

die phenolische Hydroxygruppe in **6f** aus geometrischen Gründen schwächer ist als im Fall von **1a**. Daher erforderte diese Reaktion eine höhere Temperatur.

In den hier vorgestellten neuen katalytischen Reaktionen zur C-C-Bindungsspaltung erleichtert eine Phenolgruppe als koordinierender Ligand die katalytische Aktivierung der C-C-Einfachbindung. Während die bislang verwendeten Substrate sämtlich vom Abbau von Ringspannung profitierten,^[11] ist der Aufbau von Siebenringlactonen mit anelliertem aromatischem Ring aufgrund des Vorkommens solcher Untereinheiten in biologisch aktiven Verbindungen von präparativer Bedeutung.

Experimentelles

7b: Zu einem Gemisch aus [Rh(cod)₂](BF₄) (6.0 mg, 15 µmol) und Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphan (9.6 mg, 36 µmol) in *m*-Xylol (5 mL) unter N₂ bei Raumtemperatur wird portionsweise eine Lösung von 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)cyclobutanon (**6b**, 52.9 mg, 0.30 mmol) in *m*-Xylol (5 mL) gegeben. Nach Austausch der N₂-Atmosphäre durch CO wird die Mischung 6 h auf 100 °C erhitzt, danach abgekühlt und durch Florisil filtriert, um die unlöslichen Bestandteile zu entfernen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Ethylacetat/Hexan 1/5) wird **7a** (47.3 mg, 91 %) als farbloses Öl erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.36 (s, 3H), 3.05 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 6.03 (dt, *J* = 9.9, 6.6 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 7.09–7.20 (m, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 20.6, 34.2, 120.9, 122.8, 126.7, 129.9, 130.1, 134.5, 148.3, 169.0; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1752 cm⁻¹; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₁H₁₀O₂: C 75.84, H 5.79; gef. C 75.97, H 5.77.

Eingegangen am 16. Februar 2000 [Z14720]

- [1] Übersichten: a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245; b) B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 870; c) M. Murakami, Y. Ito in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis* (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 97.
- [2] a) M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature* **1994**, 370, 540; b) M. Murakami, H. Amii, K. Shigeto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8285; c) M. Murakami, K. Takahashi, H. Amii, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9307; d) M. Murakami, T. Itahashi, H. Amii, K. Takahashi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9949.
- [3] a) T. Satoh, J.-i. Inoh, Y. Kawamura, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2239; b) K. Kokubo, K. Matsumasa, Y. Nishinaka, M. Miura, M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 303; c) T. Satoh, T. Itaya, M. Miura, M. Nomura, *Chem. Lett.* **1996**, 823; d) M. Hirano, N. Kurata, T. Marumo, S. Komiya, *Organometallics* **1998**, 17, 501.
- [4] Das Cyclobutanon **1a** wurde durch [2+2]-Cycloaddition von *o*-(Methoxymethoxy)styrol an Dichlorketen und anschließende Behandlung mit Zink in Essigsäure hergestellt.
- [5] Als katalytisch aktive Verbindung wird ein kationischer Rhodium(II)-Komplex mit zwei PCyPh₂-Liganden je Rhodiumatom angenommen. Ohne Katalysator fand die Reaktion nicht statt.
- [6] Das Verhältnis von **4a** zu **5a** änderte sich wenig (68:32–75:25), wenn andere katalytische Systeme wie [Rh(cod)₂](BF₄)/PPh₃, [Rh(cod)₂](BF₄)/P(*p*-MeOC₆H₄)₃, oder [Rh(cod)(Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂)](BF₄) verwendet wurden.
- [7] Die bislang beschriebenen Reaktionen^[2] fanden in einer CO-Atmosphäre gewöhnlich nicht statt.
- [8] a) M. Hidai, K. Ishimi, M. Iwase, E. Tanaka, Y. Uchida, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1189; b) R. Grigg, T. R. B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, *Tetrahedron* **1981**, 37, 4313.
- [9] Das Cyclobutanon **6a** wurde hergestellt nach: B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5321.
- [10] Das analoge α,β-ungesättigte Isomer entsteht hierbei nicht.
- [11] Mit weniger gespannten Substraten wie 2-(2-Hydroxyphenyl)cyclopentanon fand die entsprechende Reaktion nicht statt.

