

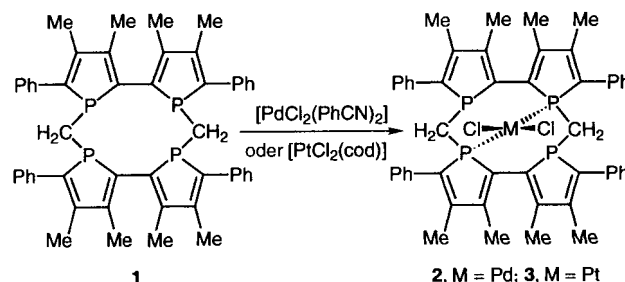
- [11] Ähnliche agostische Bindungen zu zwei der drei Methylwasserstoffatomen gibt es in  $[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ :  $\text{Zr}\cdots\text{H} = 2.25(3)$  und  $2.30(3)$  Å; in  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  sind diese Wechselwirkungen dagegen deutlich schwächer:  $\text{Zr}\cdots\text{H}$  2.44(3) und 2.47(3) Å [4].
- [12] C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1966**, *187*, 1021; J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1655; J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.
- [13] Die „Constraint-geometry“-Komplexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]$  katalysieren in Gegenwart von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  die Copolymerisation von Ethen mit 1-Octen: D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, *Organometallics* **1995**, *14*, 3132. Über die „lebende“ Oligomerisation von Ethen mit aktivatorfreiem  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrR}(\text{2,3-Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$  wurde kürzlich berichtet: B. Hessen, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11670.
- [14] Im Unterschied dazu liefert die Propenpolymerisation mit  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung: J. Saßmannshausen, M. Bochmann, J. Rösch, D. Lilge, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] Im Gegensatz zur einfachen Übertragung eines  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  auf ein Zr-Atom ist  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gegenüber Elektrophilen wie  $\text{BBr}_3$  oder  $\text{Br}_2$  inert. Bei höherer Temperatur und langen Reaktionszeiten wurde  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Übertragung festgestellt: R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 939.
- [16] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 105.
- [17] a) Kristallstrukturanalyse von  $4\text{c} \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ : Ein orangefarbenes Parallelepiped mit den Ausmaßen  $0.15 \times 0.17 \times 0.50$  mm wurde aus Diethylether erhalten. Enraf-Nonius-CAD-4F<sup>2</sup>-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator,  $\Delta\omega = 0.90 + 0.34\tan\theta$ ), Meßtemperatur 130 K. Kristalldaten:  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{BF}_5\text{Zr} \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $M = 828.58$  monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.903(1)$ ,  $b = 18.430(1)$ ,  $c = 13.389(1)$  Å,  $\beta = 96.08(1)^\circ$ ,  $V = 3166.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.738 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 4.64 \text{ cm}^{-1}$ , 5128 Reflexe mit  $F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)$ , 6264 unabhängige Reflexe im Bereich  $2.2 \leq 2\theta \leq 56.0^\circ$  ( $-15 \leq h \leq 8$ ,  $-1 \leq k \leq 20$ ,  $0 \leq l \leq 17$ ). Die Struktur wurde nach der Patterntermethode gelöst und mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93 [21]); das Modell wurde mit Direkten Methoden erweitert (DIRDIF [23]). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Das Diethylether-Solvatmolekül war um ein Inversionszentrum fehlgeordnet. Die Programme PLATON [24] (geometrische Daten) und PLUTO [25] (Strukturdiagramm) wurden verwendet. Die  $R$ -Werte sind  $wR_2 = 0.0783$ , und  $R = 0.0318$  für  $F$ -Werte von 5128 Reflexen mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ;  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0429P)^2 + 1.6097P]^{-1}$ ,  $\text{GOF} = 1.066$ , 566 Parameter, max./min. Restelektronendichte  $0.54/-0.48 \text{ e Å}^{-3}$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100329“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [18] Für eine Diskussion von B-C-Bindungslängen siehe: G. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58, zit. Lit.
- [19] J. B. Blenkins, H. J. de Liefde Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 383; G. Erker, K. Berg, R. Bann, G. Schroth, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1383; J. Blenkins, B. Hessen, F. van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 459.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [22] P. McArdle, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 65.
- [23] P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. Gracia-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, DIRDIF-96, Universität Nijmegen, **1996**.
- [24] A. L. Spek, PLATON (Programm für die automatisierte Molekülgeometrieanalyse), Universität Utrecht, **1996**.
- [25] A. Meetsma, PLUTO (Programm zur Erstellung von Strukturdiagrammen), Universität Groningen, **1996**.

