

Neue optisch reine 3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidine mit Phenyl- und Anisylgruppen sowie deren Palladium- und Rhodiumkomplexe

Ulrich Nagel* und Thomas Krink

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 30. November 1992

Key Words: 3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidines / Palladium complexes / Rhodium complexes / Asymmetric hydrogenation / Phosphanes, chiral

Enantioselective Catalysis, IX^[1]. – New Optically Pure 3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidines with Phenyl and Anisyl Groups Including Their Palladium and Rhodium Complexes

Methods for the synthesis of the diastereomeric mixture of the [P(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidines (**2a**, **b**, **c**) are described. For the chromatographic separation and purification of the ligand diastereomers we transformed them into the PdI₂-complexes (**10a**, **b**, **c**). The structure of (P*R*,3*R*,4*R*,*P'**R*)-1-(*tert*-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphospha-

nyl]pyrrolidine-*P,P'*}diiodopalladium (**10b**) was determined by X-ray diffraction. Treatment of the palladium complexes with KCN yielded the pure phosphanes. The rhodium complexes (**11a**, **11b**, **11c**), which can be used as catalysts in enantioselective hydrogenations, were obtained by reaction of [Rh(COD)₂]BF₄ with compound **2a**, **2b**, or **2c**.

Auf der Suche nach chiralen Liganden, die an Rhodium komplexiert prochirale Substrate mit hohen Enantiomerenüberschüssen enantioselectiv hydrieren^[2], haben sich Bisphosphane^[3] besonders bewährt. Während die stereogenen Zentren bei den meisten Liganden entweder nur im Kohlenstoffgerüst oder nur an den Phosphoratomen lokalisiert sind, sind für Liganden, die Stereozentren an beiden Stellen enthalten, nur wenige Beispiele bekannt^[4]. Die von unserer Arbeitsgruppe bisher synthetisierten Verbindungen enthalten pro Phosphoratom jedoch nur eine Phenylgruppe^[5]. Hohe Enantioselectivitäten sind jedoch mit zwei Arylgruppen je Phosphoratom eher zu erwarten^[6]. Mit dieser Arbeit stellen wir drei enantiomerenreine Liganden vor, die jeweils

vier Stereozentren enthalten, am Phosphor wie im Kohlenstoffgerüst chiral sind und zwei verschiedene Arylgruppen am Phosphor tragen. Zu diesem Zweck haben wir in den von uns schon länger beschriebenen Pyrrhosliganden je eine Phenylgruppe durch eine 2-Methoxyphenylgruppe ersetzt (Abb. 1).

Dadurch sollten Aktivität und Selektivität^[7] in der Katalyse gesteigert werden. Von der Methoxygruppe als schwach koordinierender Gruppe wird vermutet, dass sie in den Katalysezyklus eingreift^[8], wenn sich mit dem Zentralatom geeignete Ringgrößen bilden können. Rein formal sind durch diese Änderungen drei Diastereomere mit der absoluten Konfiguration (P*R*,3*R*,4*R*,*P'**R*) (**2a**), (P*S*,3*R*,4*R*,*P'**S*) (**2b**) und (P*R*,3*R*,4*R*,*P'**S*) (**2c**) möglich. In dieser Arbeit wird als Rest am N-Atom die Boc-Gruppe^[9] verwendet.

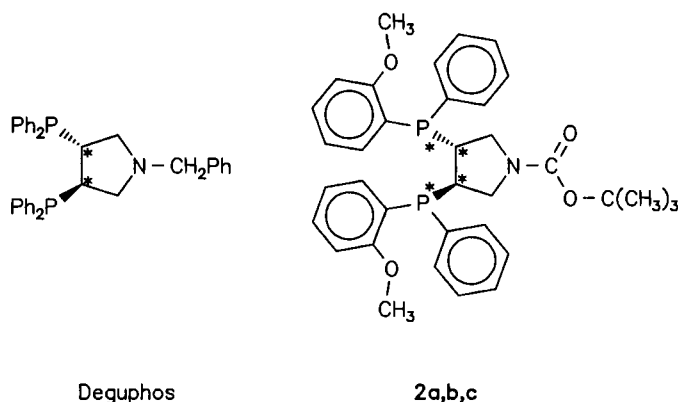


Abb. 1. Gerüst der Pyrrhosliganden, deren *N*-Benzylderivat den Namen Deguphos trägt, und deren methoxylierte Derivate **2a**, **b**, **c** hier mit einem *N*-Boc-Rest. Die Buchstaben **a**, **b**, **c** bezeichnen in der Formel nicht unterscheidbare Stereoisomere an den P-Atomen (siehe Abb. 2)

Stereochemie und Numerierung

Bei Molekülen mit symmetrischer Konstitution und vier Stereozentren sind zehn Stereoisomere möglich¹⁰. Da zum Aufbau des Pyrrolidingerüsts nur stereospezifische Reaktionen durchgeführt werden, bleibt die Konfiguration aus der Weinsäure an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 immer einheitlich. Durch Variation der organischen Reste am Phosphor sind deshalb nur drei Diastereomere möglich. In Abb. 2 ist der stereochemisch wichtige Teil des Bisphosphanliganden im komplexierten Zustand abgebildet.

