] GAUSSIAN 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [10] N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.
- [11] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [12] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, Kap. 11, S. 52.
- [13] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–962; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [14] Die IGLO-Methode und ihre Anwendungen, vgl.: W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR, Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, S. 165.
- [15] a) L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 763; b) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811–813; *ibid.* **1969**, *91*, 1991–1998; c) J.-F. Labarre, F. Crasnier, *Top. Curr. Chem.* **1971**, *24*, 37–38; d) R. C. Haddon, V. R. Haddon, L. M. Jackman, *ibid.* **1971**, *16*, 122–123; e) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, unveröffentlicht.
- [16] D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1969**.
- [17] Die Dissoziationsenergie der C1-H-Bindung in **1** wird auf  $81 \text{ kcal mol}^{-1}$  geschätzt, wenn man die Daten von Doering zugrundelegt, vgl.: a) W. von E. Doering, K. Sornia, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6037–6043; b) W. von E. Doering, T. Kitagawa, *ibid.* **1991**, *113*, 4288–4297 und Lit. [1 b].

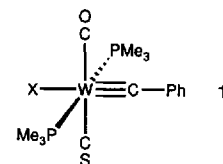
## Bildung von Alkynyltrithiocarbonatoliganden aus Alkylidinliganden und Kohlenstoffdisulfid\*\*

Von Andreas Mayr\* und Tsung-Yi Lee

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Kupplungsreaktionen von Alkylidinliganden mit Carbonyl<sup>[1]</sup>, Isocyanid<sup>[2]</sup> und Alkylidinliganden<sup>[3]</sup> sind wohl bekannt<sup>[4]</sup>. Ein einfaches, qualitatives Molekülorbitalmodell für diese Reaktionen legt nahe, daß auch Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplungsreaktionen möglich sein sollten und daß diese sogar leichter ablaufen als Alkylidin-Carbonyl-Kupplungen<sup>[4]</sup>. Alkylidin-Thiocarbonyl-Metallkomplexe scheiden zur Überprüfung dieser Vorhersage jedoch aus, da noch kein Beispiel für diese Verbindungsklasse bekannt ist.

Eine bewährte Methode zur Synthese von Thiocarbonyl-liganden ist der Entzug von Schwefel aus koordiniertem Kohlenstoffdisulfid durch Phosphane<sup>[5]</sup>. Tris-Trimethylphosphan-Alkylidin-Wolframkomplexe des Typs **2** [siehe Gl. (1)] schienen uns geeignete Vorläufer für Alkylidin-Thiocarbonyl-Wolframkomplexe des Typs **1** zu sein. Durch Abspaltung eines der Phosphanliganden in **2** könnte eine freie Koordinationsstelle zur Anlagerung von Kohlenstoffdisulfid und freies Phosphan zum Entzug von Schwefel bereitgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten

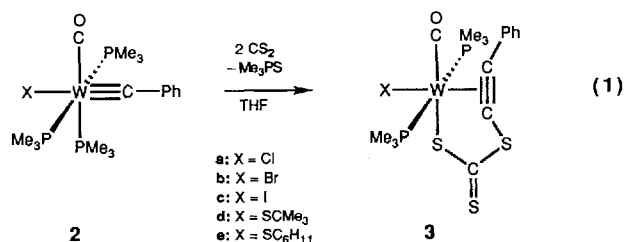


[\*] Prof. A. Mayr, T.-Y. Lee  
Department of Chemistry  
State University of New York at Stony Brook  
Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)  
Telefax: Int. + 516/632-7960

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Michael P. Rickenbach und Prof. Stephen A. Koch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

darauf hin, daß mit dieser Strategie tatsächlich Alkylidin-Thiocarbonyl-Wolframkomplexe als Zwischenstufen erhalten werden, die Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplungen eingehen.

Die Alkylidinkomplexe **2**<sup>[6]</sup> reagieren langsam in THF mit Kohlenstoffdisulfid im Überschuß, wobei sich die grünen Komplexe **3a–e** in mäßigen Ausbeuten bilden [Gl. (1)]. Da-



bei entsteht Trimethylphosphansulfid als Nebenprodukt<sup>[7]</sup>. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe **3a–e** zeigen vier Signale im Tieffeldbereich bei  $\delta = 245\text{--}180$  (Tabelle 1) sowie die erwartete Anzahl von Signalen für die Phenylgruppe und zwei *trans*-ständige Trimethylphosphanliganden. Die <sup>13</sup>C-

Tabelle 1. Charakteristische <sup>13</sup>C-NMR- (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) und IR-Daten (THF) der Komplexe **3a–e**.

