

Fig. 1. Struktur des Dikations von 2 (ohne H-Atome).

Beim Umkristallisieren aus Wasser wird 2 als Hydrat $C_{18}H_{40}Cl_2O_4P_4Pd \cdot 4H_2O$ erhalten. Die vier P-Atome in 2 (Fig. 1) bilden zusammen mit dem Pd-Atom eine nahezu unverzerrte quadratisch-planare Anordnung. Die P-Methylgruppen sind paarweise in „cis“-Position. In den Chelat-Sechsringen befinden sich die OH-Gruppen in axialer, die C-Methylgruppen in äquatorialer Stellung. Die Chelat-Fünfringe haben Twist-Form, die Chelat-Sechsringe haben Sessel-Form. Dies gilt auch für Isomer 3.

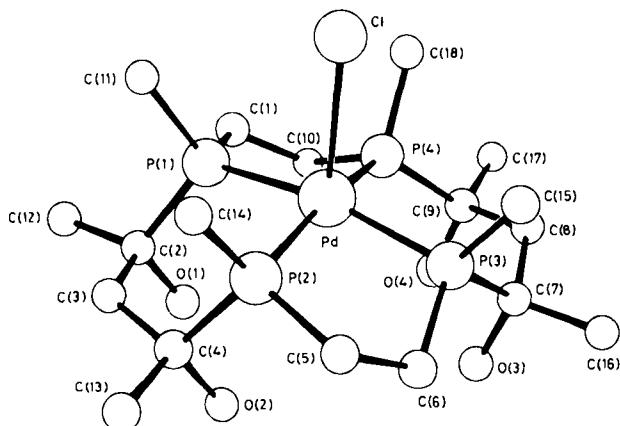
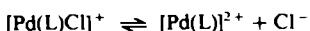


Fig. 2. Struktur des Monokations von 3 (ohne H-Atome).

Komplex 3 weist am Pd^{II}-Zentrum geringfügig verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie auf (Fig. 2). Das Pd-Atom liegt 26 pm oberhalb der Ebene durch die vier P-Atome.

Isomer 2 lässt sich von der (RSSR)-Form, Isomer 3 von der (RSR'S)-Form der Ausgangsverbindung 1 ableiten.

In wässriger Lösung liegen, wie die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, Dissoziationsgleichgewichte



vor (\sqrt{C}/A_m -Darstellung nicht linear). Wie wir schon für Pd^{II}- und Ni^{II}-Komplexe acyclischer chiraler Tetraphosphphaalkane fanden, führt dies zur Äquilibrierung beider Seiten der von den vier P-Atomen aufgespannten Fläche^[8]. Im Falle von 2 und 3 wird deshalb jeweils nur ein $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal beobachtet.

Eingegangen am 6. Oktober 1981 [Z 94a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 807–816

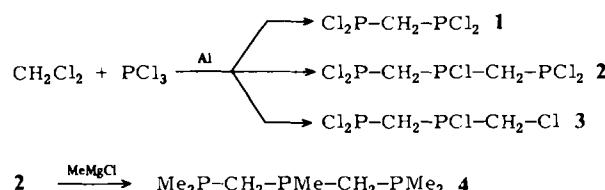
- [1] L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulphur* 5 (1978) 171.
- [2] T. A. DelDonno, W. Rosen, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3714.
- [3] R. E. Davies, C. W. Hudson, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3642.
- [8] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3691; *ibid.* 115 (1982), im Druck.

Triphosphhaalkane $R_2P-CH_2-PR-CH_2-PR_2$ ($R = Cl, CH_3$)**

Von Sibbele Hietkamp, Herbert Sommer und
Othmar Stelzer*

Für tritertiäre methylenverbrückte Triphosphhaalkane gibt es in der Literatur^[1] bisher nur ein Beispiel, das von Appel et al.^[2] gültig charakterisierte 1,1,3,5-Pentaphenyl-1,3,5-triphosphapantan.

Bei der Untersuchung der Synthese von Methylenbis(dichlorphosphan) 1 aus Dichlormethan, Trichlorphosphan und Aluminium nach Novikova, Prishchenko und Lutsenko^[3] fanden wir nun, daß durch Extraktion (Petrolether 40/60) des nach der üblichen Aufarbeitung verbleibenden Rückstands das Triphosphapantan 2 erhalten werden kann (ca. 16% der Ausbeute an 1). Neben 2 lässt sich noch das chlormethylsubstituierte Bisphosphan 3 in geringerem Anteil (ca. 8% der Ausbeute an 1) isolieren.



Die Produkte 1 und 3 können bei 100 °C/0.01 mbar weitgehend von 2 getrennt werden; weitere Reinigung von 2 durch fraktionierende Destillation mißlingt aufgrund einer noch nicht aufgeklärten Zerfallsreaktion. Hingegen ist 3 auf diese Weise rein isolierbar ($K_p = 51^\circ\text{C}/0.15 \text{ mbar}$).