Zur Vereinfachung sind die Iodatome und der Rest des Pyrrolidingerüsts weggelassen. Die Aufsicht entspricht der Sicht entlang einer Geraden, die durch das Metallatom und den Mittelpunkt der verbindenden Strecke der Kohlenstoff-

Diastereomere			
Partialsymmetrie (ohne Boc)	C_2	C_2	C_1
Spinsystem PP'	A_2	A_2	AB
Symmetrie (mit Boc)	C_1	C_1	C_1
Spinsystem PP'	AB	AB	2 AB
Deskriptoren (Komplex)	(PS,3R,4R,P'S)	(PR,3R,4R,P'R)	(PR,3R,4R,P'S)
Deskriptoren (Ligand)	(PR,3R,4R,P'R)	(PS,3R,4R,P'S)	(PR,3R,4R,P'S)
Stellung der Phenylringe im Komplex	bisaxial	bisequatorial	equatorial-axial
Bezeichnung	a	b	c

Abb. 2. Stereochemie und Bezeichnung der Diastereomeren der Palladium-Komplexe **10a–c** (An = 2-Methoxyphenyl)

atome 3 und 4 definiert ist. Im abgebildeten Fünfring liegen das Metallatom und die beiden Phosphoratome in einer Ebene, während die Kohlenstoffatome 3 und 4 oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegen. Da dieser Fünfring starr ist, nehmen die aromatischen Substituenten am Phosphor eine bevorzugte Stellung ein. Sie können axial oder equatorial zur definierten Ebene stehen. Das Diastereomere, bei dem die Phenylgruppen bisaxial stehen, wird im folgenden immer mit dem Buchstaben **a** gekennzeichnet, bisequatoriale Stellung der Phenyle mit **b** und equatorial-axiale mit **c**. Die zugehörigen Deskriptoren sind in Abb. 2 angegeben. Bei Abspaltung des Metalls aus dem Komplex werden die Deskriptoren an den Phosphoratomen invertiert. Dies ist eine Folge der Prioritätsregeln¹¹ (Metallatom > Elektronenpaar) und bedeutet keine Waldensche Umkehr. Die Buchstaben **a**, **b** und **c** bezeichnen somit jeder für sich die gleiche absolute Konfiguration im Komplex oder Liganden, welche jedoch durch unterschiedliche Deskriptoren beschrieben wird. Da die NCO-Bindung der Boc-Schutzgruppe partiellen Doppelbindungscharakter besitzt, sind alle Verbindungen **a**, **b** oder **c** C_1 -symmetrisch. Für **c** sind selbst bei Raumtemperatur Rotamere^[12] möglich und beobachtbar. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **c** werden deshalb zwei AB-Spinsysteme beobachtet. Beim Abspalten der Boc-Gruppe werden Verbindungen des Typs **a** oder **b** C_2 -symmetrisch. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden Singulets für die A_2 -Spinsysteme beobachtet. Verbindungen des Typs **c** bleiben aufgrund der Asymmetrie im vorderen Teil des Moleküls immer C_1 -symmetrisch. Die hier beschriebenen stereochemischen Verhältnisse stehen für idealisierte Strukturen, die in der Realität nur näherungsweise verwirklicht werden, wie die von uns durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt. **10b** kristallisierte in vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus. Sie sind in vereinfachter Form in Abb. 3 gezeigt.