## Der Einsatz eines zehngliedrigen Tetraphospholmakrocyclus zur Verlängerung der Lebensdauer von Palladiumkatalysatoren

François Mercier, Frank Laporte, Louis Ricard, François Mathey,\* Marc Schröder und Manfred Regitz

Kurzlebige  $[\text{PdL}_2]$ -Komplexe ( $\text{L}$  = Phosphanligand) sind die aktiven Spezies in vielen Reaktionen und Verfahren,<sup>[1]</sup> z. B. in der Heck-Reaktion<sup>[2]</sup> und der Stille-Kreuzkupplung.<sup>[3]</sup> Bei einigen Reaktionen, besonders bei solchen, die wie die Heck-Reaktion bei recht hohen Temperaturen durchgeführt werden, geht der Katalysator aber durch Abscheidung als unlöslicher Niederschlag irreversibel verloren.<sup>[4]</sup> Kürzlich berichteten wir über leicht zugängliche Tetraphospholmakrocyclen verschiedener Ringgröße (9–16 Ringglieder).<sup>[5]</sup> Sie weisen eine niedrige Inversionsbarriere von ca.  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$  an den Phosphoratomen auf, die durch deren Einbindung in die Phospholringe bedingt ist.<sup>[6]</sup> Darum verhält sich ein Gemisch sehr verschiedener Stereoisomere einer der Verbindungen gegenüber einem Übergangsmetallzentrum wie das zur Koordination am besten geeignete Stereoisomer.

Wegen der großen Bedeutung von Palladiumkatalysatoren in der organischen Synthese untersuchten wir die Eigenschaften des Palladiumkomplexes eines der am leichtesten zugänglichen Tetraphosphole, des zehngliedrigen Makrocyclus **1**. Die Umsetzung von **1** mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  in Dichlormethan lieferte den roten 1:1-Komplex **2**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse



eindeutig charakterisiert wurde (Abb. 1). Das Palladiumatom in **2** ist diagonal chelatisiert, und die Koordinationssphäre am Metallzentrum ist quadratisch-planar bei *cis*-Anordnung der Phosphor- und Chloratome. Der Pd-P1-Abstand ist mit  $3.79$  Å auffällig kurz. Die Winkel vom freien Elektronenpaar an P1(P1') zum Pd-Atom wurden zu  $72^\circ$  berechnet. Es liegt also offensichtlich eine Wechselwirkung zwischen den nicht-koordinierenden Phosphoratomen und dem Palladiumatom durch den Raum vor. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen zweier nichtäquivalenter, stark koppelnder P-Atome ( $^2J(\text{P},\text{P}) = 79 \text{ Hz}$ ). Dies ist beim analogen Platinkomplex **3** ähnlich ( $^2J(\text{P},\text{P}) = 65 \text{ Hz}$ ), wobei erwartungsgemäß auch Pt/P-Kopplungen auftreten ( $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3149 \text{ Hz}$ ). Eine Spektrensimulation weist zudem auf eine Kopplung zwischen dem

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. F. Mercier, Dr. F. Laporte, Dr. L. Ricard  
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“ URA 1499  
DCPH Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. +1/6933-3990  
E-mail: francoismathey@polytechnique.fr  
Dipl.-Chem. M. Schröder, Prof. Dr. M. Regitz  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern

