

- [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] PMe₃S: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 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 CH₂Cl₂/Hexan erhalten. Kristallographische Daten für **2b**: C₁₆H₂₃OP₂S₂W, *M_r* = 653.24, *P*₂/n (Nr. 14), *a* = 8.955(4), *b* = 28.571(4), *c* = 9.183(1) Å, β = 99.20(2)°, *V* = 2319(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.871 g cm⁻³, μ(MoKα) = 71.929 cm⁻¹, 3291 unabhängige Reflexe, 0 < 2θ < 60.8°, 217 Variable zur Verfeinerung benutzt, *R* = 0.033, *R_w* = 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 PMe₃, als erstem Schritt, in der direkten Addition von CS₂ an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung bestehen. Ein Präzedenzfall für diesen Schritt ist die Cycloaddition von CO₂ an den Aminomethylidinkomplex NEt₄[W(CN)Et₂(CO)₂(μ-PPh₂)₂Mo(CO)₄]; 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)(PMe₃)₂W=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.

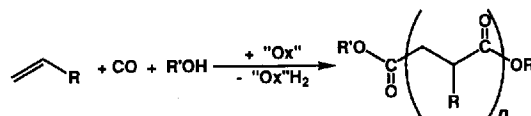
Palladium-katalysierte enantioselektive Bis-Alkoxy-carbonylierung von Olefinen **

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 PdCl₂ in Gegenwart eines Wasserstoffacceptors durchgeführt^[1]. Hochselektiv bilden sich Bernsteinsäureester ausgehend von verschiedenen Olefinen mit CuCl₂ unter Zusatz von Natriumbutyrat^[2], aber auch mit PdCl₂ in Kombination mit Butylnitrit^[3], mit Pd(OAc)₂ in Gegenwart von Benzochinon und Sauerstoff^[4] sowie mit [Pd(acac)₂] (Hacac = 2,4-Pentandion) in Anwesenheit von Di-*tert*-butylperoxid^[5]. Trotz ihrer Aktivität in vielen anderen Carbonylierungsreaktionen^[6–9] wurden bisher keine ligandenmodifizierten Komplexkatalysatoren vom Typ [PdL₂X₂] für diese Reaktion genutzt.

Mit Styrol als Substrat und [(1,10-Phenanthrolin)Pd-(*p*-CH₃C₆H₄SO₃)₂] oder [(1,2-Bipyridin)Pd(CF₃COO)₂] als Katalysatorvorstufe bildet sich Poly(1-oxo-2-phenyltrime-

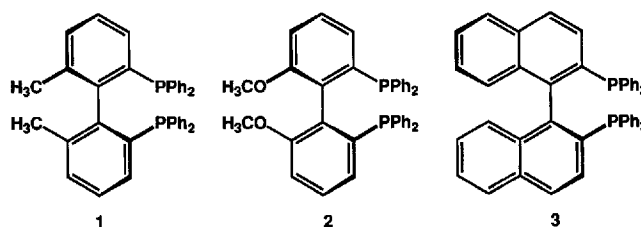
thylen). In Methanol als Lösungsmittel enthalten einige der entstandenen Makromoleküle zwei endständige Methoxy-carbonylgruppen (Schema 1)^[6e]. Mit größeren Mengen an Oxidationsmitteln entstehen Oligomere (Schema 1, *n* = 1, 2 bis 10)^[10]; mit Diphosphanliganden bilden sich hauptsächlich gesättigte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



Schema 1.

Mit [Pd((*R,R*)-diop)(O₂CCF₃)₂]^[10] (diop = 3,4-Bis[(diphenylphosphino)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan) als Katalysatorvorstufe erhält man tatsächlich in Gegenwart von Sn(O₃SCF₃)₂ (*R*)-Phenylbernsteinsäuredimethylester in 29% Ausbeute und mit 30% *ee*. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einem „in-situ“-System erzielt, das [Pd(acac)₂], (*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*^[13] 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^[6g, 14] (Schema 1, *R* = CH₃) 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)₂]/L-L/*p*-CH₃C₆H₄SO₃H; 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**.

Tabelle 1. Enantioselektive Bis-Methoxycarbonylierung von Styrol mit dem Katalysatorsystem [Pd(acac)₂]/L-L/2-*p*-CH₃C₆H₄SO₃H [a].