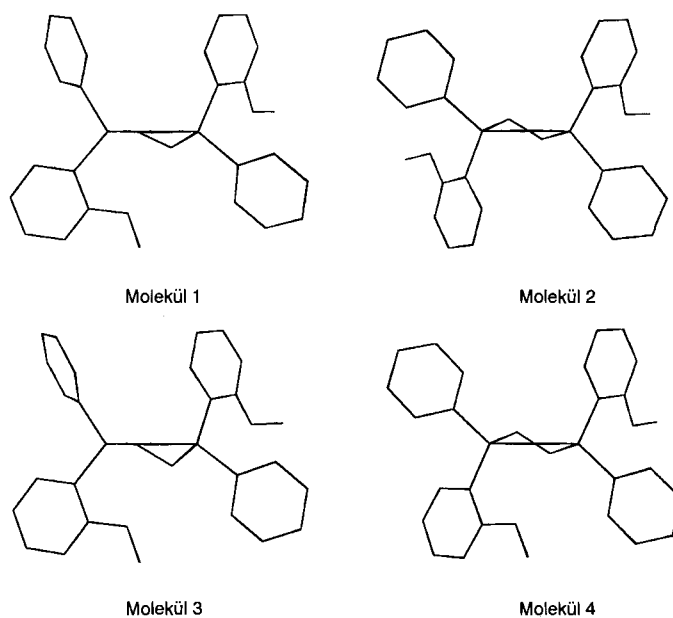


Abb. 3. Die vier unabhängigen Konformere **10b-1** bis **10b-4** der asymmetrischen Einheit bei der Röntgenstrukturanalyse

Der oben beschriebene Fall, daß die Kohlenstoffatome 3 und 4 einmal unter-, das andere Mal oberhalb der Pd–P–P'-Ebene liegen, ist nur in den Konformeren **10b-2** und **10b-4** realisiert. In **10b-1** und **10b-3** liegen vier Atome in der Ebene und ein Kohlenstoffatom darunter. Dadurch liegen diese Moleküle in einer Envelope-Konformation vor. Als Folge dieser Verzerrung wird die axial-equatoriale Stellung der Arylgruppen gestört. Auch die theoretisch erwartete quadratisch-planare Umgebung des Pd-Atoms ist nicht gegeben, sondern die beiden Iodatome sind in jeder der vier Verbindungen aus der Pd–P–P'-Ebene gedreht. Dieses Phänomen ist jedoch nicht neu, sondern

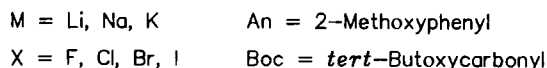
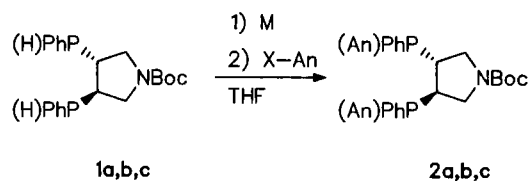
wurde auch bei anderen Pyrophosphderivaten^[13] beobachtet. Die Ausrichtung der Anisylgruppen ist ebenfalls unterschiedlich. Während in **10b–2** beide Anisylgruppen vom Metallatom weggedreht sind, ist in den anderen eine zum Palladium gerichtet. Eine ausgeprägte Edge-face-Anordnung der Arylgruppen wird bei keinem Konformer beobachtet. Die deutlichen Unterschiede der vier Konformeren **10b–1** bis **10b–4** im Kristall lassen erahnen, wie flexibel das Molekül in Lösung sein muß. Dabei gehört **10b** noch zu den konformativ eher starren Komplexen, da in ihm der metallhaltige 5-Ring *trans* an den 5-Ring des Pyrrolidins ankondensiert ist.

Darstellung der Liganden, Palladiumkomplexe und deren Trennung

Methode A

Von dem nicht trennbaren Gemisch **1a, b, c**^[1] konnten die Alkalimetallphosphide in THF als rote Lösung erhalten werden. Die Lithiumphosphide wurden mit *n*-Butyllithium dargestellt, bei Natrium und Kalium wurde das elementare Metall verwendet. Während mit *n*-Butyllithium auch bei -78°C die Phosphide sofort gebildet werden, muß Natrium in siedendem THF umgesetzt werden. Elementares Kalium reagiert in drei Stunden bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Phosphiden.

Schema 1. Möglichkeiten zur Darstellung des Diastereomeregemischs **2a, b, c** durch Metallierung von **1a, b, c** und anschließende Reaktion der Phosphide mit *ortho*-Halogenanisolen



In diese Phosphidlösung spritzt man bei -20°C die *ortho*-Halogenanisole und läßt bei Raumtemperatur solange reagieren, bis die Phosphidfarbe verschwunden ist. Tab. 1 zeigt, daß nur die Umsetzung des Kaliumphosphids mit 2-Fluoranisol eine an Ausbeute und Diastereoselektivität akzeptable Reaktion ist. Bei dieser Reaktion wird das Isomer **2b** diastereoselektiv in guter Ausbeute erhalten.

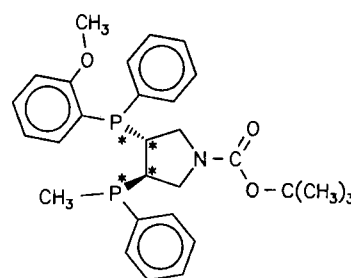
Die Nebenprodukte konnten durch Chromatographie abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. Es handelt sich um zwei C_1 -symmetrische Verbindungen, welche zu gleichen Teilen entstehen. Die Verbindungen **8** und **9** werden durch Etherspaltung, eine für Phosphide bekannte Reaktion, erhalten und stellen eine in der Pyrophosphreihe bisher noch nicht synthetisierte Verbindungsklasse dar.

