

stituent in the Synthesis of Low-valent Phosphorus and Arsenic Compounds: G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westermann in *Organosilicon Chemistry—From Molecules to Materials*, Vol. 2 (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), VCH, Weinheim, im Druck.

[8] Röntgenstrukturanalyse von **2** [7]: gelbe [farblose] Kristalle, Kristalldimensionen  $0.05 \times 0.13 \times 0.20$  mm [ $0.08 \times 0.23 \times 0.58$  mm];  $M = 602.6$  [255.3]; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) [ $P2_1/c$  (Nr. 14)],  $a = 23.835(4)$  [ $14.077(1)$ ],  $b = 8.818(2)$  [ $9.937(1)$ ],  $c = 18.786(2)$  Å [ $10.635(1)$  Å],  $\beta = 116.07(1)^\circ$  [ $108.36(1)^\circ$ ],  $V = 3547(1)$  Å<sup>3</sup> [ $1411.9(2)$  Å<sup>3</sup>],  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.38$  [1.56] mm<sup>-1</sup>,  $T = 200$  [208] K,  $F(000) = 1296$  [544]. Auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer wurden mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung 1851 [2787] Intensitäten bis  $2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$  [ $140^\circ$ ] gemessen, von denen 1778 [2671] unabhängig für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und an  $F^2$  anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (Programm: SHELXL-93 [9]). Der endgültige Gütefaktor  $wR2$  ( $F^2$ ) betrug 0.165 [0.145] mit einem konventionellen  $R(F) = 0.056$  [0.049] für 223 [173] Parameter und 139 [2] Restriktionen. Die THF-Liganden in **2** sind fehlgeordnet. Bei **7** wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\psi$ -Scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59144 angefordert werden.

[9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.

[10] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 354–450.

[11] Quantenchemische Rechnungen an den Konfigurationsisomeren der Stammverbindungen  $[\text{HPC}(\text{H})\text{NH}]^+$  weisen die *endo/endo*-Form als die energetisch begünstigste aus. Relative Energien der verschiedenen Konfigurationsisomere von  $[\text{HPC}(\text{H})\text{NH}]^+$  (bezogen *endo/endo*-Form) [kcal mol<sup>-1</sup>]: *exo*(PH)/*endo*(NH): +0.6; *endo*(PH)/*exo*(NH): +4.4; *exo*(PH)/*exo*(NH): +5.1. Wir danken Prof. Dr. W. W. Schoeller, Bielefeld, für die Überlassung der Ergebnisse.

[12] Dies konnte durch eine kryoskopische Molmassenbestimmung erhärtet werden.

## Metallkomplexe heterocyclischer Carbene – ein neues Katalysator-Strukturprinzip in der homogenen Katalyse\*\*

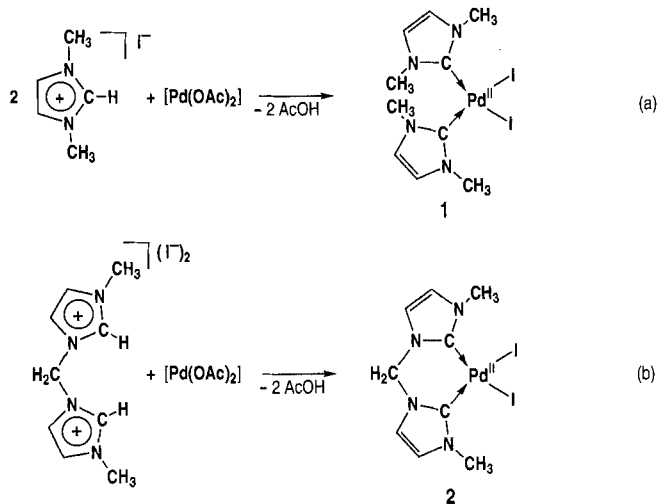
Wolfgang A. Herrmann\*, Martina Elison, Jakob Fischer, Christian Köcher und Georg R. J. Artus

