

trans-chelatisierende chirale Diphosphanliganden mit flexiblen P-Alkylsubstituenten (AlkylTRAPs) und ihre Anwendung bei der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone

Masaya Sawamura, Ryoichi Kuwano und Yoshihiko Ito*

Der Entwurf und die Synthese neuer chiraler Liganden für Übergangsmetalle sind für die Entwicklung einer katalytischen asymmetrischen Synthese essentiell^[1,2]. Wir zeigten kürzlich, daß das trans-chelatisierende chirale Diphosphan PhTRAP (Abb. 1a)^[3] ein hervorragender Ligand für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Michael-Addition mit 2-Cyanpropionaten ist^[4]. Wesentlich für die hohe Enantioselektivität ist die konkave chirale Umgebung, die durch die vier Phenylgruppen an den trans-ständigen Phosphoratomen gebildet wird. Bei den meisten bis heute entworfenen chiralen Phosphanliganden wurden sperrige, starre Substituenten, wie Phenyl- oder Cyclohexylgruppen, an den Phosphoratomen vorgesehen, um diese chirale Umgebung an einem bestimmten reaktiven Zentrum des Katalysators zu erzwingen^[5]. Molecular-Modeling-Studien von TRAP-Metall-Komplexen deuteten jedoch an, daß diese Sperrigkeit und Starrheit der Substituenten an den Phosphoratomen nicht bei allen asymmetrischen Reaktionen erforderlich ist. Bei zu voluminösen Substituenten kann es sogar vorkommen, daß der Katalysator nicht mehr richtig mit den Reaktanten wechselwirkt. Dies veranlaßte uns, neue TRAPs mit weniger starren, flexibleren Alkylsubstituenten zu synthetisieren.

Die neuen trans-chelatisierenden chiralen Peralkyldiphosphane^[6] (R,R)-(S,S)-nBuTRAP, -nPrTRAP und -iPrTRAP (Abb. 1a) enthalten anstelle der Phenylgruppen von PhTRAP unterschiedliche Alkylgruppen. Sie wurden in vier Stufen und in 25–34% Gesamtausbeute aus dem leicht zugänglichen (R)-N,N-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin im wesentlichen analog zu PhTRAP synthetisiert^[3]. Die Röntgenstrukturanalyse von trans-[RhCl(CO){(R,R)-(S,S)-nBuTRAP}]^[7] ergab (Abb. 1b)^[7] eine nahezu planare Rh-Koordination mit einem P-Rh-P-Winkel von 164.4°. Die Konformation des Liganden ist im wesentlichen C₂-symmetrisch, die n-Butylgruppen sind bis auf eines der vier endständigen Kohlenstoffatome (Abb. 1b) C_{2v}-symmetrisch angeordnet. Der Torsionswinkel zwischen den beiden miteinander verknüpften Cyclopentadienringen beträgt 123°. Der Chloro- und der Carbonylligand am Rhodium, die in einer katalysierten asymmetrischen Reaktion durch ein prochirales Substrat ersetzt werden können, sind vollständig in der chiralen Höhle verborgen, die durch das Biferrocenylgerüst und die n-Butylgruppen gebildet wird. Dies läßt auf eine große Fähigkeit der AlkylTRAPs zur chiralen Erkennung schließen.

Tatsächlich erwiesen sich nPrTRAP und nBuTRAP als hervorragende chirale Liganden für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrosilylierung einfacher Ketone^[8,9]. Zu einer Lösung der Katalysatorvorstufe, die durch Mischen von [Rh(cod)₂]BF₄ (0.01 mmol) (cod = Cyclooctadien) und (R,R)-(S,S)-TRAP (0.011 mmol) in THF oder Dimethoxyethan (DME) (1 mL) bei Raumtemperatur in situ hergestellt wurde, gab man bei –40 °C das Keton (1.0 mmol) und Diphenylsilan (1.5 mmol) und rührte die Mischung bei dieser Temperatur bis