Da an einem der beiden Phosphoratome die Anisyl- durch die Methylgruppe ersetzt ist, geht die symmetrische Konstitution verloren. Daß von den möglichen vier Diastereo-

Tab. 1. Produktverteilung und Ausbeute für die Umsetzung der Alkalimetallphosphide von **1a, b, c** mit verschiedenen 2-Halogenanisolen, An = 2-Methoxyphenyl

Reaktion	Edukte			Ausb. (%)	Verteilung(%)		
	X-An	M	Phosphan		2a	2b	2c
I	F-An	K	1a, b, c	85	0	90	10
II	F-An	Na	1a, b, c	82	12	70	18
III	F-An	Li	1a, b, c	0	-	-	-
IV	Cl-An	K	1a, b, c	< 5	25	25	50
V	Br-An	K	1a, b, c	< 5	25	25	50
VI	I-An	K	1a, b, c	35	25	25	50
VII[a]	F-An	K	1a, b, c ohne Boc	85	5	80	15

[a] Bei Reaktion VII gehören die Produkte zur Reihe **6a, b, c**.

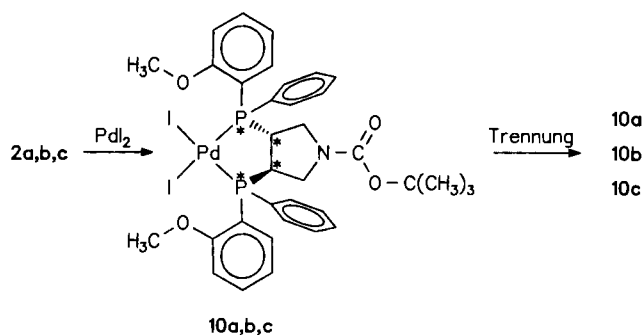


8,9

Abb. 4. Die Verbindungen **8, 9** entstehen als Nebenprodukte bei der Synthese von **2a, b, c**

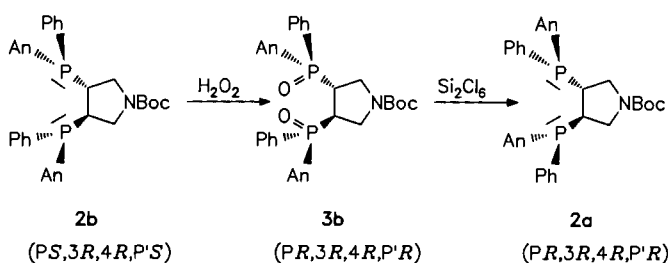
meren aber nur zwei beobachtet werden, scheint daran zu liegen, daß in das Molekül eingeführte Anisylreste eine bevorzugte Stellung einnehmen. Da **2b** als Hauptprodukt gebildet wird, ist dies vermutlich die *S*-Konfiguration. Für die Methylgruppe scheinen beide Konfigurationen gleich wahrscheinlich zu sein, so daß **8** und **9** gleich häufig gebildet werden. Bei der Reaktion von 2-Fluoranisol mit dem Natriumphosphid von **1a, b, c** (Reaktion II) sowie beim Umsetzen des freien Amins von **1a, b, c** (Reaktion VII) werden gute Ausbeuten erhalten, die Diastereoselektivitäten gehen jedoch zurück. In beiden Fällen werden alle drei Isomeren gebildet. Alle Umsetzungen mit 2-Chlor- und 2-Bromanisole sind aufgrund der geringen Ausbeuten für die Darstellung ungeeignet. Interessant ist, daß die Ausbeute bei der Umsetzung des Kaliumphosphids von **1a, b, c** mit 2-Iodanisole wieder ansteigt, jedoch keine Selektivität beobachtet wird. Wahrscheinlich findet in der Reihe von 2-Fluoranisol zu 2-Iodanisole ein Mechanismuswechsel statt. Wegen der hohen Diastereoselektivität wird bei Reaktion I fast nur **2b** erhalten. Um es von **2c** zu trennen, müssen die freien Phosphane mit PdI_2 komplexiert werden. Dies wird erreicht, indem man festes Palladiumdiiodid zu einer Lösung der freien Phosphane in Dichlormethan gibt und bei Raumtemperatur 12 Stunden unter Lichtausschluß rührt. Die so entstandenen Verbindungen sind luftstabil und farblos, d.h. für die Säulenchromatographie wird kein Detektor benötigt.

