

- [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. Brodhurst, *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_3S : $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.77$ ($J(\text{P},\text{H}) = 13.1$ Hz) (J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Smis, H. D. Kaez, *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 Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ erhalten. Kristallographische Daten für **2b**: $C_{16}\text{H}_{23}\text{OP}_2\text{S}_2\text{W}$, $M_r = 653.24$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.955(4)$, $b = 28.571(4)$, $c = 9.183(1)$ Å, $\beta = 99.20(2)^\circ$, $V = 2319(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.871 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.929 \text{ cm}^{-1}$, 3291 unabhängige Reflexe, $0 < 2\theta < 60.8^\circ$. 217 Variable zur Verfeinerung benutzt, $R = 0.033$, $R_w = 0.032$. Alle Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), θ -2 θ -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, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[11] Eine Alternative zum vorgeschlagenen Mechanismus der C-C-Kupplung könnte, nach Abspaltung von PM_3 , als erstem Schritt, in der direkten Addition von CS_2 an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung bestehen. Ein Präzedenzfall für diesen Schritt ist die Cycloaddition von CO_2 an den Aminomethylidkomplex $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CNET}_2)_2(\text{CO})_2(\mu-\text{PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$: 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 $[\text{X}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{S})\text{S}]$ 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 Alkylidin- 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**

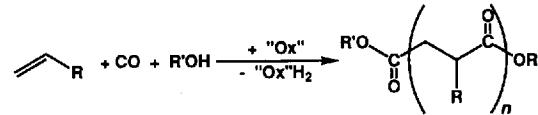
Die Bis-Alkoxy carbonylierung von Olefinen zu Bernsteinäureestern (Schema 1, $n=1$) wird gewöhnlich mit PdCl_2 in Gegenwart eines Wasserstoffacceptors durchgeführt^[11]. Hochselektiv bilden sich Bernsteinäureester ausgehend von verschiedenen Olefinen mit CuCl_2 unter Zusatz von Natriumbutyrat^[12], aber auch mit PdCl_2 in Kombination mit Butylnitrit^[13], mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart von Benzochinon und Sauerstoff^[14] sowie mit $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (Hacac = 2,4-Pentandion) in Anwesenheit von Di-*tert*-butylperoxid^[15]. Trotz ihrer Aktivität in vielen anderen Carbonylierungsreaktionen^[6–9] wurden bisher keine ligandenmodifizierten Komplezkatalysatoren vom Typ $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$ für diese Reaktion genutzt.

Mit Styrol als Substrat und $[(1,10\text{-Phenanthrolin})\text{Pd}-(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ oder $[(1,2\text{-Bipyridin})\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ als Katalysatorvorstufe bildet sich Poly(1-oxo-2-phenyltrime-

[*] 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**.

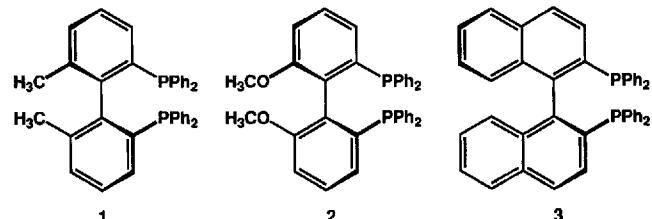
thylen). In Methanol als Lösungsmittel enthalten einige der entstandenen Makromoleküle zwei endständige Methoxy-carbonylgruppen (Schema 1)^[6e]. Mit größeren Mengen an Oxidationsmittel entstehen Oligomere (Schema 1, $n = 1$, 2 bis 10)^[10]; mit Diphasphanliganden bilden sich hauptsächlich gesättigte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



Schema 1.

Mit $[\text{Pd}((R,R)\text{-diop})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ ^[10] (diop = 3,4-Bis[(di-phenylphosphino)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan) als Katalysatorvorstufe erhält man tatsächlich in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (*R*)-Phenylbernsteinäuredimethylester in 29 % Ausbeute und mit 30 % ee. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einem „in-situ“-System erzielt, das $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, (*R,R*)-diop und 2 Äquiv. Trifluoressigsäure oder *p*-Tolulsulfinsäure enthielt. 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 Propylbernsteinäuredimethylester mit 17 % ee^[13] und in einer Ausbeute von 4 % durch Bis-Methoxy carbonylierung von 1-Penten mit dem diop-haltigen Katalysator.