<b>3a</b> : $\delta = 240.0$ (CS <sub>3</sub> ), 224.4 (CO), 219.4 (PhCCS), 206.2 (PhCCS); $\bar{\nu} = 1959\text{ cm}^{-1}$ (s, CO).
<b>3b</b> : $\delta = 241.2$ (CS <sub>3</sub> ), 223.9 (CO), 218.1 (PhCCS), 205.6 (PhCCS); $\bar{\nu} = 1960\text{ cm}^{-1}$ (s, CO).
<b>3c</b> : $\delta = 243.9$ (CS <sub>3</sub> ), 223.1 (CO), 216.1 (PhCCS), 204.0 (PhCCS); $\bar{\nu} = 1957\text{ cm}^{-1}$ (s, CO).
<b>3d</b> : $\delta = 242.1$ (CS <sub>3</sub> ), 231.8 (CO), 192.7 (PhCCS), 180.0 (PhCCS); $\bar{\nu} = 1924\text{ cm}^{-1}$ (s, CO).
<b>3e</b> : $\delta = 243.3$ (CS <sub>3</sub> ), 231.1 (CO), 193.7 (PhCCS), 181.8 (PhCCS); $\bar{\nu} = 1927\text{ cm}^{-1}$ (s, CO).

NMR-Spektren enthalten also ein Signal mehr als man für Verbindungen des Typs **1** erwarten würde. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion von **2b** mit <sup>13</sup>CS<sub>2</sub> sind die Signale bei  $\delta = 241$  und 218 von Komplex **3b** verstärkt. Mit Ausnahme des Signals bei  $\delta = 241$  ähneln die <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe **3a–c** denen einer Klasse von Alkinol-, Alkynylester- und Alkynylsilyletherkomplexen des Typs [WCl<sub>2</sub>(EOCCPh)(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (E = H, RCO, R<sub>3</sub>Si), die durch photoinduzierte Alkylidin-Carbonyl-Kupplung von Verbindungen des Typs [W(CPh)Cl(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Gegenwart von ECl (E = H, RCO und R<sub>3</sub>Si) erhalten wurden<sup>[8]</sup>. Die Hochfeldverschiebung der Signale bei  $\delta = 218$  und 205 in die Nähe von  $\delta = 193$  und 180, beim Übergang von den Verbindungen **3a–c** zu den Verbindungen **3d** und **3e** mit Thiolatoliganden deutet ebenfalls auf die Anwesenheit einer Alkineinheit. Diese Signale liegen im charakteristischen Bereich für Vier-Elektronen-Donor-Alkinliganden<sup>[9]</sup>. Die Donierung von  $\pi$ -Elektronen durch die Alkinliganden in **3d** und **3e** ist durch starke kompetitive  $\pi$ -Donierung durch die Thiolatoliganden gemindert, was eine Verschiebung der Alkin-NMR-Signale nach höherem Feld verursacht.

Die Molekülstruktur von **3b** wurde durch Röntgenbeugung ermittelt und ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>[10]</sup>. Der neugebildete Alkynyltrithiocarbonatoligand ist an das Wolframzentrum über die Alkingruppe und eines der Schwefelatome gebunden. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine ungewöhnlichen Strukturmerkmale an.

Zur Erklärung der Bildung der Verbindungen **3** werden die Komplexe **1** als unmittelbare Vorstufen der C-C-Kupplung