Schema 2. Komplexierung des Diastereomergemischs **2a, b, c** mit PdI_2 zu den luftstabilen und farbigen Verbindungen **10a, b, c**



Es zeigte sich, daß die Isomeren **10a** und **10b** durch Chromatographie nicht getrennt werden können. Eine Trennung der C_1 -symmetrischen Verbindung **10c** von **10a** oder **10b** oder vom Gemisch **10a/10b** war jedoch möglich. Somit können **10b** und **10c** über Reaktion I enantiomerenrein erhalten werden. Letzteres nur zu 10%.

Schema 3. Inversion der Konfiguration der Phosphoratome in **2b**

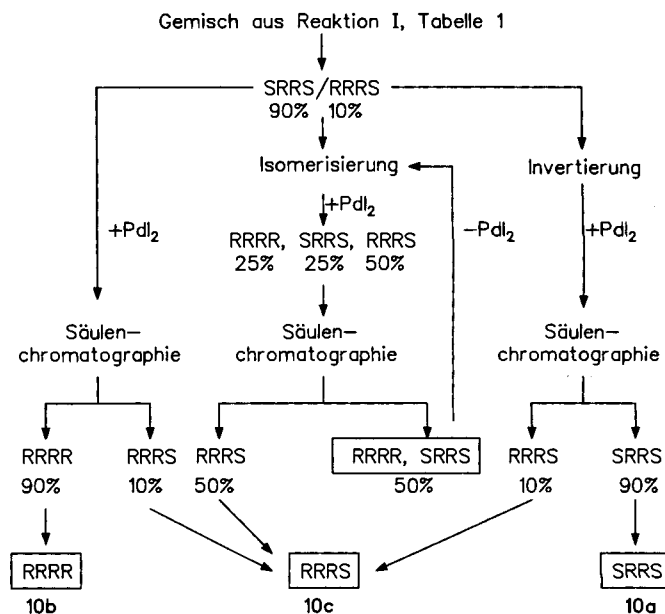


An = 2-Methoxyphenyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl

Über Oxidation des Gemisches **2b,c** mit H_2O_2 unter Retention und anschließende Reduktion unter Inversion mit Si_2Cl_6 ^[14] ist es möglich, die Konfiguration am Phosphor zu invertieren. Der Anteil an C_1 -Isomeren **2c** bleibt dabei konstant, da durch seine Invertierung das identische Diastereomere gebildet wird. **2b** wird aber vollständig in **2a** umgewandelt, so daß über diese Reaktionsfolge **10a** nach chromatographischer Trennung von **10c** in hohen Ausbeuten erhalten wird. Da **2c** bei keiner dieser Reaktionen in verwertbaren Ausbeuten anfällt, wird das Gemisch aus Reaktion I (Schema 1) isomerisiert. Dies wird erreicht, indem die freien Phosphane in methanolischer Lösung sechs Stunden bei 30 bar H_2 -Druck auf 160°C erhitzt werden. Dadurch stellt sich die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Verteilung der Substituenten am Phosphor ein. Sie entspricht ungefähr der statistisch zu erwartenden. Es entsteht durch diese Reaktion ein Gemisch aus allen drei Diastereomeren, aber **2c** liegt in 50proz. Ausbeute vor. Nach der Trennung des Gemisches der C_2 -symmetrischen Verbindungen **10a, b** von **10c** durch Säulenchromatographie kann das nicht trennbare C_2 -Gemisch nach Abspalten des Palladiums wieder isomerisiert werden, so daß dieses oder auch jedes andere Gemisch vollständig in das C_1 -Isomere umgewandelt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß jedes der drei Diastereomeren über die eben besprochenen Reaktionen in hoher Ausbeute und in enantiomerenreiner Form dargestellt werden kann. Die direkte Synthese führt zu **2b**, die Invertierung zu **2a** und die Isomerisierung zu **2c**.

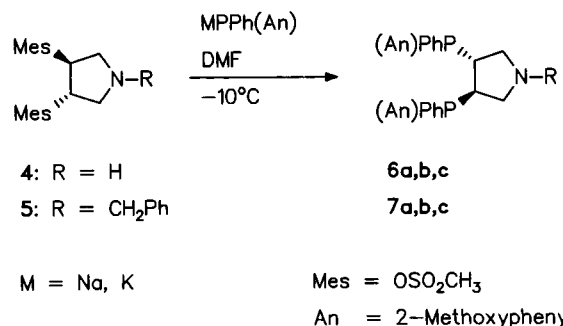
Schema 4. Möglichkeiten, um enantiomerenreine Verbindungen **10a, 10b** oder **10c** über chromatographische Trennung, Isomerisierungs- oder Invertierungsreaktionen zu erhalten



Methode B

Durch Verdrängen der Mesylat-Abgangsgruppe aus den Verbindungen **4** und **5** mit dem Anisylphenylphosphid ist es möglich, zu den Verbindungen **6a, b, c** und **7a, b, c** zu gelangen.