Elektronische Ligandeneffekte in der enantioselektiven Pd-katalysierten Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Propen**

Céline Gambs, Stanislav Chaloupka, Giambattista Consiglio* und Antonio Togni*

Die alternierende Copolymerisation von Olefinen mit Kohlenmonoxid (CO), katalysiert von kationischen Diphosphan-Palladium(II)-Komplexen, erfreut sich großen Interesses, da die aus ihr hervorgehenden Polyketone als neue Werkstoffe eingesetzt werden können.^[1–7] Jüngst wurde ein Terpolymer aus den Komponenten Ethen, Propen und CO unter dem Handelsnamen Carilon auf den Markt gebracht.

Wenn Propen als Comonomer dient, muss die Regio- und Stereoselektivität der Olefininsertion gesteuert werden, um stereoreguläre, alternierende Copolymere zu erhalten.^[8, 9] In letzter Zeit sind einige Beispiele erfolgreicher, hoch enantioselektiver CO/Propen-Copolymerisationsprozesse auf der Grundlage in situ hergestellter oder vorgefertigter Pd^{II}-Komplexe mit chiralen Phosphanliganden beschrieben worden.^[10–12] Der ergiebigste unter den bisher getesteten Katalysatoren (Produktivität: 905 gg(Pd)⁻¹ h⁻¹) enthält den Liganden (*R*,*S*_P)-1-[2-(Diphenylphosphanyl)ferrocenyl]ethyl-dicyclohexylphosphan (Josiphos).^[13, 14] Dieses System gibt sowohl eine sehr hohe Regioregularität (>99% Kopf-Schwanz-Verknüpfungen) als auch Stereoregularität (>96% isotaktische Diaden). Es scheint also, dass optimale Diphosphanchelatliganden zwei elektronisch unterschiedliche Fragmente enthalten sollten: eine basische PCy₂-Gruppe, welche den hoch regioselektiven Einbau von Propen sicherstellt, und einen etwas aciden PPh₂-Donor. Allerdings liegen zu diesem Punkt unterschiedliche Vorschläge vor.^[15] Ein Beispiel eines unsymmetrischen Chelatliganden mit niedriger katalytischer Aktivität ist ebenfalls bekannt.^[16]

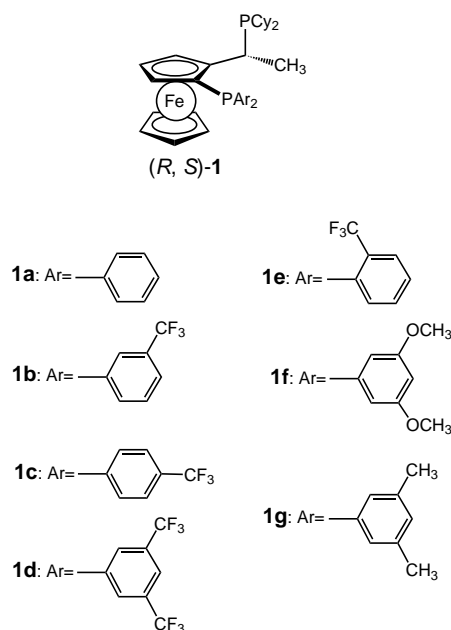
Planar-chirale Ferrocenylliganden lassen sich präparativ leicht modifizieren. Da wir 1) mögliche elektronische Effekte auf die Polymerstruktur und die Katalysatoraktivität untersuchen und 2) einen Einblick in die Rolle der elektronischen Differenzierung der beiden Ligandbindungsstellen gewinnen wollten,^[17, 18] stellten wir eine Reihe verwandter chiraler Diphosphane **1a–g** (Schema 1) nach bekannten Methoden^[19–22] her. Hier berichten wir nun über die äußerst aktiven Katalysatoren für die enantioselektive, alternierende Copolymerisation von Propen und CO, welche aus den Liganden **1b–d** und Pd^{II} erhalten wurden.