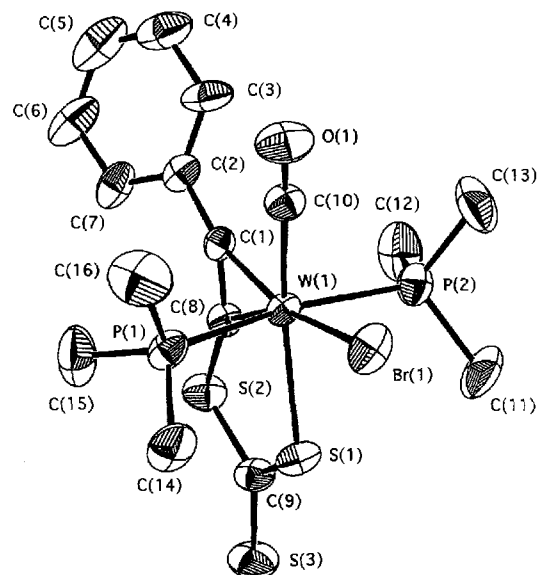


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-C1 2.034(6), W1-C8 1.964(6), W1-C10 2.002(7), W1-Br1 2.6050(8), W1-P1 2.521(2), W1-P2 2.517(2), W1-S1 2.541(2), C1-C8 1.328(8), C8-S2 1.694(6), C9-S2 1.785(7), C9-S3 1.646(6), C9-S1 1.689(7); C2-C1-C8 136.9(6), C1-C8-S2 147.8(5), C8-S2-C9 98.7(3), S1-C9-S2 117.5(4), S2-C9-S3 115.3(4).

angenommen<sup>[11]</sup>. Wie die Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplung in **1** induziert wird, bleibt vorerst noch offen. Alkylidin-Carbonyl-Kupplungen werden bevorzugt durch Nucleophile induziert, Alkylidin-Isocyanid-Kupplungen dagegen ausschließlich durch Elektrophile<sup>[4]</sup>. Für die Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplung wird erwartet, daß sie sowohl durch Nucleophile als auch durch Elektrophile induziert werden kann<sup>[4]</sup>. Die Natur der Produkte **3** deutet darauf hin, daß der Kupplungsschritt durch einen elektrophilen Angriff von Kohlenstoffdisulfid am Thiocarbonylliganden eingeleitet wurde<sup>[12]</sup>. Ein nucleophiler Angriff am Metallzentrum durch Me<sub>3</sub>PS, der zur Bildung eines Intermediats mit einem Thioketenylliganden führen könnte, läßt sich jedoch nicht ausschließen. In diesem Falle würde eine weitere Reaktion des Thioketenylliganden mit Kohlenstoffdisulfid, unter Verdrängung von Me<sub>3</sub>PS vom Metallzentrum durch die gebildete Trithiocarbonatgruppe, zur Bildung der Produkte führen. Falls nun die Komplexe **1** tatsächlich als Zwischenstufen der in Gleichung (1) gezeigten Reaktionen auftreten, so folgt, unabhängig vom genauen Kupplungsmechanismus, daß die Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplung leichter abläuft als die Alkylidin-Carbonyl-Kupplung, denn die strukturellen Voraussetzungen für beide Prozesse sind in den Komplexen **1** gegeben.

### Experimentelles

In einem typischen Experiment wird eine Lösung von **2b** (98 mg, 0.161 mmol) und CS<sub>2</sub> (50  $\mu$ L, 0.831 mmol) in 30 mL THF bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis die Ausgangsverbindung sich fast vollständig umgesetzt hat (IR-spektroskopischer Nachweis). Im Verlaufe dieser Zeit ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von orange nach braungrün. Alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Das Produkt wird durch Chromatographie an Silicagel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (2:1), Raumtemperatur) gereinigt. Durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan erhält man luftstabile, grüne Kristalle. (Reaktionszeiten und Ausbeuten: **3a**: 18 h, 14.7%; **3b**: 44 h, 41.9%; **3c**: 14 d, 38.0%; **3d**: 17 h, 32.7%; **3e**: 18 h, 16.9%.) Zufriedenstellende Elementaranalysen (C,H) wurden für die Komplexe **3a** und **3c–e** erhalten.

Eingegangen am 17. Juni 1993 [Z 6146]

[1] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 632.

[2] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1023.