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von 2 entspricht dem Typ AB₂, das Spektrum von 3 dem Typ AB (Tabelle 1). Unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit repräsentieren die ^{13}C -Atome in 2 den X-Teil eines ABCX-

Tabelle 1. ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 2, 3 und 4.

	2	3	4
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR [a]	$\delta_{P(A)}$ 184.3 $\delta_{P(B)}$ 181.2 J_{AB} 69.4	$\delta_{P(A)}$ 83.4 $\delta_{P(B)}$ 184.2 J_{AB} 63.0	$\delta_{P(A)}$ -48.9 $\delta_{P(B)}$ -55.8 J_{AB} 91.5
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR [a, b]	$\delta_{C(X)}$ 48.6 $J_{AB}=J_{AC}$ 69.4 J_{BC} 6.7 J_{AX} -52.7 J_{BX} 5.1 J_{CX} -62.3	$\delta_{C(X)}$ 53.9 $\delta_{C(Y)}$ 53.1 J_{AB} 63.0 J_{BC} -52.0 J_{AX} -60.9 J_{BY} 5.3 J_{AY} -44.2	$\delta_{C(X)}$ 16 $\delta_{C(Y)}$ 34.7 $J_{AB}=J_{AC}$ 91.5 J_{BC} 2.8 J_{AX} -23.2 J_{BX} 8.0 J_{CX} -22.1

[a] ^{31}P -NMR: ext. Standard H_3PO_4 ; ^{13}C -NMR: ext. Standard TMS; ca. 50proz. Lösungen in C_6D_6 ; Kopplungskonstanten in Hz. [b] Kennzeichnung der Spins: ^{31}P -NMR: 2, 4 B—C—A—C—B, 3 C—A—C—B; ^{13}C -NMR: 2, 4 B—C—A—X—C; 3 B—X—A—Y.

[*] Prof. Dr. O. Stelzer, Dr. S. Hietkamp, H. Sommer
Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] 5. Mitteilung über lineare Oligophosphhaalkane. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, im Druck.

Spinsystems. Das $^{13}\text{C}(\text{H})$ -NMR-Spektrum von **3** ist als Superposition des X-Teils eines ABX- und des Y-Teils eines ABY-Spinsystems aufzufassen (Tabelle 1).

Die Umsetzung von **2** mit Methylmagnesiumchlorid in Diethylether führt zum permethylierten Derivat **4**, das rein isoliert ($K_p = 42^\circ\text{C}/0.04 \text{ mbar}$) und durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch charakterisiert werden konnte^[6]. Auch das $^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR-Spektrum von **4** entspricht dem Typ AB₂ (Tabelle 1). Die Skelettkonstitution P—C—P—C—P wird durch die Feinstruktur des $^{13}\text{C}(\text{H})$ -NMR-Spektrums für die CH₂-Gruppen bestätigt (X-Teil eines ABCX-Spinsystems).

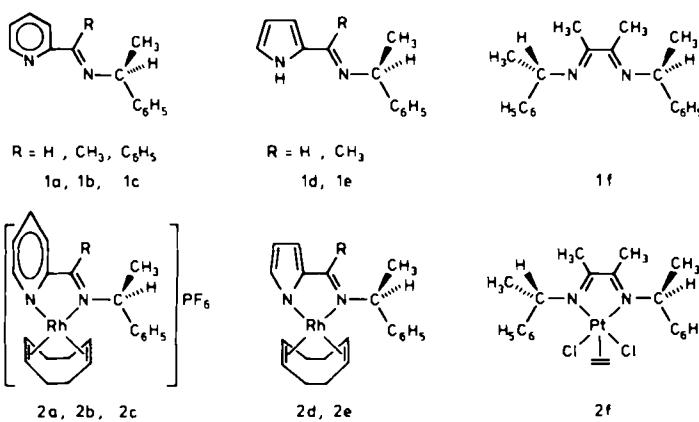
Eingegangen am 6. Oktober 1981 [Z 94b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 817–826

- [1] O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* 9 (1977) 1; L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. I, S. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [2] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schöler, *Chem. Ber.* 112 (1979) 648.
- [3] Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 775; 51 (1981) 484.
- [6] Diese Verbindung wurde kürzlich auf anderem Wege hergestellt: H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982), im Druck; vgl. auch *Angew. Chem.* 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 312.

Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Rhodium-Komplexen optisch aktiver Schiff-Basen**

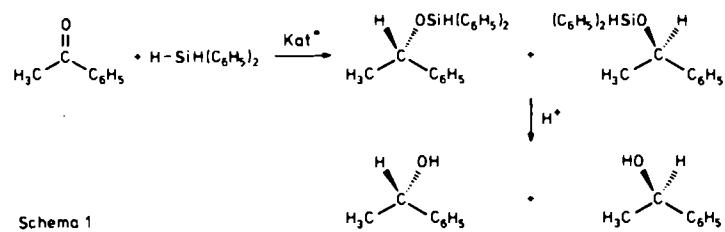
Von Henri Brunner* und Georg Riepl

Für die Reduktion prochiraler Ketone zu optisch aktiven Alkoholen wurden neben chiralen Grignard-Reagentien^[1a] und LiAlH₄-Derivaten^[1b] in den letzten Jahren besonders homogene katalytische Hydrierungen^[2] und Hydrosilylierungen^[3] mit optisch aktiven Katalysatoren benutzt. Die Hydrosilylierungskatalysatoren, in der Regel Rhodium- oder Platin-Komplexe, enthielten hierbei bisher ausnahmslos optisch aktive Phosphane bzw. Phosphinites als Liganden.



Wir haben gefunden, daß im Modellsystem (Schema 1) Acetophenon/Diphenylsilan → 1-Phenylethanol^[3] auch Rhodium- sowie Platin-Komplexe mit optisch aktiven Stickstoffliganden katalytisch aktiv sind. Geeignete Liganden **1a–1f** wurden durch Schiff-Basenkondensation der

entsprechenden Carbonylverbindungen mit (S)-(−)-1-Phenylethylamin erhalten.



Die stöchiometrischen Komplexe **2a–2f** sind zwar katalytisch aktiv, bewirken jedoch nur geringe optische Induktionen zwischen 0 und 2% ee (Tabelle 1). Stellt man hingegen die Hydrosilylierungskatalysatoren *in situ* aus [(cod)RhCl]₂ oder K[PtCl₃(C₂H₄)]H₂O mit einem großen Ligandenüberschuß her, so steigen die optischen Induktionen in allen Fällen beachtlich an. Im System [(cod)RhCl]₂/ **1a** ergibt sich für das Rh/Ligand-Verhältnis 1:13 bei praktisch vollständiger Hydrosilylierung eine optische Induktion von 57% ee, die die mit Rhodium-Komplexen von optisch aktiven Phosphorliganden am selben Modellsubstrat Acetophenon/Diphenylsilan bisher erreichte maximale Induktion von 55% ee^[4] noch übertrifft.

Tabelle 1. Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan (Pyridinimin-, Pyrrolimin- und Diazadien-Edelmetall-Katalysatoren).

Katalysator- system	Rh/ Ligand	Rh/ Substrat	Reak- tions- zeit	% Hydro- silylie- rung	% ee
2a	1/1	1/320	23 h	38	0.0
2b	1/1	1/380	41 h	35	0.0
2c	1/1	1/350	22 h	59	0.0
2d	1/1	1/340	17 h	70	1.0 (S)
2e	1/1	1/320	24 h	57	1.8 (S)
2f	1/1	1/400	15 h	10	0.0
[(cod)RhCl] ₂ / 1a	1/18	1/210	23 h	87	51.1 (R)
[(cod)RhCl] ₂ / 1b	1/13	1/110	41 h	95	57.3 (R)
[(cod)RhCl] ₂ / 1b	1/10	1/210	68 h	66	8.9 (S)
[(cod)RhCl] ₂ / 1c	1/10	1/210	68 h	77	18.3 (R)
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]/ 1f	1/36	1/300	40 h	74	5.0 (S)

Ein Nachteil der Rh/Pyridinimin-Katalysatoren gegenüber den Rh/Phosphan-Katalysatoren ist die etwa 10fach höhere Ligandenkonzentration, die zur Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies erforderlich ist. Er fällt aber deshalb nicht ins Gewicht, weil die optisch aktiven Schiff-Basen im Gegensatz zu den bisher in der asymmetrischen Katalyse verwendeten optisch aktiven Phosphanen billig und leicht herstellbar sind. Berücksichtigt man, daß die Komponenten der Schiff-Basen **1a–1f** und ähnlicher Verbindungen – Carbonylverbindung und optisch aktives primäres Amin – in sehr weiten Grenzen variierbar sind, so ergibt sich ein nahezu unerschöpfliches Potential neuer Katalysatoren.

Auffallend an den Ergebnissen in Tabelle 1 ist der überraschende Effekt verschiedener Reste R in der Pyridiniminreihe. Für **1a** (R=H) überwiegt im gebildeten 1-Phenylethanol die (R)-Konfiguration mit 57%, für **1b** (R=CH₃) dagegen die (S)-Konfiguration mit 9% und für **1c** (R=C₆H₅) wiederum die (R)-Konfiguration mit 18%, obwohl sich alle drei Schiff-Basen vom (S)-(−)-1-Phenylethylamin ableiten. Dies bestätigt die dominierende Rolle des Substituenten R am Azomethin-C-Atom bei der Einstellung des optisch aktiven Restes am benachbarten N-Atom, welche sich bereits bei der optischen Induktion der Metallkonfiguration erwiesen hatte^[5] und die offenbar

[*] Prof. Dr. H. Brunner, G. Riepl

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.