Ein tragendes Funktionsprinzip der homogenen Komplexkatalyse beruht darauf, daß Phosphan- und Phosphitliganden niedervalente Metallzentren einerseits vor Aggregation schützen (Stabilisierungseffekt), andererseits in Dissoziationsgleichgewichten Koordinationsplätze schaffen, an denen katalytische Elementarschritte stattfinden (Aktivierungseffekt)<sup>[1]</sup>. Beispiele von technischer Bedeutung sind die Hydrocyanierung ( $\text{Ni}^0/\text{P}(\text{OR})_3$ ) und die Hydroformylierung ( $\text{Co}^1/\text{PR}_3$ ,  $\text{Rh}^1/\text{PR}_3$ ). Bei der homogenen Katalyse ist in der Regel zur Gleichgewichtssteuerung in den Aktivierungs- und Aufbauschritten ein Ligandenüberschuß erforderlich, der oft das 100fache der Menge an Metall beträgt und sich – infolge notorischer Phosphan-Abbaureaktionen durch P-C-Bindungsbruch<sup>[2]</sup> – nachteilig auf die Betriebskosten technischer Anlagen auswirkt<sup>[3]</sup>. Auch sind Phosphan- und Phosphitkomplexe häufig luft- bzw. wasserempfindlich. Am Beispiel der Heck-Kupplung<sup>[1c, 4]</sup> beschreiben wir hier ein neues Katalysator-Strukturprinzip, das diese Nachteile nicht aufweist. Es basiert auf den besonderen Ligandeneigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen.

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[\*\*] Komplexchemie und Mechanismen metallkatalysierter CC-Kupplungsreaktionen. 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal.*, im Druck.

Die Carben-Palladiumkomplexe **1** und **2** der Imidazolreihe wurden aus  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  und 1,3-Dimethylimidazolium-iodid bzw. 3,3'-Dimethyl-1,1'-methylendiimidazolium-diiodid in > 70 bzw. 40 % Ausbeute hergestellt [Gl.(a), (b)]. Sie sind außerge-



wöhnlich stabil gegenüber Hitze, Sauerstoff und Feuchtigkeit. So schmilzt **1** erst bei 299 °C unter teilweiser Zersetzung und widersteht mehrtägiger  $\text{O}_2$ -Behandlung in siedendem THF. Der Komplex **2** schmilzt bei 280 °C, zersetzt sich aber in Lösung (*N,N*-Dimethylacetamid) bei Temperaturen oberhalb von 70 °C merklich.

Eine Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 1)<sup>[5]</sup> zeigt außer der erwarteten quadratisch-planaren Grundgeometrie die *cis*-Stel-

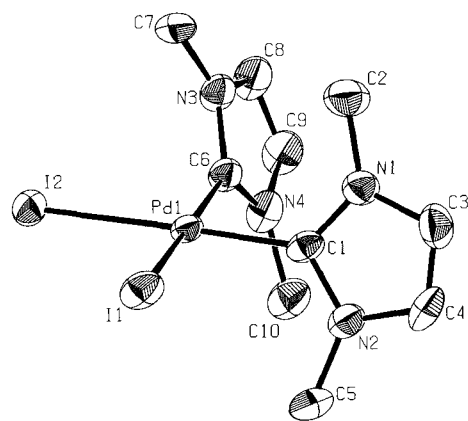
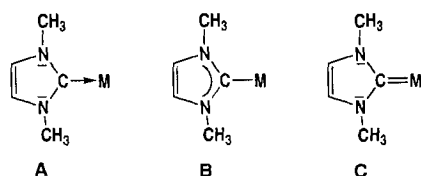


Abb. 1. PLATON-Darstellung der Molekülstruktur des „Carben“-Komplexes **1** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-I1 2.6479(3), Pd1-I2 2.6572(3), Pd1-C1 1.990(3), Pd1-C6 1.997(3), N1-C1 1.347(4), N2-C1 1.363(4), N3-C6 1.357(4), N4-C6 1.336(4); I2-Pd1-I1 93.590(9), C1-Pd1-I1 87.32(8), C1-Pd1-I2 178.08(8), C6-Pd1-I1 175.52(9), C6-Pd1-I2 88.97(8), C6-Pd1-C1 90.2(1).

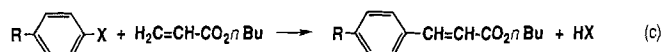
lung der beiden ebenen Carbenliganden sowie deren Verdrehung relativ zur  $\text{PdI}_2$ -Ebene (70.5 bzw. 69.4°). Die bisher bekannten und durch Kristallstrukturanalysen charakterisierten Komplexe  $[(\text{PR}_3)_2\text{PdX}_2]$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) mit einzähligen Phosphanliganden sind *trans*-konfiguriert, was auf den höheren Raumbedarf der Phosphanliganden hinweist, die – anders als die planaren Carbenliganden – einer sterischen Hinderung nicht