- [3] A. Mayr, C. M. Bastos, N. Daubenspeck, G. A. McDermott, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1583.
- [4] A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 1.
- [5] P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, 4, 1801.
- [6] a) A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* **1987**, 6, 432; b) A. Mayr, T.-Y. Lee, M. A. Kjelsberg, unveröffentlicht.
- [7] PMe<sub>3</sub>S: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 1.77 (J(P,H) = 13.1 Hz) (J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Smis, H. D. Kaesz, *Tetrahedron* **1964**, 20, 449).
- [8] A. Mayr, C. M. Bastos, R. T. Chang, J. X. Haberman, K. S. Robinson, D. A. Belle-Oudry, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 747.
- [9] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 1.
- [10] Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2b** wurden durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan erhalten. Kristallographische Daten für **2b**: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>W, *M*<sub>r</sub> = 653.24, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* (Nr. 14), *a* = 8.955(4), *b* = 28.571(4), *c* = 9.183(1) Å, β = 99.20(2)°, *V* = 2319(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.871 g cm<sup>-3</sup>, μ(MoKα) = 71.929 cm<sup>-1</sup>, 3291 unabhängige Reflexe, 0 < 2θ < 60.8°, 217 Variable zur Verfeinerung benutzt, *R* = 0.033, *R*<sub>w</sub> = 0.032. Alle Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur, MoKα-Strahlung (λ = 0.71069 Å), θ-2θ-Scan. Strukturlösung mit Direkten Methoden, TEXSAN-Programme. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57807, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Eine Alternative zum vorgeschlagenen Mechanismus der C-C-Kupplung könnte, nach Abspaltung von PMe<sub>3</sub> als erstem Schritt, in der direkten Addition von CS<sub>2</sub> an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung bestehen. Ein Präzedenzfall für diesen Schritt ist die Cycloaddition von CO<sub>2</sub> an den Aminomethylidinkomplex NEt<sub>4</sub>[W(CN)Et<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>]; E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 203. Wir halten diese Variante für weniger wahrscheinlich. Das Cycloaddukt [X(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>W=C(Ph)-C(S)S] wäre ein 16-Elektronen-Komplex ohne starke Stabilisierung des Metallzentrums durch einen π-Donorliganden. Zur Erklärung der Bildung der Endprodukte aus dieser Zwischenstufe müßten noch weitere, bisher nicht bekannte Reaktionsschritte postuliert werden.
- [12] Zur Reaktivität von Thiocarbonylliganden mit Elektrophilen siehe: B. D. Dombek, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1261. Zur Elektrophil-induzierten Kupplung von Alkyldin- und Carbonylliganden siehe: J. D. Protasiewicz, A. Masschelein, S. J. Lippard, *ibid.* **1993**, 115, 808.

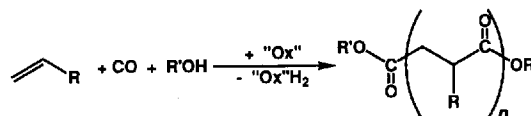
## Palladium-katalysierte enantioselektive Bis-Alkoxy-carbonylierung von Olefinen \*\*

Von Sylvia C. A. Nefkens, Martin Sperrle und Giambattista Consiglio\*

Die Bis-Alkoxy-carbonylierung von Olefinen zu Bernstein-säureestern (Schema 1, *n* = 1) wird gewöhnlich mit PdCl<sub>2</sub> in Gegenwart eines Wasserstoffacceptors durchgeführt<sup>[1]</sup>. Hochselektiv bilden sich Bernsteinsäureester ausgehend von verschiedenen Olefinen mit CuCl<sub>2</sub> unter Zusatz von Natriumbutyrat<sup>[2]</sup>, aber auch mit PdCl<sub>2</sub> in Kombination mit Butylnitrit<sup>[3]</sup>, mit Pd(OAc)<sub>2</sub> in Gegenwart von Benzochinon und Sauerstoff<sup>[4]</sup> sowie mit [Pd(acac)<sub>2</sub>] (Hacac = 2,4-Pentandion) in Anwesenheit von Di-*tert*-butylperoxid<sup>[5]</sup>. Trotz ihrer Aktivität in vielen anderen Carbonylierungsreaktionen<sup>[6–9]</sup> wurden bisher keine ligandenmodifizierten Komplexkatalysatoren vom Typ [PdL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] für diese Reaktion genutzt.