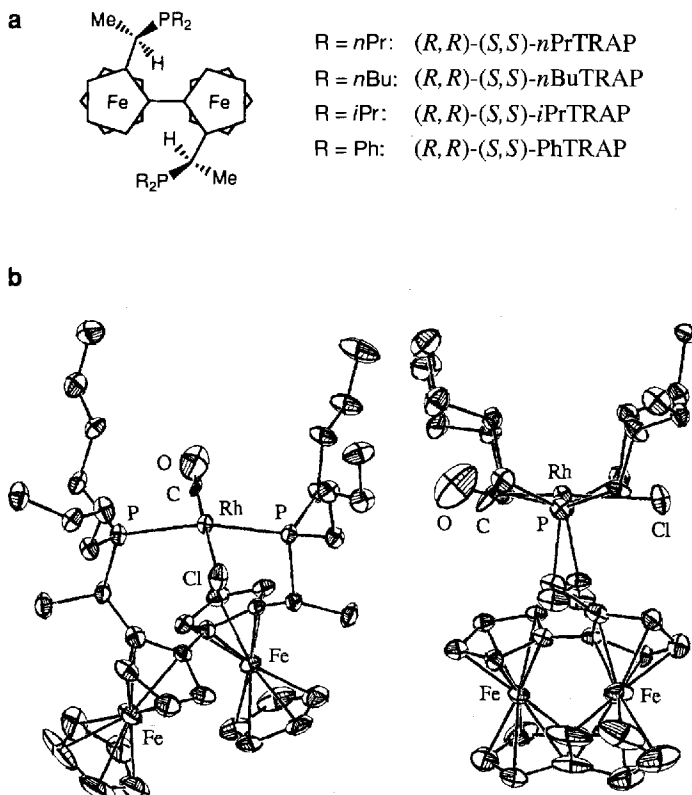
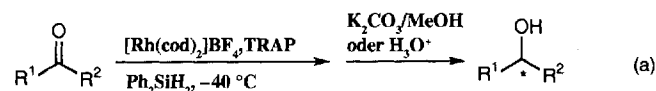


Abb. 1. a) Synthetisierte (R,R)-(S,S)-TRAPs. b) ORTEP-Darstellung (Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit) der Struktur von trans-[RhCl(CO){(R,R)-(S,S)-nBuTRAP}] im Kristall in zwei Ansichten. Gezeigt ist die zu 55% vorliegende Struktur. In der zu 45% vorliegenden Struktur sind der Cl- und der CO-Ligand ausgetauscht.









zur Vollständigkeit der Reaktion. Anschließend wurde der Silyl-ether solvolysiert [Gl. (a)]. Die trans-chelatisierenden Liganden



mit primären Alkylgruppen an den Phosphoratomen, nBuTRAP und nPrTRAP, waren bei der Hydrosilylierung von Acetophenon (Tabelle 1, Versuche 1, 2) sowohl hinsichtlich der Enantioselektivität (92% ee, S) als auch hinsichtlich der katalytischen Aktivität gleich effektiv. Dies deutet darauf hin, daß die endständigen Methylgruppen von nBuTRAP für die Stereoselektivität nicht wesentlich sind. Die Reduktion von Acetophenon in Gegenwart von iPrTRAP und PhTRAP, die starrere Substituenten an den Phosphoratomen tragen, zeigte eine viel geringere Enantioselektivität (1% ee, R bzw. 15% ee, S, Versuche 3, 4). Diese Ergebnisse legen nahe, daß die chirale Umgebung, die durch das trans-chelatisierende Biferrocenylgerüst der Liganden geschaffen wird, entscheidend für die Stereokontrolle ist. nBuTRAP erwies sich auch bei der Reduktion gehinderter gesättigter Ketone als effektiv (Versuche 5–7). Die Umsetzung von 1-Acetylcyclohexen ergab mit 95% ee den allylischen Alkohol sowie Spuren (<1% laut Gaschromatographie (GLC)) des Produkts der 1,4-Reduktion, Acetylcyclohexan (Versuch 8). Nach unserer Kenntnis sind nBuTRAP und nPrTRAP die ersten chiralen Phosphanliganden, die für die Rhodium-katalysierte

[*] Prof. Dr. Y. Ito, Dr. M. Sawamura, R. Kuwano
 Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
 Faculty of Engineering, Kyoto University
 Sakyo-Ku, Kyoto 606-01 (Japan)
 Telefax: Int. +75/753-5668

Tabelle 1. Durch TRAP-Rh-Komplexe katalysierte asymmetrische Hydrosilylierungen von Ketonen [a].