durch Bindungsrotation (Pd-P statt Pd-C) ausweichen können. Die Pd-C-Bindungslängen (1.990(3)/1.997(3) Å) liegen im Bereich von denen bekannter Carbenkomplexe (1.95–2.07 Å)<sup>[6]</sup>, allerdings sind „echte“ Pd-C-Einfachbindungen (Pd-C(Alkyl), Pd-C(Benzyl)) kaum länger: 1.99–2.05 Å<sup>[7]</sup>. Im Einklang mit schwingungsspektroskopischen Ergebnissen<sup>[8]</sup> darf deshalb als gesichert gelten, daß heterocyclische Carbene vom Imidazoltyp ähnlich wie elektronenreiche Phosphane ausgeprägte Donorqualitäten haben und daß  $\pi$ -Rückbindungen unerheblich sind. Die Formelschreibweisen **A** ( $\sigma$ -Donor) und **B** ( $\pi$ -Donor) kommen der Bindungsrealität in dieser Verbindungsklasse vermutlich am nächsten; hingegen gibt die häufig anzutreffende, formal richtige Schreibweise **C** die Bindungsverhältnisse sicher



unzutreffend wieder, zumal sie die offensichtliche Analogie zwischen diesen „Carbenen“ und anderen Donorliganden nicht erfaßt.

Die Pd-Komplexe **1** und **2** katalysieren die Heck-Kupplung von Arylhalogeniden [Gl.(c)]<sup>[9a]</sup>, wobei mit **2** wegen dessen ge-



X	Br	Br, Cl	Br	Cl
R	CH <sub>3</sub> O	C(=O)H	C(=O)CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>

ringerer thermischer Stabilität in Lösung niedrigere Umsätze erhalten werden als mit **1** (Tabelle 1). Wie kinetische Messungen ergaben (siehe Abb. 2), ist die Aktivität zu Beginn der Reaktion von Bromarenen (z. B. 4-Brombenzaldehyd) zwar niedriger als die bei den besonders aktiven Palladacyclen<sup>[7b, 9b]</sup>, doch liegen

Tabelle 1. Heck-Olefinierung von Chlor- und Bromarenen mit Carben-Palladium-Katalysatoren [a].

Substrat	Katalysator [b]	Katalysatormenge [Mol-%]	t [h]	Umsatz [%]
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	<b>1</b>	0.5	10	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	<b>2</b>	0.5	10	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	<b>3</b>	0.1	3	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	<b>1</b>	0.5	10	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	<b>2</b>	0.5	10	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	<b>3</b>	0.1	3	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	<b>3</b>	$2 \times 10^{-3}$	19	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	<b>3</b>	$4 \times 10^{-4}$	43	>99
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	<b>3</b>	$2 \times 10^{-4}$	96	66
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	<b>1</b>	0.67	50	60
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	<b>2</b>	0.67	50	20
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	<b>3</b>	$2 \times 10^{-3}$	8	78
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	<b>1</b>	1	24	12
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	<b>1</b> [c]	1	24	>99
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	<b>1</b> [c]	0.1	36	>99

[a] Reaktionsbedingungen siehe *Experimentelles*. [b] Der Katalysator **3** ist der aus [Pd(dba)<sub>2</sub>] und freiem Carben **L** in situ gebildete Carbenkomplex [Pd<sup>0</sup>L<sub>2</sub>] (siehe Text). [c] Unter Zusatz von 50 mmol [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]Br; gleiche Ergebnisse wurden mit **3** statt **1** erhalten.

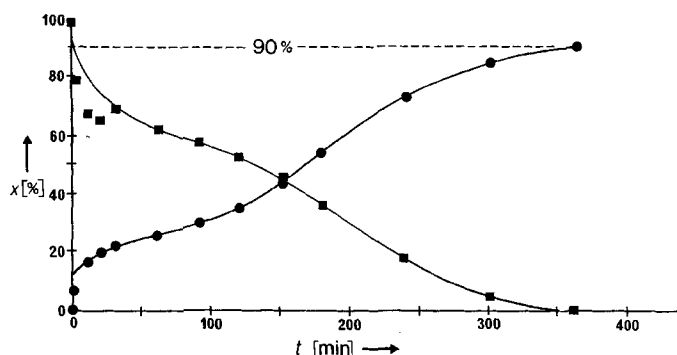


Abb. 2. Konzentrations/Zeit-Diagramm (Stoffmengenanteil x [%], Zeit t [min]) der Heck-Olefinierung von 4-Brombenzaldehyd (■) mit *n*-Butylacrylat zu (*E*)-4-Formylzimtsäure-*n*-butylester (●); Reaktionsbedingungen siehe *Experimentelles* und Tabelle 1, 0.5 Mol-% **1**. Der Eduktverlust von ca. 10% unmittelbar nach Reaktionsbeginn geht zu Lasten der Bildung von Heck-Kupplungsprodukt und scheint mit der Aktivierung des Katalysators gekoppelt zu sein.