Schema 5. Darstellung der Diastereomergemische **6a, b, c** und **7a, b, c** durch nucleophile Substitution von Anisylphenylphosphid an **4** und **5**



Die Reaktion wurde wie in Schema 5 aufgeführt mit den Natrium- und Kaliumphosphiden in DMF bei -10°C durchgeführt. Das Natriumanisylphenylphosphid ist aus dem entsprechenden sekundären Phosphan erhältlich, indem man eine etherische Lösung zu der blauen Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak tropft, bis ein Farbumschlag nach Orange das Ende der Reaktion anzeigt. Das

Kaliumphosphid läßt sich durch Umsetzen des Metalls mit dem Phosphan bei 70 °C in Dioxan herstellen. Wie Tab. 2 zeigt, sind die chemischen Ausbeuten zu schlecht, um die Reaktion präparativ zu nutzen.

Tab. 2. Direkte Umsetzung der Dimesylpyrrolidine **4**, **5** mit Alkali-metall-(2-methoxyphenyl)phenylphosphiden, An = 2-Methoxyphenyl

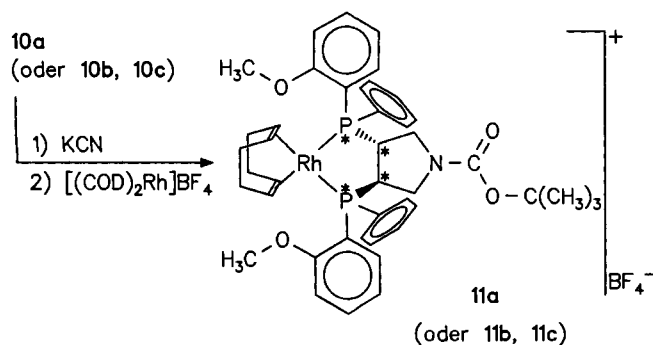
Reaktion	Edukte		Ausb. (%)	Verteilung(%)		
	MPPh(An)	Mesyl-verb.		6a	6b	6c
VIII	Na	4	< 10	25	25	50
IX	Na	5	< 10	25	25	50
X	K	5	< 10	25	25	50

Diastereoselektivitäten wurden nicht beobachtet. Da in allen drei Reaktionen das Ausgangsphosphan in großer Menge wiedergefunden wird, ist zu vermuten, daß die Basizität des Phosphids gegenüber der Nucleophilie bestimmend und die Eliminierung zu Pyrrolen zur Hauptreaktion wird.

Darstellung der Katalysatoren

Aus den getrennten Palladiumkomplexen **10a**, **10b** oder **10c** werden durch Zugabe von KCN im Überschuß die stabilen Tetracyanopalladate gebildet und die Phosphane **2a**, **2b** oder **2c** freigesetzt. Die Abspaltung ist erst dann vollständig, wenn diese durch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen ist. Eine Entfärbung der roten Lösung der Palladiumkomplexe zeigt nicht das Ende der Reaktion, da die zuerst gebildeten Dicyanobis(phosphan)palladium-Komplexe ebenfalls farblos sind. Es zeigte sich, daß die Abspaltung für die einzelnen Diastereomeren unterschiedlich lang dauerte. Durch Rühren (12 Stunden) wird jedes Isomer vollständig freigesetzt. Nach der Aufarbeitung können die Diastereomeren spektroskopisch analysiert werden. Jeder der Liganden wird in Methanol gelöst und bei -30 °C durch Zugabe von $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ in die als Katalysatoren verwendeten Rhodiumkomplexe **11a**, **11b** oder **11c** übergeführt.

Schema 6. Darstellung der enantiomerenreinen Rhodiumkomplexe **11a**, **11b** oder **11c** aus den optisch reinen Palladiumkomplexen **10a**, **10b** oder **10c**



Diskussion der Phosphorspektren

Wegen der Einfachheit der Spinsysteme von Liganden, Palladium- und Rhodiumkomplexen ist die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung und Zuordnung der drei Diastereomeren auch in Gemischen die Methode der Wahl.