Vers.	Keton	Ligand [b]	Zeit [h]	Ausb. [%] [c]	ee [%]	Konfig. [d]
1		nBuTRAP	11	88 [f]	92 [j]	S
2		nPrTRAP	5	89 [f]	92 [j]	S
3		iPrTRAP	48	78 [f]	1 [j]	R
4		PhTRAP	9	85 [f]	15 [j]	S
5 [e]		nBuTRAP	10	62 [g]	80 [k]	S
6		nBuTRAP	48	92 [g]	91 [k]	S
7		nBuTRAP	26	70 [h]	88 [l]	S
8		nBuTRAP	12	71 [g, i]	95 [j]	S

[a] Wenn nicht anders angegeben, wurde die Reaktion in THF durchgeführt. Das Molverhältnis [Rh(cod)₂]BF₄/TRAP/Keton/Ph₃SiH₂ betrug 1/1.1/100/150. [b] Verwendet wurde jeweils das (R,R)-(S,S)-Isomer. [c] Nach der Aufarbeitung wurde kein Ausgangsmaterial gefunden; die Hydrosilylierung war nahezu quantitativ. [d] Aus der optischen Rotation abgeleitet. [e] Als Lösungsmittel wurde DME verwendet. [f] Nach präparativer Dünnschichtchromatographie. [g] Nach Mitteldruckflüssigkeitschromatographie. [h] Nach Kugelrohrdestillation. [i] Enthielt Spuren von 1-Cyclohexylethanol, das anscheinend während der Methanolyse des Silyl ethers gebildet wurde. [j] Durch GC-Analyse des Alkohols an Chiraldex G-TA bestimmt. [k] Durch HPLC-Analyse des N-(3,5-Dinitrophenyl)carbamats an Sumichiral OA-4500 bestimmt. [l] Durch GC-Analyse des Trifluoacetats an Chiraldex G-TA bestimmt.

asymmetrische Hydrosilylierung einfacher Ketone ohne sekundäre koordinierende funktionelle Gruppe geeignet sind^[8].

Eingegangen am 6. August 1993 [Z 6262]

- [1] Übersichten: a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993; b) I. Ojima, N. Cios, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901–6939; c) R. Noyori, M. Kitamura in *Modern Synthetic Methods, Vol. 5* (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Berlin, 1989, S. 115–198.
- [2] Für Beispiele von Chelatliganden mit großen Bißwinkeln siehe a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 194–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 228–230; b) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327–9343.
- [3] M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 593–596.
- [4] M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295–8296.
- [5] In den letzten Jahren beschriebene chirale Phospholanliganden: a) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, *9*, 2653–2655; b) M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1511–1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1462–1464; c) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 569–592; d) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519; e) M. J. Burk, J. E. Feaster, *ibid.* **1992**, *114*, 6266–6267; f) *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2099–2102.
- [6] Allgemeiner Name für diese Diphosphane: (S,S)-2,2"-Bis[(R)-1-(dialkylphosphino)ethyl]-1,1"-biferrocene.
- [7] *trans*-[RhCl(CO){(R,R)-(S,S)-nBuTRAP}] wurde aus [RhCl(CO)₂]₂ und (R,R)-(S,S)-nBuTRAP hergestellt: Schmp. 222–225 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -760.1$ ($c = 0.321$ in CHCl₃); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 0.81$ –1.00 (m, 12H), 1.10–2.38 (m, 30H), 2.88 (quint. $J = 7$ Hz, 1H), 3.08 (quint., $J = 7$ Hz, 1H), 4.03–4.09 (m, 2H), 4.28 (s, 5H), 4.31 (s, 5H), 4.35–4.45 (m, 4H); ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃, 85proz. H₃PO₄): $\delta = 27.27$ (dd, ²J(P,P) = 341, ¹J(P,Rh) = 119 Hz), 32.56 (dd, ²J(P,P) = 341, ¹J(P,Rh) = 119 Hz). Für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösungsmitteldiffusion orangefarbene Kristalle aus CH₂Cl₂/EtOH gezüchtet; Kristalldaten: orthorhombisch, P2₁2₁2₁ (Nr. 19), $a = 13.74(1)$, $b = 23.34(2)$, $c = 12.96(1)$ Å, $V = 4158(7)$ Å³, $Z = 4$,