die Vorteile des neuen Katalysators **1** in der Bildung von stabilen aktiven Spezies und in seiner Langzeitstabilität auch bei hohen Temperaturen, wie sie für die Aktivierung von Chlorarenen immer noch erforderlich sind.

Die Umsatzcharakteristik (Konzentrations/Zeit-Diagramm; Abb. 2) weist einen sigmoiden Verlauf auf: Zunächst wird das Produkt nur zögerlich gebildet, mit zunehmender Reaktionsdauer steigt der Umsatz pro Zeit dann allerdings deutlich an. Für die Katalysatorwirkung von **1** muß demnach ein vorgelagerter, aktivierender Umwandlungsschritt angenommen werden. Keine Induktionsperiode zeigt **1** nach Behandeln mit Reduktionsmitteln: Während 4-Bromacetophenon mit **1** ohne weitere Zusätze und unter milden Reaktionsbedingungen (Abb. 3) nur sehr langsam umgesetzt wird, nimmt nach dem Zusatz von Hydrazin (nach 67 min) die Eduktkonzentration schlagartig exponentiell ab. Natriumformiat ist hierbei ein besonders vorteilhaftes Reduktionsmittel (keine Metallkomplexierung, nicht toxisch).

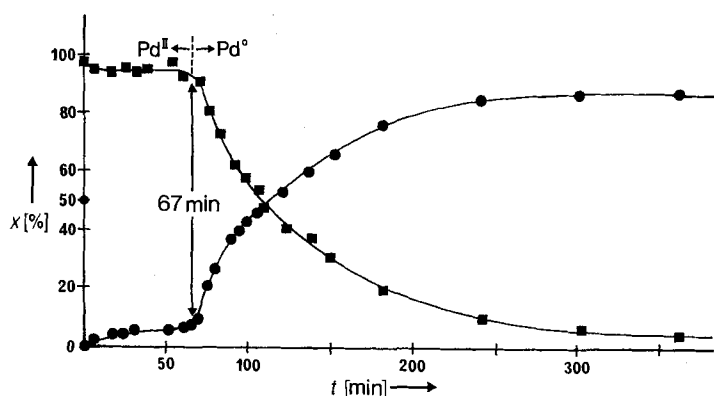


Abb. 3. Konzentrations/Zeit-Diagramm (Stoffmengenanteil x [%], Zeit t [min]) der Heck-Olefinierung von 4-Bromacetophenon (■) mit *n*-Butylacrylat zu (*E*)-4-Acetylzimtsäure-*n*-butylester (●); Reaktionsbedingungen siehe *Experimentelles* und Tabelle 1, 0.5 Mol-% **1**, Zugabe von 85  $\mu$ L Hydrazinhydrat nach 67 min.

Die Umsetzungen von 4-Chlorbenzaldehyd und von 4-Chlornitrobenzol mit Acrylsäure-*n*-butylester [Gl.(c)] gelingen mit **1** bzw. 0.1 Mol-% **1** bei 130 °C quantitativ, wenn [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]Br zugesetzt wird (Abb. 4, Tabelle 1). Auch hier fehlt die sonst übliche Induktionsperiode. Wir schließen daraus, daß die Formylgruppe des Chlorarens oder [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]Br reduzierend wirken.

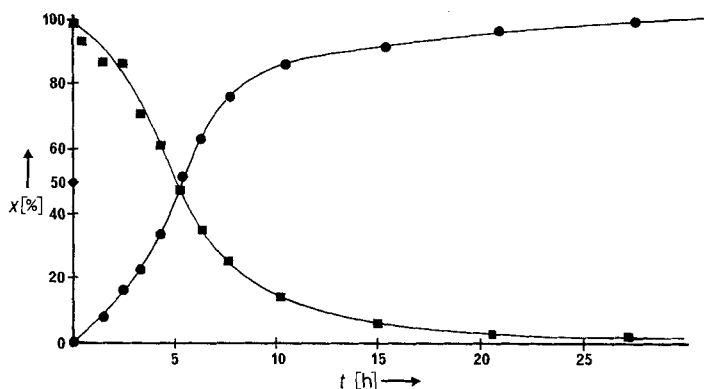


Abb. 4. Konzentrations/Zeit-Diagramm (Stoffmengenanteil  $x$  [%], Zeit  $t$  [min]) der Heck-Olefinierung von 4-Chlorbenzaldehyd (■) mit  $n$ -Butylacrylat zu (E)-4-Formylzimsäure- $n$ -butylester (●); Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles und Tabelle 1, 1.0 Mol-% **1**, 50 mmol  $[N(n-C_4H_9)_4]Br$ .