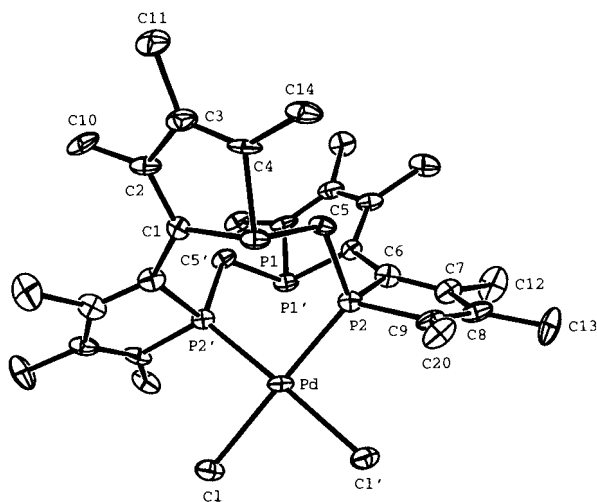


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Zur besseren Übersicht sind nur die *ipso*-C-Atome der Phenylsubstituenten dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd–Cl 2.344(2), Pd–Cl' 2.346(2), Pd–P2 2.261(2), Pd–P2' 2.264(2), Pd–P1 3.78; Cl–Pd–Cl' 89.0(1), Cl–Pd–P2' 89.18(6), Cl'–Pd–P2 89.16(6), P2–Pd–P2' 93.2(1).

Platinatom und den nichtkoordinierenden Phosphoratomen hin ( $J(\text{Pt}, \text{P}) \approx 127 \text{ Hz}$ ).

Die Strukturmerkmale des  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexes **2** lassen vermuten, daß eine Stabilisierung von  $[\text{Pd}^0(\text{I})]$ -Intermediaten wegen der wiegenartigen Konformation von **1** als Komplexligand und der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare von **1** mit dem 14-Valenzelektronen-Metallzentrum durch den Raum möglich ist. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurde das Verhalten von **1** mit dem des gut untersuchten Trifurylphosphanliganden  $\text{Fu}_3\text{P}$  in der palladiumkatalysierten Stille-Kreuzkupplung<sup>[7, 8]</sup> verglichen. Zwei Arten von Katalysatorsystemen wurden für diesen Vergleich verwendet: Das klassische erste System bestand aus einer Mischung von einem Äquivalent  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit vier P-Donoren (entsprechend einem Äquivalent von **1**). Das zweite System enthielt zusätzlich zwei Äquivalente  $\text{CuI}$ .<sup>[8]</sup> Die Lebensdauer des Katalysators wurde ermittelt, indem man nach dem Ende der Kupplung von  $\text{PhI}$  mit  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSnBu}_3$  den verbrauchten Katalysatoransatz durch weitere Reagenszugabe regenerierte. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ein Vergleich dieser Daten deutet darauf hin, daß mit dem Makrocyclen **1** ein geringfügig weniger aktiver Katalysator gebildet wird als mit  $\text{Fu}_3\text{P}$  (Nr. 1 und 2 sowie 7 und 8 a), in Einklang mit der vermuteten höheren

Tabelle 1. Stille-Kupplung von Iodobenzol mit Tributylvinylzinn.

Nr.	Phosphan	Katalysator [Mol-%]	$T$ [°C]	$t$ [h]	Umsatz [%][a]	Beobachtung
1	$\text{Fu}_3\text{P}$	$\text{Pd}(5)$	50	3	100	
2	<b>1</b>	$\text{Pd}(5)$	50	3	85	
3	$\text{Fu}_3\text{P}$	$\text{Pd}(1)$	80–90	3	100	Pd-Niederschlag
4	<b>1</b>	$\text{Pd}(1)$	80–90	3	95	
5a	$\text{Fu}_3\text{P}$	$\text{Pd}/\text{Cu}(1)$	80–90	3	100	Pd-Niederschlag
5b	$\text{Fu}_3\text{P}$	$\text{Pd}/\text{Cu}(1)$	80–90	3	66	
6	<b>1</b>	$\text{Pd}/\text{Cu}(1)$	80–90	3	100	
7	$\text{Fu}_3\text{P}$	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	5	85	
	$\text{Fu}_3\text{P}$	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	18	85	
8a	<b>1</b>	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	5	50	
	<b>1</b>	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	20	90	
	<b>1</b>	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	40	100	
8b	<b>1</b>	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	24	94	
8c	<b>1</b>	$\text{Pd}/\text{Cu}(0.25)$	60	24	95	