[*] Prof. G. Consiglio

Laboratorium für Technische Chemie der ETH Zürich
Universitätsstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-11-62
E-mail: consiglio@tech.chem.ethz.ch

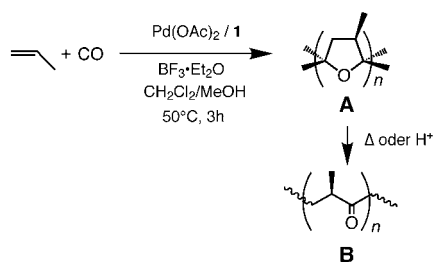
Prof. A. Togni, C. Gambs, S. Chaloupka
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich
Universitätsstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-10-90
E-mail: togni@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich unterstützt. Wir danken der Novartis AG und der Solvias AG, Basel, für Chemikalienspenden.



Schema 1. Ferrocenylliganden des Josiphos-Typs für die Pd-katalysierte CO/Propen-Copolymerisation.

Typischerweise wurden die Systeme aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, einem der Liganden **1a–g** und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ in situ gebildet (Schema 2). Frühere ^{31}P -NMR-Studien mit Josiphos



Schema 2. Die Pd^{II} -katalysierte CO/Propen-Copolymerisation.

hatten gezeigt, dass hierbei zunächst $[\text{Pd}(\text{Josiphos})(\text{OAc})_2]$ entsteht, das mit der Lewis-Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in eine dikationische Pd^{II} -Spezies, $[\text{Pd}(\text{Josiphos})(\text{L})_2]^{2+}$ (L = Solvensmolekül), überführt wird.^[23] Nichtkoordinierendes Dichlormethan war das Lösungsmittel der Wahl, und geringe Mengen Methanol waren als Aktivator erforderlich. Die Ergebnisse der CO/Propen-Copolymerisationsreaktionen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen fallen die Copolymere ausschließlich als Poly[spiro-2,5-(3-methyltetrahydrofuran)] **A** an, welches bekanntermaßen in Gegenwart protischer Lösungsmittel entsteht (Abbildung 1).^[10–12] Mit allen getesteten Liganden (ausgenommen **1e**), wurden hoch regio- und stereoreguläre CO/Propen-Copolymere erhalten. Der Grad der Regio- und Stereoselektivität kann im ^{13}C -NMR-Spektrum in $[\text{D}_2]1,1,1,3,3,3$ -Hexafluorpropan-2-ol ($[\text{D}_2]\text{HFIP}$), worin das Copolymer als Poly[2-methyl-3-oxopropan-1,3-diyl] **B** vorliegt, im Bereich der Carbonylsignale abgelesen werden (Abbildung 2). Signale von Kopf-Kopf-

Tabelle 1. CO/Propen-Copolymerisationen.^[a]

Ligand	Produktivität [g g(Pd) ^{−1} h ^{−1}]	Regioregularität [%]	Stereoregularität (l-Diaden) [%]	$[\alpha]_D^{[b]}$	$\Delta\epsilon$ (CD) ^[c]	$M_n^{[d]}$
1a	369	> 99	94–95	−24.5	0.84	9410
1b	1044	> 99	97.5	−27.4	1.20	14710
1c	1160	> 99	96.8	−29.8	1.23	10670
1d	1797	> 99	97.5	−34.6	1.26	13990
1e	— ^[e]	— ^[f]	— ^[f]	— ^[f]	— ^[f]	— ^[f]
1f	50	99	90–92	−21.5	0.76	9530
1g	223	> 99	93–94	−16.0	0.49	10360

[a] Reaktionsbedingungen: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol), **1a–g** (0.024 mmol), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.040 mmol), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (25 mL/2 mL), 11 g Propen, $p(\text{CO}) = 75$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 3$ h. [b] Gemessen in HFIP. [c] Gemessen in HFIP; Konzentration: $1–2 \text{ mg mL}^{-1}$. [d] Durch Integration der ^1H -NMR-Endgruppensignale ermittelt. [e] Sehr niedrig. [f] Nicht bestimmt.

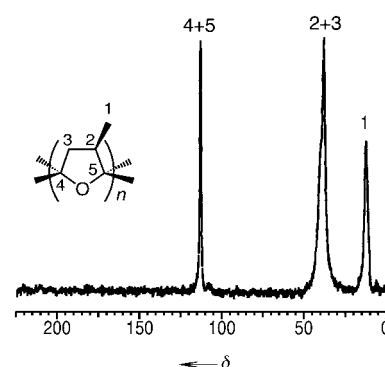


Abbildung 1. Festkörper- ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von Poly[spiro-2,5-(3-methyltetrahydrofuran)] **A** bei RT.