Diese Ergebnisse ließen erwarten, daß ein in situ hergestellter Carbenkomplex  $[Pd(carben)_2]$  **3** mit nullwertigem Palladium ohne Induktionsperiode sofort aktiv sein sollte. So wurde  $[Pd(dba)_2]$  ( $dba$  = Dibenzylidenacetone) mit zwei Moläquivalenten freiem 1,3-Dimethyldihydroimidazol-2-yliden (**L**) in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Komplexbildung des Metallzentrums durch das Carben kann am Farbumschlag von violett nach rot sowie  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch ( $\delta(C-Carben)$  = 180.24,  $[D_8]Toluol$ ) festgestellt werden. Tatsächlich weist der  $Pd^0$ -Carben-Katalysator **3** in der Heck-Olefinierung bei gegebener Langzeitstabilität eine enorme Anfangsaktivität auf (Tabelle 1): Mit nur  $4 \times 10^{-4}$  Mol-% (!) Katalysator können 50 mmol 4-Bromacetophenon in 43 h vollständig und ohne Palladiumabscheidung umgesetzt werden. Aufgrund der fehlenden Induktionsperiode und der hohen Aktivität können mit **3** Umsatzzahlen (TON) von mehr als 250000 für aktivierte Bromarene erreicht werden, während mit  $[Pd(dba)_2]$  ohne die stabilisierenden Carbenliganden bei gleicher Reaktionszeit die Umsätze gering sind. Bei der katalytischen Umsetzung von 4-Bromanisole mit  $[Pd(dba)_2]$  scheidet sich bereits bei Raumtemperatur quantitativ (inaktives) Palladium ab. Auch bei diesen deaktivierten Bromarenen wird der stabilisierende Einfluß der Carbenliganden deutlich. So können hier mit Umsatzzahlen pro Stunde (TOF) von über 15000 höhere Werte erreicht werden als mit allen klassischen Phosphankomplexen.

Wegen der ausgeprägten Donoreigenschaften der vom Imidazol abgeleiteten „Carbene“ scheinen diese sowohl  $Pd^{II}$ - als auch  $Pd^0$ -Komplexe zu stabilisieren. In dieses Bild paßt die Existenz der kürzlich beschriebenen Komplexe  $[BeCl_2 \cdot L_2]^+ Cl^-$ ,  $[TiCl_4 \cdot L_2]$ , und  $[MoO_2Cl \cdot L_3]^+ Cl^-$ , in denen der Carbenligand **L** herkömmliche Solvensliganden wie Acetonitril, Tetrahydrofuran und  $N,N$ -Dimethylformamid durch Bildung einer stabilen Donorbindung ersetzt oder Dimer- und Polymerstrukturen aufbricht<sup>[10]</sup>. Bei den neuen  $Pd$ /Carben-Systemen treten im Unterschied zu den gängigen  $Pd$ /Phosphan-Katalysatoren desaktivierende Abbaureaktionen am Liganden<sup>[11]</sup> nicht auf. Eine Abscheidung von (katalytisch inaktivem) Palladium wird nicht festgestellt.

Der hier vorgestellte neue Katalysatortyp weist eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften und Entwicklungsmöglichkeiten auf: a) hohe thermische und hydrolytische Beständigkeit aufgrund ungewöhnlich stabiler M-C-Bindungen (Lagerfähigkeit, Oxidationsstabilität); b) leichte Zugänglichkeit und c) keine Notwendigkeit für einen Ligandenüberschuß. Derivatisierungen zu wasserlöslichen Katalysatoren (Zweiphasen-