1) Palladiumkomplexe

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, sind die beiden Phosphoratome jedes Diastereomeren aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der N-C-Bindung der Boc-Gruppe chemisch nicht äquivalent. Jedes der drei Diastereomeren kann somit als AB-Spinsystem betrachtet werden. **10b** ist unter den gegebenen Meßbedingungen ein gut aufgelöstes AB-System, bei dem die Differenz der chemischen Verschiebungen 1.8 ppm beträgt. Bei **10a** liegen die chemischen Verschiebungen nur noch 0.4 ppm entfernt. Das gleiche Phänomen läßt sich bei den beiden Rotameren der Verbindung **10c** beobachten. Während beim einen Rotamer die Verschiebungsdifferenz 1.3 ppm beträgt, ist sie beim zweiten nur noch 0.3 ppm groß. Die Kopplungskonstanten der drei Diastereomeren differieren nur wenig. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der drei Diastereomeren untereinander liegen bei ungefähr drei ppm und sind damit recht gering. Die Palladiumkomplexe der Verbindungen **8** und **9** zeigen dagegen weitaus größere Unterschiede, was aufgrund der elektronisch sehr verschiedenen Reste am Phosphor verständlich ist. So ist die größte Verschiebungsdifferenz 13.1 ppm. Die Kopplungskonstanten sind größer als die der Verbindungen **10a**, **10b** oder **10c**.

2) Freie Liganden

Bei den freien Liganden sind die Verhältnisse ähnlich, doch sind die Verschiebungsdifferenzen noch geringer. Die Kopplungskonstanten sind etwa 10 Hz kleiner als bei den entsprechenden Palladiumkomplexen.

Tab. 3. Isotrope chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a-c**^[a], **8-PdI₂**^[b], **9-PdI₂**^[b], **10a-c**^[b]

Verb.	δ_1	δ_2	$J_{\text{P-P}'}$
2a	-26.9	-26.6	9
2b	-26.8	-27.3	8
2c	-27.3	-28.2	6
		-28.1	-
8-PdI₂	33.8	20.7	22
	32.0	20.6	22
9-PdI₂	30.9	25.8	24
	29.4	26.2	24
10a	29.3	28.9	19
10b	29.6	27.8	19
10c	30.4	29.1	18
	29.8	29.5	15

^[a] In Dichlormethan. — ^[b] In Aceton.

3) Rhodiumkomplexe

Ein anderes Verhalten zeigen die Rhodiumkomplexe. Nach der Theorie erwartet man ein ABX-Spektrum für die Katalysatoren **11a** und **11b**, wobei der AB-Teil im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet wird. Für **11c** wird wegen der Rotameren der doppelte Liniensatz erwartet. Während für **11a** das erwartete Spektrum erhalten wird, mißt man für **11b** ein temperaturabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, wobei im Bereich des schnellen Austauschs, weit oberhalb der Koaleszenztemperatur, der erwartete Liniensatz beobachtet wird, und die chemische Verschiebung mit der ähnlicher Substanzen korreliert werden kann. Die Koaleszenztemperatur liegt bei den gegebenen Meßbedingungen bei -35°C . Im Bereich des langsamen Austauschs weit unterhalb der Koaleszenztemperatur wird ein zweites ABX-Spektrum gefunden. Wodurch dieses Verhalten bedingt ist, kann erst durch weitere Experimente geklärt werden. Wir vermuten, das bei axialer Stellung der Anisylgruppe die Rotation über das COD hinweg wegen der in *ortho*-Position stehenden Methoxygruppe behindert ist. Die beiden Anisylgruppen drehen daher im Gegentakt, wobei eine Methoxygruppe in die Nähe des Rhodiums kommt und die Elektronendichte über das Rhodium hinweg am Phosphor erhöht. Dadurch wird die Hochfeldverschiebung bewirkt. Die andere Methoxygruppe zeigt dann vom Rhodium weg. Eine Zersetzung der Verbindung findet innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs nicht statt, und das beobachtete Verhalten ist reversibel. Bei **11c** mißt man ebenfalls ein temperaturabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Im Bereich des schnellen Austauschs wird das erwartete aus 16 Linien bestehende doppelte ABX-Spinsystem aufgelöst. Im Bereich des langsamen Austauschs werden ebenfalls 16, aber verbreiterte Linien beobachtet.

Tab. 4. Isotrope chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **11a–c** (in Methanol)

Verb.	δ_1	δ_2	$J_{\text{P-P'}}$	$J_{\text{Rh-P}}$	$J_{\text{Rh-P'}}$
11a (-30°C)	25.9	25.9	-	151	151
11b (-87°C)	16.2 16.8	28.8 29.7	26	138	148
11c (-94°C)	17.1 17.4	25.6 25.8	25	137	152

Röntgenstrukturanalyse

Von **10b** wurde zur eindeutigen Bestimmung der absoluten Konfigurationen der drei diastereomeren Palladiumkomplexe (**10a–c**) eine Röntgenstrukturanalyse (Tab. 5, Abb. 5) durchgeführt. Durch Vergleich sind damit auch die absoluten Konfigurationen der freien Liganden (**2a–c**) und der Rhodiumkomplexe (**11a–c**) bekannt. Wie oben gezeigt, kristallisiert die Verbindung in vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus. Die Bindungslängen und -winkel sind deshalb als gemittelte Werte dieser vier

Konformeren angegeben. Die Torsionswinkel und die nichtbindenden Abstände vom Palladium zum Methoxysauerstoff sind für jedes Konformer angegeben. In Abb. 5 ist Konformer **10b–1** zu sehen. Die gefundenen Längen und Winkel entsprechen den von uns erwarteten.