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

Stabilität des  $[\text{Pd}(\text{I})]$ -Katalysators. Weiterhin ist die Lebensdauer dieses Katalysators viel größer als die der  $[\text{Pd}(\text{Fu}_3\text{P})_2]$ -Spezies. Tatsächlich trat oft gegen Ende des Katalysezyklus mit  $\text{Fu}_3\text{P}$  (Nr. 3 und 5a) ein schwarzer Niederschlag auf, und die Aktivität des Katalysators fiel nach einiger Zeit beträchtlich ab (Nr. 7). Eine Reaktivierung des Katalysators gelingt im Falle des makrocyclischen Liganden **1**, auch bei sehr geringer Konzentration (Nr. 8a–c), jedoch nicht mit dem  $\text{Fu}_3\text{P}$ -Liganden (Nr. 5a, b). Daher ist der  $[\text{Pd}(\text{I})]$ -Katalysator viel kostengünstiger als  $[\text{Pd}(\text{Fu}_3\text{P})_2]$ .

Ähnliche Ergebnisse wie bei der Stille-Kupplung erhielten wir bei der Pd-katalysierten Allylierung des Malonsäureesteranions (Tabelle 2).<sup>[9]</sup> Hier ist der Palladiumkomplex von **1** der beste

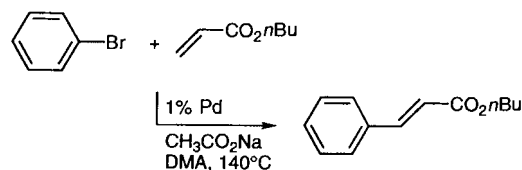
Tabelle 2. Palladiumkatalysierte Reaktion von  $\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{OAc}$  mit  $\text{NaCH}(\text{COOMe})_2$  [a].

Nr.	Phosphan	$\text{Pd}$ [Mol-%]	$t$ [h]	Umsatz [%][b]
1	<b>1</b>	0.5	3	95
2	$\text{Fu}_3\text{P}$	0.5	3	60
3	$\text{Ph}_3\text{P}$	0.5	3	10
4	$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$	0.5	3	98
5	$1 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$	0.5	3	72
6	<b>1</b>	0.05	48	100
7	$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$	0.05	48	93

[a] In THF bei Raumtemperatur. [b] Es entstanden stets Spuren von  $(\text{PhCH}=\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{COOMe})_2$ .

Katalysator, besonders bei niedrigen Konzentrationen (Nr. 6). Bemerkenswerterweise hat die diagonale Komplexierung eines  $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ -Fragments<sup>[5]</sup> durch zwei der vier freien Elektronenpaare von **1** einen drastischen Abfall der Aktivität des Katalysators zur Folge (Nr. 1 und 5). Dies bestätigt den positiven Effekt der nichtkomplexierenden P-Atome von **2** auf die katalytische Aktivität.

Außerdem haben wir unser Katalysatorsystem bei der Heck-Reaktion in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) mit den Palladacyclen von Herrmann et al. verglichen.<sup>[4]</sup> Nach 48 h wurde ein



Umsatz von 89% und mit dem Katalysator von Herrmann et al. einer von 96% festgestellt. Allerdings war unser Katalysator noch sehr aktiv, so daß eine zusätzliche Reaktionsdauer von 48 h zur quantitativen Umsetzung führte. Die außerordentliche Resistenz unseres Systems gegenüber Zersetzung wurde somit nachgewiesen.

### Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von 0.39 g ( $0.5 \times 10^{-3}$  mol) **1** in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden unter Argon tropfenweise 0.20 g ( $0.5 \times 10^{-3}$  mol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde zweimal mit 1 mL heißem Benzol extrahiert. Aus den Extrakten schied sich nach einiger Zeit bei Raumtemperatur dunkelrote Kristalle von **2** ab: Ausbeute 0.43 g (90%).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -11.50, 22.76$  (AB-System,  $^2J(\text{A}, \text{B}) = 79.4 \text{ Hz}$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.82$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (d,  $^4J(\text{H}, \text{P}) = 3.1 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (br., 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (d,  $^4J(\text{H}, \text{P}) = 1.4 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{CH}_3$ ), 6.60–7.90 (m, 20H; Ph);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.3, 15.52, 15.71, 17.64$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 21.97 (pseudo-t;  $\text{CH}_2$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $2 \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ : C 64.35, H 5.20, P 12.53, Cl 10.76; gef.: C 64.47, H 5.35, P 13.20, Cl 10.67.