Katalyse), Immobilisierung und chirale Modifizierung erscheinen wegen der variablen Ligandenkonstitution aussichtsreich.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 2.00 g (8.9 mmol)  $[Pd(OAc)_2]$  und 4.20 g (18.7 mmol) 1,3-Dimethylimidazolium-iodid wird in 150 mL THF 30 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die anfangs dunkelbraune Lösung nach gelb aufhellt. Nach Eindampfen im Vakuum wird der Rückstand dreimal mit 50 mL Diethylether gewaschen, in 100 mL  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die Lösung mit 200 mL  $n$ -Pentan überschichtet. Bei 25 °C kristallisiert **1** als gelber Feststoff aus, der sich gut in  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , THF und Toluol löst. Ausbeute 3.70 g (75 %).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 7.24 (s, 4H, NCH), 3.92 (s, 12H,  $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (100.1 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 168.2 (Carben-C), 122.3 (NCH), 38.2 ( $CH_3$ ); korrekte C,H,N-Analyse.

**2:** 200 mg (0.89 mmol)  $[Pd(OAc)_2]$  werden bei 170 °C mit 1.1 Moläquiv. (400 mg, 0.89 mmol) 3,3'-Dimethyl-1,1'-methylendiimidazolium-diiodid versetzt. Nach 5 min Erhitzen im Vakuum wird der Rückstand mit THF extrahiert und über eine mit Kieselgel beschickte Fritte filtriert. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand dreimal mit 20 mL absolutem Diethylether gewaschen, in 10 mL  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die Lösung mit 30 mL  $n$ -Pentan vorsichtig überschichtet. Die gelben Kristalle von **2** werden im Vakuum getrocknet. Sie lösen sich mit gelber Farbe sehr gut in  $CHCl_3$  und  $CH_2Cl_2$ , gut in THF und Toluol, wenig in Diethylether und  $n$ -Pentan. Ausbeute 190 mg (40 %).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 3.92 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 6.61 (s, 2H,  $CH_2$ ), 7.41, 7.43 (s, 4H, NCH);  $^{13}C$ -NMR (100.1 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 36.31 (NCH<sub>3</sub>), 53.60 ( $CH_2$ ), 121.87, 124.35 (NCH), 185.50 (Carben-C); korrekte C,H,N-Analyse.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Olefinierung von Chlor- und Bromarenen: In einem 100-mL-Dreihalskolben mit Septum, Innenthermometer und Rückflußkühler (Hg-Absperrventil) werden 50 mmol Halogenaren, 4.51 g (55 mmol) wasserfreies Natriumacetat und 1000 mg Diethylenglycol- $n$ -butylether (GC-Standard) in 50 mL  $N,N$ -Dimethylacetamid vorgelegt. Nach mehrfachem Entgasen im Ölpumpenvakuum und Spülen mit Argon werden 10 mL (70 mmol)  $n$ -Butylacrylat über das Septum zugespritzt. Der Ansatz wird auf 100 °C erhitzt und bei Erreichen der Temperatur die frisch hergestellte Katalysatormischung oder die Lösung des  $Pd^{II}$ -Carbenkomplexes durch das Septum zugespritzt, wonach der Ansatz bis zur Reaktionstemperatur (125 °C bei Brom-, 140 °C bei Chlorarenen) erhitzt wird. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs werden in regelmäßigen Abständen 500- $\mu$ L-Proben entnommen, die mit 5 mL verd. Salzsäure (5%) gewaschen und mit 3.5 mL  $CH_2Cl_2$  extrahiert werden. Die organischen Phasen werden gaschromatographisch analysiert (GC/FID, GC-MS, GC-IR-MS). Für die quantitative Analyse und die Aufnahme von Konzentrations/Zeit-Diagrammen wurde ein Gaschromatograph GC 5980A mit Flammenionisationsdetektor (FID) und automatischem Probengeber sowie eine HP-1-Kapillarsäule (12.5 m) verwendet (Hewlett Packard).

Eingegangen am 26. Juni 1995 [Z8131]