$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; MAC-Science-MXC3-Diffraktometer. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und durch Fourier-Synthese mit dem Crystan-GM-Programm gelöst. Die Atome der fehlgeordneten Chloro- und Carbonylliganden wurden durch Differenz-Fourier-Synthese an Positionen lokalisiert, für die Besetzung 0.55/0.45 betrug. Wasserstoffatome wurden in die Berechnung nicht aufgenommen. $R; R_w = 0.069; 0.066$ für 4996 Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] Die Enantioselektivitäten bei der durch chirale Phosphanrhodium-Komplexe katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone ohne sekundäre koordinierende funktionelle Gruppen betrugen bislang höchstens etwa 60%. Enantioselektivitäten von über 80% wurden bei α - und γ -Ketoestern erreicht; siehe a) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1671–1679; b) I. Ojima, T. Kogure, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1889–1892; c) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83–97; d) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *ibid.* **1973**, *54*, C45–C47; e) T. Hayashi, K. Yamamoto, K. Kasuga, H. Omizu, M. Kumada, *ibid.* **1976**, *113*, 127–137; f) für eine Übersicht siehe I. Ojima, K. Hirai in *Asymmetric Synthesis, Vol. 5* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985, Kapitel 4; für eine intramolekulare Version siehe [5f].
- [9] Hohe Enantioselektivitäten bei der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung einfacher Ketone wurden mit chiralen Stickstoffliganden erreicht: a) H. Brunner, R. Becker, G. Rieple, *Organometallics* **1984**, *3*, 1354–1359; b) H. Brunner, A. Kürzinger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 413–424; c) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499–507; d) H. Brunner, P. Brandl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C81–C83; e) *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 919–930; f) S. Gladiali, L. Pinna, G. Delogu, E. Graf, H. Brunner, *ibid.* **1990**, *1*, 937–942; g) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horiata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846–848; h) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *ibid.* **1991**, *10*, 500–508; i) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4306–4309; j) H. Nishiyama, S.-B. Park, K. Itoh, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1029–1034; k) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, S.-B. Park, K. Itoh, *ibid.* **1993**, *4*, 143–150.

Konkurrierende Reaktionswege von Silaethenen: [2 + 2]-, [4 + 2]- und [6 + 2]-Cycloadditionen mit Cycloheptadien und Cycloheptatrien **

Wolfgang Ziche, Claudia Seidenschwarz, Norbert Auner*, Eberhardt Herdtweck und Norbert Sewald

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

(Hetero)olefine gehen in der Regel [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen ein, Beispiele für thermische [6 + 2]-Cycloadditionen sind dagegen rar^[1]. „Dichlorneopentylsilaethen“ **1** ist



ein Baustein in der synthetischen Organosiliciumchemie, der durch hohe Polarität der Si=C-Bindung und starke Elektrophilie des Siliciumatoms charakterisiert ist. Vorwiegend diese Eigenschaften bedingen seine einzigartige Reaktivität: Einerseits werden selbst mit wenig aktiven Dienen wie Naphthalin^[2] und Furan^[3] Diels-Alder-Addukte gebildet, andererseits geht **1** mit Acetylenen [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen unter Bildung von Silacyclobutenen ein^[4]. Die Reaktion von **1** mit 1,3-Buta-

[*] Prof. Dr. N. Auner, Dr. W. Ziche, Dr. C. Seidenschwarz, Dr. E. Herdtweck, Dr. N. Sewald
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[**] Silaheterocyclen 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 29. Mitteilung: W. Ziche, V. Popkova, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, N. Auner, *Organometallics*, eingereicht.