3: Zu einer Lösung von 0.039 g ( $0.05 \times 10^{-3}$  mol) **1** in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden unter Argon tropfenweise 0.020 g ( $0.05 \times 10^{-3}$  mol)  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben (cod = 1,5-Cyclooctadien). Der Ansatz wurde 15 min auf 40 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und mit 5 mL Diethylether versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.040 g (80%).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -8.50, 9.17$  (AB-System,  $^1J(\text{P}_A, \text{Pt}) = 3149$  Hz,  $^1J(\text{P}_B, \text{Pt}) = 127$  Hz,  $^2J(\text{P}_A, \text{P}_B) = 65.0$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.34$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (d,  $^2J(\text{H}, \text{P}) = 1.7$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 6.11–7.40 (m, 20H; Ph);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 14.17, 15.84, 16.04, 16.34$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 20.0 (pseudo-t;  $\text{CH}_2$ ).

Stille-Kupplung: Die benötigte Katalysatormenge wurde unter Argon bei Raumtemperatur in einem wasserfreien Schlenkrohr in entgastem DMF (3 mL) hergestellt. Dazu wurden entweder  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 Äquiv.) und Tri-2-furylphosphan (4 Äquiv.) oder  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1 Äquiv.) und **1** (1 Äquiv.) 15 min bei 40 °C gerührt. 0.112 mL ( $1 \times 10^{-3}$  mol) Iodobenzol wurden bei Raumtemperatur zu dem frisch hergestellten Katalysator gegeben und nach 15 min 0.292 mL ( $1 \times 10^{-3}$  mol) Tributylvinylzinn. Falls erforderlich, wurde anschließend  $\text{CuI}$  (2 Äquiv.) hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß wurde in ein thermostatisiertes Wärmebad getaucht und der Reaktionsverlauf gaschromatographisch mit einem Varian-3400-Gerät (WCOT-Kapillarsäule 25 m/0.25 mm, stationäre Phase CP-SiP-SCB, 40 → 220 °C) verfolgt.

Palladiumkatalysierte Allylierung: Eine 60proz. Dispersion von NaH in Mineralöl ( $1.25 \times 10^{-3}$  mol) wurde zweimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen, in 4 mL THF suspendiert, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren langsam mit einer Lösung von Malonsäuredimethylester (1.2 Äquiv.) versetzt. Nach vollständiger Umsetzung wurde die Lösung des Natriumsalzes unter Argon über eine Kanüle in ein 50-mL-Gefäß überführt, in dem sich 1-Acetoxy-3-phenyl-2-propen ( $1.2 \times 10^{-3}$  mol) und der frisch zubereitete Katalysator befanden. Den Katalysator erhielt man durch Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  (1 Äquiv.) (dba = Dibenzylidenacetone) mit dem Phosphan (4 Äquiv.) in jeweils 1 mL THF und Rühren bei Raumtemperatur (im Fall von **1** und **1**· $\text{Mo}(\text{CO})_4$  wurde der Katalysator analog mit dem Tetraphosphol (1 Äquiv.) in 1 mL THF hergestellt, wobei noch 15 min bei 50 °C gerührt wurde). Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Umsatz  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch aus der Lösung des Rohprodukts bestimmt. Der Ansatz wurde mit Eisessig verdünnt, mit Diethylether extrahiert, und die Extrakte wurden mit Kochsalzlösung gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhielt man ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (80/20) gereinigt wurde.

Heck-Reaktion: Unter Argon wurden das Arylbromid ( $5 \times 10^{-3}$  mol), DMA (5 mL), Acrylsäure-*n*-butylester ( $5.5 \times 10^{-3}$  mol) und wasserfreies Natriumacetat (0.5 g) in einem 50-mL-Zweihalskolben auf 140 °C erhitzt, und die frisch hergestellte (siehe oben) Katalysatorlösung (1 Äquiv. in 1 mL DMA) wurde schnell hinzugefügt. Der Umsatz des Arylbromids wurde gaschromatographisch an kleinen Proben (50 µL) der Rohlösung (+ 2 mL Aceton) verfolgt.