**Stichworte:** Carbene · Heck-Reaktionen · Katalyse · Palladiumverbindungen

- [1] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1987; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1992; c) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996, im Druck.
- [2] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171–185.
- [3] Ein gut belegtes Beispiel für diese Problematik ist die Hydroformylierung (6–8 Mio Tonnen pro Jahr Weltkapazität): a) B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, 1980, Kap. 1; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524–1544.
- [4] Übersichtsartikel: a) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1047–1062; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2379–2411.
- [5] Der Komplex **1** ( $C_{10}H_{16}I_2N_4Pd$ , 552.49 g mol<sup>-1</sup>,  $F(000)$  = 1024) kristallisiert bei 25 °C nach Überschichten einer  $CH_2Cl_2$ -Lösung mit  $n$ -Pentan in Form gelber Einkristalle. Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), Zellkonstanten durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 25 Reflexlagen im Winkelbereich von  $32.6^\circ < 2\theta < 41.5^\circ$  ( $\lambda$  = 0.70930 Å,  $M_{K_{21}}$ ):  $a$  = 8.875(3),  $b$  = 16.375(2),  $c$  = 11.216(3) Å,  $\beta$  = 94.87(2)°,  $V$  = 1624.0 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.26 g cm<sup>-3</sup>, CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, Graphit-Monochromator ( $\lambda$  = 0.71073 Å,  $M_{K_{21}}$ ),  $T$  = -50 ± 3 °C, Meßbereich:  $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ , Meßmodus:  $\omega$ -Scan, Scanzeit max. 60 s, Scanbreite (1.0 + 0.2 tan  $\theta$ ), alle 3600 s drei Reflexe zur Intensitätskontrolle, alle 100 Reflexe je drei Reflexe zur Orientierungskontrolle. 5923 gemessene Reflexe, 232 systematisch ausgelöscht, 447 mit negativer Intensität ( $I/\sigma(I)$  < 0.01), 4583 Reflexe gemittelt, von 2758 unabhängigen Reflexen 2461 ( $> 2.0\sigma(I)$ ) zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch

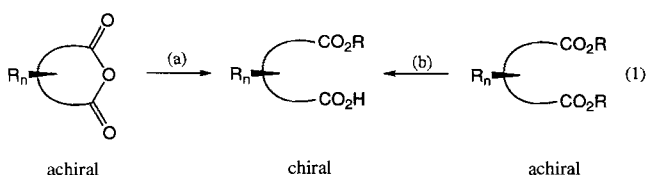
Patterson-Methode (SHELXS-86), Verfeinerung mit dem Programm CRYSTALS. Alle H-Positionen wurden unter Annahme einer idealen Geometrie berechnet, aber nicht verfeinert. 154 Parameter wurden verfeinert, Gewichtungsschema nach Tukey und Prince mit drei Parametern, 16 Reflexe pro Parameter, Shift/Err < 0.0001.  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.027$ ,  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.026$ . Verfeinert wird  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Restelektrodenichte: max. +1.13 e Å<sup>-3</sup> im Abstand von 0.82 Å von einem Pd-Atom, min. -0.94 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59066 angefordert werden.

- [6] Beispiele: a) R. D. Wilson, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 199–209; b) A. Modinos, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2065–2069; c) P. Domiano, A. Musatti, M. Nardelli, G. Predieri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2165–2168; d) H. C. Clark, C. R. C. Milne, N. C. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1164–1169; e) W. M. Butler, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2416–2419; f) O. P. Anderson, A. B. Packard, *ibid.* **1978**, *17*, 1333–1337.
- [7] Beispiele: a) P. K. Beyers, A. J. Canty, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1731–1734; b) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848; c) A. L. Rheingold, W. C. Fultz, *Organometallics* **1984**, *3*, 1414–1417; d) W. De Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2907–2917.
- [8] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184.
- [9] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher (Hoechst AG), DE-4447068, **1994**; b) W. A. Herrmann, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer (Hoechst AG), DE-4421730, **1994**.
- [10] a) W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7–C9; b) W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *ibid.* **1995**, im Druck; c) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, im Druck; d) W. A. Herrmann, G. Lobmeier, M. Elison, unveröffentlicht.
- [11] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, C1–C4.