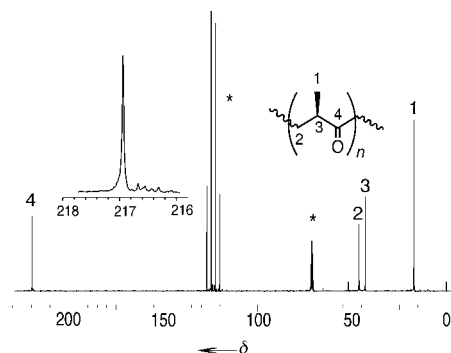


Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektrum des in $[\text{D}_2]\text{HFIP}$ gelösten Copolymers (Einschub: Carbonylregion), welches den hoch regioselektiven Einbau von Propen (> 99% Kopf-Schwanz) und die sehr hohe Enantioseitendifferenzierung (> 96%) belegt. Lösungsmittelsignale sind durch Sternchen gekennzeichnet.

und Schwanz-Schwanz-Diaden waren nicht vorhanden.^[8] Die Linienschärfe des Carbonylsignals, welches einer isotaktischen Pentade zugeschrieben wurde,^[24] und die hohe optische Aktivität der Copolymere deuten auf eine hoch isotaktische Struktur.^[25, 26]

Eine Vergrößerung der elektronischen Differenzierung der beiden Ligand-Phosphoratome zog drastische Veränderungen der Katalysatoraktivität nach sich. Die höchste Produktivität von 1797 g Polymer pro Gramm Pd und pro Stunde $[\text{g g}(\text{Pd})^{-1} \text{ h}^{-1}]$ wird mit dem elektronenarmen 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylphosphan-Derivat **1d** erzielt, während der Ligand **1f** mit den elektronenschiebenden Methoxygruppen

eine sehr niedrige Produktivität ($50 \text{ g(Pd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$) aufwies. Eine erhöhte π -Acidität des Arylphosphans mit einer daraus folgenden niedrigeren Elektronendichte am Palladiumzentrum führt also zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Sterische Effekte sind auch erkennbar: Mit dem Trifluormethyl-Substituenten in *ortho*-Position (**1e**) werden nur Oligomere niedriger Molekularmasse in sehr geringer Ausbeute erhalten. Dagegen ändert der Trifluormethyl-Substituent in *meta*- oder *para*-Position (**1b–d**) die sterischen Eigenschaften der Liganden nicht sehr, sodass hoch effiziente Katalysatorsysteme für die CO/Propen-Copolymerisation erhalten werden.

Elektronische Effekte auf die Stereoselektivität in katalytischen, asymmetrischen Reaktionen wurden verschiedentlich beobachtet,^[21, 22, 27–29] ein ähnlicher Einfluss auf die katalytische Aktivität wurde insbesondere bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung festgestellt.^[30–33]

Aufgrund der C_1 -Symmetrie der Liganden sollten die isomeren Zwischenprodukte mit an Pd koordiniertem CO und/oder Olefin signifikant unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Wird der Komplex $[(\mathbf{1d})\text{PdMe}]^+$ einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, so bildet sich hoch regioselektiv $[(\mathbf{1d})\text{Pd}(\text{CO})\text{COME}]^+$, in dem die Acyl-Einheit *trans* zur PAR_2 -Gruppe koordiniert ist.^[16] Die Elektrophilie des Metallzentrums und damit auch diejenige des koordinierten Substrats sollte im Falle von Liganden mit stärker elektronenziehenden PAR_2 -Gruppen höher sein, und diese Eigenschaft sollte mit einer niedrigeren Bindungsenergie des Substrats einhergehen. Anders als bei anderen katalytischen Systemen^[34] wurde hier eine positive Reaktionsordnung der Copolymerisation bezüglich CO gefunden.