Eingegangen am 11. März,  
veränderte Fassung am 23. Juni 1997 [Z10229]

**Stichwörter:** Homogene Katalyse · Palladium · Platin · P-Liganden

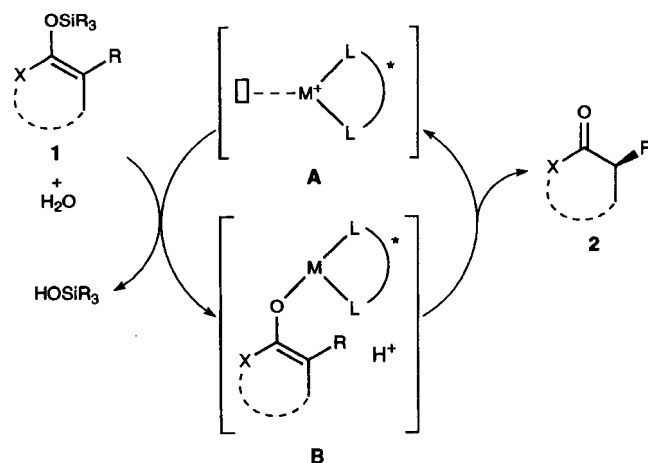
- [1] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1995.
- [2] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379.
- [3] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [4] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemer, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844.
- [5] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306.
- [6] W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205. Theoretische Untersuchungen: L. Nyulaszi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 586.
- [7] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
- [8] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wong, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905.
- [9] Über diesen Reaktionstyp wird zusammenfassend berichtet in Lit. [1], S. 290–422.
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100247“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

## Zur katalytischen asymmetrischen Protonierung von Silyl-Enolethern mit chiralen Palladiumkomplexen\*\*

Masaharu Sugiura und Takeshi Nakai\*

Die enantioselektive Protonierung prochiraler Enolate durch chirale Brønsted-Säuren hat in jüngster Zeit als allgemeine Strategie zur asymmetrischen Synthese  $\alpha$ -substituierter Carbonylverbindungen viel Beachtung gefunden.<sup>[1]</sup> Während beim überwiegenden Teil der bisher beschriebenen Verfahren die chirale Brønsted-Säure im Überschuß eingesetzt werden muß, wurden auch Fortschritte hinsichtlich einer katalytischen Verwendung chiraler Säuren in Verbindung mit stöchiometrischen Mengen einer achiralen Protonenquelle erzielt.<sup>[2]</sup> Wir berichten hier über ein neuartiges Verfahren zur katalytischen asymmetrischen Protonierung von Silyl-Enolethern, bei dem Wasser als Protonenquelle und ein chiraler Palladiumkomplex als Katalysator dient.

Schema 1 verdeutlicht unsere Arbeitshypothese:<sup>[3]</sup> Ein chiraler Übergangsmetallkomplex **A** sollte, wenn er koordinativ un-



Schema 1. Die Arbeitshypothese.

gesättigt ist, einen Silyl-Enolether **1** aktivieren und den Angriff von Wasser am Silylrest – unter Bildung des chiralen Metall-enolates **B** und des Silanols – fördern. Das Enolat **B** sollte durch Wasser diastereoselektiv protoniert werden, wobei unter Regeneration von **A** das enantiomerenangereicherte Keton **2** entsteht. Die Verwirklichung dieses neuen Konzepts erfordert, daß der chirale Übergangsmetallkomplex auch in Gegenwart von Wasser und des gebildeten Ketons vorzugsweise den Enolether aktiviert. Aufgrund dieser Überlegungen wählten wir als Katalysatoren chirale, kationische Palladiumkomplexe. Kürzlich berichteten Shibasaki et al., daß der aus  $[\text{PdCl}_2\{(R)\text{-binap}\}]$  (binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl) und  $\text{AgOTf}$  (1:1) in Gegenwart von 4Å-Molekularsieb in wasserhaltigem DMF hergestellte chirale, kationische Palladiumkomplex ein wirksamer Katalysator für asymmetrische Aldolreaktionen ist und daß dies auf die Rolle eines chiralen Palladium-Enolats als Zwischenprodukt zurückzuführen ist.<sup>[4]</sup>

[\*] Prof. T. Nakai, Dr. M. Sugiura  
Department of Chemical Technology  
Tokyo Institute of Technology  
Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5734-2885  
E-mail: takeshi@o.cc.titech.as.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (JSPS) („Research for the Future“ Program) gefördert.