## Hoch enantioselektive Öffnung cyclischer meso-Anhydride zu Isopropylhalbestern mit Diisopropoxytitan-TADDOLaten\*\*

Dieter Seebach\*, Georg Jaeschke und Yan Ming Wang

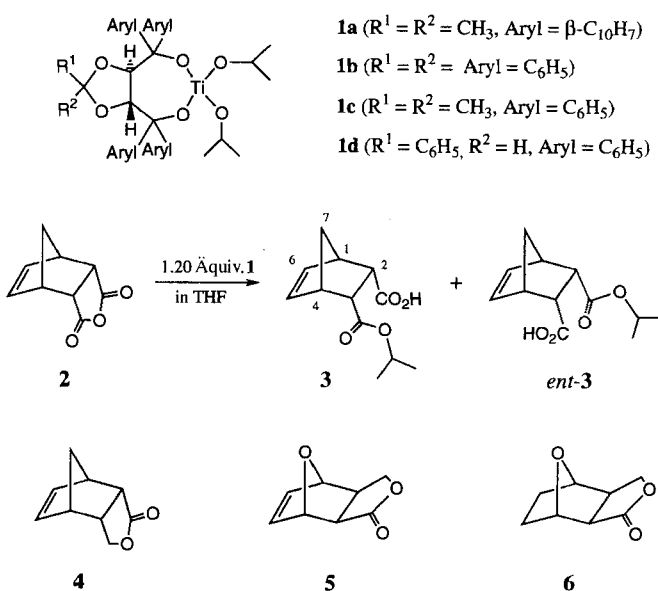
Aufgrund der enormen strukturellen Vielfalt leicht zugänglicher C<sub>s</sub>-symmetrischer Anhydride von Dicarbonsäuren mit enantiotopen Carbonylgruppen wäre eine katalytische enantioselektive Öffnung zu entsprechenden Halbestern von großer Bedeutung für die organische Synthese [Gl. (1a)]. Die Nützlichkeit derartiger Halbestern geht aus der umfangreichen Literatur über die enantioselektive enzymatische Verseifung entsprechender Diester hervor [Gl. (1b)]<sup>[1]</sup>.



[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. G. Jaeschke, Dr. Y. M. Wang  
Laboratorium für organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule – ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1144

[\*\*] Wir danken der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium (G. J.).

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Umsetzungen von Anhydriden in THF zu Isopropylhalbestern (Mono-isopropylestern) hoher Enantiomerenreinheit, und zwar zunächst mit stöchiometrischen Mengen von chiralen Lewis-Säuren, den Diisopropoxytitan-TADDOLaten<sup>[2]</sup> **1**. Die Reaktionsbedingungen wurden mit dem *endo*-Diels-Alder-Addukt **2** aus Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien unter Verwendung des β-Naphthylderivates **1a**<sup>[2]</sup> optimiert. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen bei –30 °C erhielten wir mit Ausbeuten bis über 90 % den Halbestern **3** in praktisch enantiomerenreiner Form (siehe Arbeitsvorschrift). Auch das Hexaphenylderivat **1b**<sup>[2]</sup> sowie das ursprüngliche Titan-TADDOLat **1c**<sup>[3]</sup> und das am Acetalzentrum unsymmetrisch substituierte **1d**<sup>[2]</sup> ergaben vergleichbare Selektivitäten (siehe Tabelle 1). Die Isolierung des Halbesters ist denkbar einfach: Bei der Aufarbeitung wird die Carbonsäure in eine wässrig-alkalische Lösung extrahiert und dadurch vom TADDOL abgetrennt, welches quantitativ aus der organischen Phase zurückgewonnen wird. Die Konfiguration (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*) des rechtsdrehenden<sup>[4]</sup> Monoesters **3** wurde durch Reduktion mit LiBEt<sub>3</sub>H und Lactonisierung zur bekannten Verbindung **4** bestimmt<sup>[5]</sup>. Die Isopropoxy-Gruppe wurde also an die *Re*-ständige Carbonylgruppe des Anhydrids **2** addiert (Schema 1).



Schema 1. Öffnung des Anhydrids **2** mit Titan-TADDOLaten **1** zu den Isopropylhalbestern **3** und *ent*-**3** sowie die aus **2**, **10** und **11** über Halbestern erhältlichen Lactone **4**, **5** bzw. **6**.

Andere tricyclische (**7–11**), bicyclische (**12**, **13**) und monocyclische (**14**) Anhydride reagierten analog zu Halbestern hoher Enantiomerenreinheit (Tabelle 1). Nur das Anhydrid **15** mit Methylsubstitution in β-Position zu den Carbonylgruppen ergab eine mäßige Selektivität (3:1). Das Verhältnis der Enantiomere wurde in allen Fällen durch Chromatographie an CSP-GC-Säulen bestimmt (Angaben siehe Tabelle 1 und Arbeitsvorschrift). Auch die absolute Konfiguration (1*S*,2*R*,3*S*,4*R*) der von Furan abgeleiteten, aus **10** und **11** erhaltenen Halbestern wurde durch Literaturvergleich des Drehsinnes der zugehörigen Lactone **5** und **6** zugeordnet<sup>[6]</sup>. Die Konfiguration der übrigen Halbestern haben wir noch nicht bestimmt<sup>[7]</sup>; mit zwei Ausnahmen (Produkte aus **14** und **15**) sind alle hier erwähnten Halbestern rechtsdrehend.