L-L	Umsatz [%]	MP [b] [%]	MC [c] [%]	DMPS [d] [%]	andere [e] [%]	ee DMPS [f] [%] (abs. Konf.)
(<i>R</i>)-1	51	2	6	37	55	82 (<i>R</i>)
(<i>S</i>)-2	48	3	8	40	49	93 (<i>S</i>)
(<i>S</i>)-3	36	4	6	58	32	90 (<i>S</i>)

[a] Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles. [b] 2-Phenylpropansäuremethylester und 3-Phenylpropansäuremethylester. [c] Zimtsäuremethylester. [d] Phenylbernsteinsäuredimethylester. [e] Oligomere. [f] Enantiomerenüberschuß durch Gaschromatographie bestimmt (siehe Experimentelles).

Hydroalkoxycarbonylierung als auch für die Bis-Methoxycarbonylierung.

Die Chemoselektivität der Reaktion in Richtung auf die Dicarboxylierung kann durch den Einsatz von [Pd(*S*)-biphenyl-OMe](OSO₂CF₃)₂ · 2 H₂O als Katalysatorvorstufe verbessert werden. Variation der im experimentellen Teil angegebenen Reaktionsbedingungen (Styrol/Pd 1000:1 und Styrol/Benzochinon 1:1 in 20 mL CH₃OH^[15]) liefert den Phenylbernsteinsäureester mit 92% *ee* (69% Umsatz, 78% Chemoselektivität). Die Chemoselektivität ist sogar noch höher, wenn man bedenkt, daß auch 2-Phenylbernsteinsäuremethyl (*p*-hydroxyphenyl)ester als Nebenprodukt entstanden ist. Herabsetzen des Kohlenmonoxid-Drucks auf 50 bar führt zu ähnlichen Selektivitäten (83% Chemoselektivität, 91% *ee*) bei 85% Umsatz. Unter diesen Bedingungen scheint Zimtsäuremethylester das überwiegende Nebenprodukt zu sein. Die Tatsache, daß von zwei möglichen α,β -ungesättigten Estern nur der Zimtsäureester gebildet wird, läßt vermuten, daß ein β -Alkoxycarbonylalkyl-Palladiumkomplex die gemeinsame Zwischenstufe sowohl bei der Bildung des α,β -ungesättigten Esters als auch bei der Bildung des Diesters ist^[11]. Kontrollexperimente zeigten, daß die Bernstein-säureester nicht über die ungesättigten Ester gebildet werden^[8c].

Die Entwicklung von Katalysatoren, die eine vollständige Regioselektivität verbunden mit hoher enantiofacialer Selektion bei der Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid^[6f–h] bewirken, zeigt Möglichkeiten auf, hohe Enantio-selektivitäten auch in der Synthese von Bernstein-säurederivaten ohne Arylsubstituenten zu erreichen.

Experimentelles

0.14 mmol der Katalysatorvorstufe, 18 mmol Benzochinon und 36 mmol Styrol in 15 mL Methanol wurden unter Stickstoff in einen 250-mL-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit Glaseinsatz gegeben und unter einem CO-Druck von 350 bar 20 h auf 50°C erhitzt. Anschließend ließ man den Autoklaven auf Raumtemperatur abkühlen und ließ das Restgas ab. Direkt im Anschluß daran wurde eine quantitative gaschromatographische Analyse an Hewlett-Packard-HP1-(50 m) und Macherey-Nagel-OV1-Säulen (10 m) mit Acetophenon als internem Standard durchgeführt. Das Methanol wurde dann im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand in ca. 50 mL Toluol aufgenommen, wobei der Großteil an Hydrochinon ausfiel. Das Filtrat wurde erneut eingedampft, der Rückstand über eine Kugelrohr-Destillationsapparatur fraktioniert und jede Fraktion säulenchromatographisch an Kieselgel (70–230 mesh) gereinigt (Laufmittel: Hexan/Ether 3:1). Die Produkte wurden NMR-spektroskopisch und durch GC-MS-Kopplung charakterisiert [10]. Der Enantiomerenüberschuß wurde gaschromatographisch mit Cyclodextrin als stationärer Phase bestimmt (Macherey-Nagel-Lipodex-E-Säule (50 m)).

Eingegangen am 10. Juli 1993 [Z 6203]

- [1] a) D. M. Fenton, P. J. Steinwand, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2034–2035; b) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2712–2716; c) S. Toda, M. Miyamoto, H. Kinoshita, K. Inonata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *64*, 3600–3606; d) Übersicht: J. Tsuji, *Synthesis* **1990**, 739–749.
[2] a) D. E. James, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1810–1823; b) D. E. James, L. F. Hines, J. K. Stille, *ibid.* **1976**, *98*, 1806–1809; c) J. K. Stille, R. Divakaruni, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3474–3482.