Grundlegend für die Interpretation elektronischer Effekte auf die katalytische Aktivität ist die Annahme, dass die Konfigurationsisomere mit *trans* zur PAR_2 -Gruppe koordinierten Monomeren aufgrund der erhöhten Elektrophilie in dieser Position reaktiver sind. Weiter muss berücksichtigt werden, dass die Elektrophilie des Metallzentrums in der katalytischen Polyketonsynthese sorgfältig eingestellt werden muss, damit das Olefin als Ligand mit CO konkurrieren kann. So bindet wohl im Falle des Liganden **1f** mit einer basischen PAR_2 -Gruppe das CO besonders gut an das Pd^{II} -Zentrum, woraus eine stark erniedrigte Gesamtreaktionsgeschwindigkeit folgt.

Pd^{II} -Katalysatoren mit den sterisch ähnlichen chiralen Ferrocenylliganden **1a–d**, **f** und **g** bilden hoch enantioselektiv isotaktische Copolymere aus Propen und Kohlenmonoxid. Geringe Schwankungen der Enantioselektivität, aber drastische Änderungen der katalytischen Aktivität traten auf, wenn die elektronischen Eigenschaften des PAR_2 -Ligandfragments variiert wurden.

Eingegangen am 10. März 2000 [Z14831]

- [1] F. Garbassi, *CHEMTECH* **1999**, Oct, 48–53.
- [2] H. Seifert, *Kunststoffe* **1998**, 88, 1154–1157.
- [3] A. Gray, *Chem. Br.* **1998**, March, 44–45.
- [4] A. Somazzi, F. Garbassi, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1547–1605.
- [5] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663–681.
- [6] A. Wakker, H. G. Kormelink, P. Verbeke, J. C. M. Jordaen, *Kunststoffe* **1995**, 85, 1056–1064.
- [7] A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 303–310.
- [8] A. Batistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 306–3075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 303–305.

- [9] K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 248–253.
- [10] A. Batistini, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, 11, 1766–1769.
- [11] K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9911–9912.
- [12] Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4455–4467.
- [13] S. Bronco, G. Consiglio, S. Di Benedetto, E. Drent, E. Drent, H. J. Heeres (Shell), GB-B 2289855, **1995**.
- [14] S. Bronco, G. Consiglio, S. Di Benedetto, M. Fehr, F. Spindler, A. Togni, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 883–886.
- [15] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12117–12118.
- [16] K. Nozaki, N. Sato, Y. Tonomura, M. Yasutomi, H. Takaya, T. Hijama, T. Matsubara, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12779–12795.
- [17] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062–4066.
- [18] A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1581–1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1475–1477.
- [19] A. Togni, S. D. Pastor, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1038–1042.
- [20] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 996–998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 931–933.
- [21] A. Schnyder, A. Togni, U. Wiesli, *Organometallics* **1997**, 8, 255–260.
- [22] G. Pioda, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3903–3910.
- [23] M. Sperrle, G. Consiglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12130–12136.
- [24] S. Bronco, G. Consiglio, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 197, 355–365.
- [25] S. Bronco, G. Consiglio, R. Hutter, A. Batistini, U. W. Suter, *Macromolecules* **1994**, 27, 4436–4440.
- [26] K. Nozaki, M. Yasutomi, K. Nakamoto, T. Hiyama, *Polyhedron* **1998**, 17, 1159–1164.
- [27] A. L. Casalnuovo, T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9869–9882.
- [28] T. V. RajanBabu, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6325–6326.
- [29] D. S. Clyne, Y. C. Mermet-Bouvier, N. Nomura, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7601–7611.
- [30] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11817–11825.
- [31] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11616–11626.
- [32] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 63–70.
- [33] D. R. Palo, C. Erkey, *Organometallics* **2000**, 19, 81–86.
- [34] M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7219–7220.

Synthese von Borankomplexen cyclischer Phosphane durch Ru-katalysierte Olefin-Metathese**

Marc Schuman, Michael Trevitt, Andrew Redd und Véronique Gouverneur*

Chirale Phosphane sind als Liganden in vielen Übergangsmetallkatalysierten Prozessen der asymmetrischen Synthese von großer Bedeutung.^[1] So sind cyclische Bisphosphane und

[*] Dr. V. Gouverneur, Dr. M. Schuman, M. Trevitt, A. Redd
University of Oxford
The Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-275644
E-mail: veronique.gouverneur@chem.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch das Training and Mobility Research Programme der Europäischen Union (COSSAC, ERBFMRXCT 980193, Stipendium an M.S.) und von der Nuffield Foundation (NAL/00046/G) unterstützt.