Mit Styrol als Substrat und [(1,10-Phenanthrolin)Pd-(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder [(1,2-Bipyridin)Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] als Katalysatorvorstufe bildet sich Poly(1-oxo-2-phenyltrime-

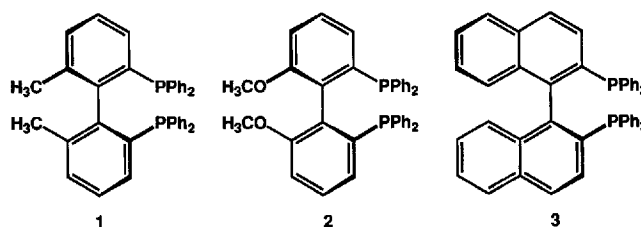
thylen). In Methanol als Lösungsmittel enthalten einige der entstandenen Makromoleküle zwei endständige Methoxy-carbonylgruppen (Schema 1)<sup>[6e]</sup>. Mit größeren Mengen an Oxidationsmittel entstehen Oligomere (Schema 1, *n* = 1, 2 bis 10)<sup>[10]</sup>; mit Diphosphanliganden bilden sich hauptsächlich gesättigte Monoester und α,β-ungesättigte Ester, aber auch geringe Mengen an Bernsteinsäureester<sup>[11]</sup>. Die hohe *syn*-Selektivität der Dicarbonylierungsreaktion<sup>[10]</sup> veranlaßte uns, die enantioselektive Bis-Methoxycarbonylierung zu optisch aktiven Bernsteinsäureestern<sup>[12]</sup> zu untersuchen.



Schema 1.

Mit [Pd((*R,R*)-diop)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup> (diop = 3,4-Bis[(diphenylphosphino)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan) als Katalysatorvorstufe erhält man tatsächlich in Gegenwart von Sn(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*R*)-Phenylbernsteinsäuredimethylester in 29% Ausbeute und mit 30% *ee*. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einem „in-situ“-System erzielt, das [Pd(acac)<sub>2</sub>], (*R,R*)-diop und 2 Äquiv. Trifluoressigsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure enthält. Ein verwandtes „in-situ“-System, bei dem (*R*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*S*)-1',2-bis(diphenylphosphino)-ferrocenyl]ethylamin als chiraler Ligand diente, lieferte vergleichbare Ergebnisse (< 29% *ee*). Analog erhält man Propylbernsteinsäuredimethylester mit 17% *ee*<sup>[13]</sup> und in einer Ausbeute von 4% durch Bis-Methoxycarbonylierung von 1-Penten mit dem diop-haltigen Katalysator.

Die exzellente stereochemische Kontrolle, die bei der Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid<sup>[6g, 14]</sup> (Schema 1, *R* = CH<sub>3</sub>) durch Einsatz atropisomerer Diphosphane erreicht wird, veranlaßte uns, diesen Ligandentyp (Schema 2) auf seine Tauglichkeit bei der enantioselektiven Bis-Methoxycarbonylierung zu überprüfen.



Schema 2.

Eine Reihe von Bis-Methoxycarbonylierungen von Styrol wurde nun unter „in situ“-Bedingungen durchgeführt ([Pd(acac)<sub>2</sub>]/L-L/*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H; Molverhältnis 1:1:2), wobei der chirale Diphosphanligand L-L variiert wurde. Die optischen Ausbeuten der entstandenen Phenylbernsteinsäureester konnten unter Verwendung der enantiomerenreinen atropisomeren Liganden **1–3** auf 82–93% *ee* gesteigert werden (Tabelle 1). Das Maximum von 93% *ee* erhielt man mit 2,2'-Dimethoxy-6,6'-bis(diphenylphosphino)biphenyl **2** (biphemp-OMe) als Ligand, die Chemo-selektivität der Bis-Alkoxy-carbonylierung blieb jedoch gering (37–58%).

Die optische Reinheit des gleichzeitig gebildeten 2-Phenylpropansäuremethylesters war deutlich niedriger (50% *ee* mit **2**). Mit allen überprüften Liganden reagiert bevorzugt dieselbe enantiotopische Seite des Styrols; dies gilt sowohl für die

\* Prof. Dr. G. Consiglio, Dr. S. C. A. Nefkens, Dipl.-Chem. M. Sperrle Eidgenössische Technische Hochschule Laboratorium für Technische Chemie, ETH-Zentrum Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz) Telefax: Int. +1/262-1746

\*\* Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken der Hoffmann-La Roche AG (Dr. E. Broger) für die Überlassung der Liganden **1** und **2**.