- [3] P. Bréchet, Y. Chauvin, D. Commereuc, L. Saussine, *Organometallics* **1990**, *9*, 26–30.
[4] E. Drent (Shell), EP-B 231 044, **1986**; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 166 984.
[5] G. E. Morris, D. Oakley, D. A. Pippard, D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 410–411.
[6] a) A. Sen, T.-W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520–3522; b) T.-W. Lai, A. Sen, *Organometallics* **1984**, *3*, 866–870; c) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235–251; d) P. Corradini, C. De Rosa, A. Panunzi, G. Petrucci, P. Pino, *Chimia* **1990**, *44*, 52–54; e) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 992–994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 989–991; f) A. Batistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *ibid.* **1992**, *104*, 306–307 bzw. **1992**, *31*, 303–305; g) M. Barsacchi, A. Batistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3604–3606; h) A. Batistini, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1766–1769; i) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894–5895; j) J. C. W. Chien, A. X. Zhao, F. Xu, *Polym. Bull. (Berlin)* **1992**, *28*, 315–318.
[7] a) C. Pisano, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 421–423; b) V. N. Zudin, G. N. Il'ich, V. A. Likhobobov, Y. I. Yermakov, *ibid.* **1992**, 545–546; c) C. Pisano, Dissertation Nr. 10076, ETH Zürich, **1993**; d) C. Pisano, A. Mezzetti, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 20–22.
[8] a) F. J. Waller, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1982**, *27*, 611–613; b) G. Cometti, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C31–C32; c) S. C. A. Nefkens, Dissertation Nr. 9939, ETH Zürich, **1992**.
[9] a) J. J. Mrowca (Dupont), US-B 3876672, **1972**; *Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 30432; vgl. auch BE-B 825 835, **1975**; b) E. Drent (Shell), EP-B 220 767, **1986**; *Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 39199.
[10] C. Pisano, S. C. A. Nefkens, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1975–1978.
[11] Für die Bildung der gesättigten Monoester ist die Gegenwart eines Oxidationsmittels nicht erforderlich. Ein Katalysezyklus, der mit einer Hydrido-palladium- oder Alkoxycarbonylpalladium-Zwischenstufe beginnt, könnte zur Bildung dieser Produkte führen. Die α,β -ungesättigten Ester und Diester können nur ausgehend von einer Alkoxycarbonylpalladium-Zwischenstufe gebildet werden: D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 428–434.
[12] Optisch aktive Bernsteinsäurederivate: a) H. Jendrala, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3671–3672; b) J. J. Talley (Monsanto), US-B 4939 288, **1989**, *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 211 382. Zu möglichen Anwendungen optisch aktiver Phenylbernsteinsäure siehe: A. Kleemann, J. Engel, *Pharmazeutische Wirkstoffe*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 718.
[13] ¹H-NMR-spektroskopisch mit [Eu(hfc)₃] als chiraalem Shift-Reagens bestimmt.
[14] A. Batistini, ETH Zürich, unveröffentlichte Ergebnisse.
[15] Für die ausschließliche Bildung des Bernstein-säureesters ist theoretisch ein 1:1-Verhältnis von Oxidationsmittel zu Olefin erforderlich. Um am Ende der Reaktion einen großen Überschuß an unreaktiertem Benzochinon zu vermeiden, wurde bei den ersten Umsetzungen, die nur wenig selektiv zu Bernstein-säureestern führten, Styrol und Benzochinon im Molverhältnis 2:1 eingesetzt.

Neuartige Öffnung von P₄S₃-Käfigen durch ein Organometall-Radikal: Synthese und Struktur von [Cp₂Cr₄(CO)₉(P₄S₃)]**

Von Lai Yoong Goh*, Wei Chen und Richard C. S. Wong

Das Organometall-Radikal [CpCr(CO)₃] induziert die Abspaltung von E₂- und E₃-Einheiten (E = P, As) aus P₄- und As₄, die als μ,η^2 - bzw. η^3 -koordinierende Liganden stabilisiert werden können^[1, 2]. Kürzlich wurde bei einer derartigen Reaktion auch der neue, ungewöhnliche Komplex {[CpCr(CO)₂]₅P₁₀} erhalten, der einen aus zehn Phosphor-Atomen aufgebauten Liganden enthält^[3]. Wir haben nun diese Untersuchungen auch auf gemischtatomige Käfigverbindungen wie P₄S₃ ausgeweitet. Bei der Reaktion von {[CpCr(CO)₃]₂} mit P₄S₃, die ohne Fragmentierung der P-S-

[*] Prof. Dr. L. Y. Goh, Dr. W. Chen, R. C. S. Wong
Department of Chemistry, University of Malaya
59100 Kuala Lumpur (Malaysia)
Telefax: Int. + 3/75-73661

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Malaya und dem malaysischen IRPA-Programm (IPRA = Intensification of Research in Priority Areas) gefördert (Förder-Nr. 04-07-04-211).