Die exzellente stereochemische Kontrolle, die bei der Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid^[6g, 14] (Schema 1, $R = \text{CH}_3$) durch Einsatz atropisomerer Diphasphane erreicht wird, veranlaßte uns, diesen Ligandentyp (Schema 2) auf seine Tauglichkeit bei der enantioselektiven Bis-Methoxy carbonylierung zu überprüfen.



Schema 2.

Eine Reihe von Bis-Methoxy carbonylierungen von Styrol wurde nun unter „in situ“-Bedingungen durchgeführt ($[\text{Pd}(\text{acac})_2]/[\text{L-L}/p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; Molverhältnis 1:1:2), wobei der chirale Diphasphanligand L-L variiert wurde. Die optischen Ausbeuten der entstandenen Phenylbernsteinäureester 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 Chemoselektivität der Bis-Alkoxy carbonylierung blieb jedoch gering (37–58 %).

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

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

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

[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 Dicarbonylierung kann durch den Einsatz von [Pd(S)-bi-phemp-OMe)(OSO₂CF₃)₂ · 2H₂O] 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% Chemoselktivität). Die Chemoselktivität 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% Chemoselktivität, 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 -Alkoxy carbonylalkyl-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 Bernsteinsäureester nicht über die ungesättigten Ester gebildet werden^[8c].

Die Entwicklung von Katalysatoren, die eine vollständige Regioselktivität verbunden mit hoher enantiofacialer Selektion bei der Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid^[6f–h] bewirken, zeigt Möglichkeiten auf, hohe Enantioselektivitäten auch in der Synthese von Bernsteinsäurederivaten 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 Acetonphenon 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. Inoinata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *64*, 3600–3606; d) Übersicht: T. 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. Bréchot, Y. Chauvin, D. Commereuc, L. Saussine, *Organometallics* **1990**, *9*, 26–30.

[4] E. Drent (Shell), EP-B 231044, **1986**; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 166984.

[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. Petracci, P. Pino, *Chimia* **1990**, *44*, 52–54; e) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petracci, 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'Inich, V. A. Likholobov, Y. I. Yermakov, *ibid.* **1992**, 545–546; c) C. Pisano, Dissertation Nr. 10067, 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 825835, **1975**; b) E. Drent (Shell), EP-B 220767, **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 Katalysecyclus, der mit einer Hydrido-palladium- oder Alkoxy carbonylpalladium-Zwischenstufe beginnt, könnte zur Bildung dieser Produkte führen. Die α,β -ungesättigten Ester und Diester können nur ausgehend von einer Alkoxy carbonylpalladium-Zwischenstufe gebildet werden: D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 428–434.

[12] Optisch aktiver Bernsteinsäurederivate: a) H. Jendralla, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3671–3672; b) J. J. Talley (Monsanto), US-B 4939288, **1989**, *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 211382. 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 chiralem Shift-Reagens bestimmt.

[14] A. Batistini, ETH Zürich, unveröffentlichte Ergebnisse.

[15] Für die ausschließliche Bildung des Bernsteinsäureesters ist theoretisch ein 1:1-Verhältnis von Oxidationsmittel zu Olefin erforderlich. Um am Ende der Reaktion einen großen Überschub an unreaktiertem Benzochinon zu vermeiden, wurde bei den ersten Umsetzungen, die nur wenig selektiv zu Bernsteinsäureestern führten, Styrol und Benzochinon im Molverhältnis 2:1 eingesetzt.

Neuartige Öffnung von P₄S₃-Käfigen durch ein Organometall-Radikal: Synthese und Struktur von [Cp₄Cr₄(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)₃}₅P₁₀] erhalten, der einen aus zehn Phosphoratomen aufgebauten Liganden enthält^[3]. Wir haben nun diese Untersuchungen auch auf gemischtkomponentige 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. + 603/75-73661

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