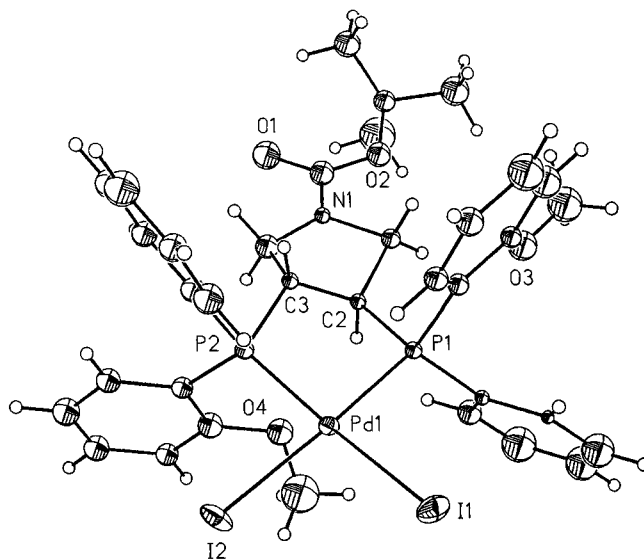


Abb. 5. Struktur von **10b** (Konformer 1) im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [pm]: Pd(1)–I(1) 263.6(5), Pd(1)–I(2) 264.0(5), Pd(1)–P(1) 227(1), Pd(1)–P(2) 225(1), P(1)–C(2) 189(4), P(2)–C(3) 183(4); ausgewählte gemittelte Bindungswinkel [$^\circ$]: I(1)–Pd(1)–I(2) 93.2(2), P(1)–Pd(1)–P(2) 88.1(4), I(2)–Pd(1)–P(2) 88.1(3), P(1)–Pd(1)–I(1) 91.0(3), I(1)–Pd(1)–P(2) 175.1(3), I(2)–Pd(1)–P(1) 174.3(3); ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$]: P(1)–C(2)–C(3)–P(2) -4.8 (Konformer 1), -56.3 (Konformer 2), -53.2 (Konformer 3), -53.8 (Konformer 4); kürzeste nichtbindende Pd–OCH₃-Abstände [pm]: 329.7 (Konformer 1), 516.6 (Konformer 2), 320.1 (Konformer 3), 288.8 (Konformer 4)

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Der Degussa A. G., Wolfgang, sind wir für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien zu Dank verpflichtet. Prof. Dr. W. Hiller danken wir für die Durchführung der Messungen zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsschritte erfolgten, wenn nicht anders angegeben, unter Argon (Schlenkrohrtechnik) in wasserfreien Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und waren schutzgasgesättigt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: PdI₂^[15], [Rh(COD)₂]BF₄^[16], Monophenylphosphan^[17], Anisylphenylphosphan^[18], **1a**, **b**, **c**^[11], **4**^[19], **5**^[19]. Die Diiodopalladiumkomplexe wurden an Luft und in nicht absolutierten Lösungsmitteln gehandhabt.

Mikroelementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff: Gerät der Fa. Carlo Erba, Modell 1106. – MS (FAB): Finnigan TSQ 70 (Nitrobenzylalkohol, 30°C). – IR: Bruker IFS 48. – ^1H -NMR: Bruker AC 250 (250.13 MHz), Bruker WM 400 (400.13 MHz), int. Standard CDCl₃. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 250 (62.896 MHz), Bruker WM 400 (100.62 MHz), int. Standard CDCl₃. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (32.39 und 32.44 MHz); bei RT-Messungen (35°C) externer Standard 85% H₃PO₄ in D₂O, bei TT-Messungen (-30°C) externer Standard 1% H₃PO₄ in [D₆]Aceton. – Kristallstrukturen: Einkri-

staldiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf Nonius. – Drehwerte: Chiraldetektor der Firma Knauer.

(*PS,3R,4R,P'S*)- und (*PR,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**2b**, **c**), *Methode A*: 1.55 g (4.00 mmol) **1a**, **b**, **c** werden in 20 ml THF gelöst. Man gibt 0.78 g (20 mmol) Kalium hinzu und rührt bei 0°C 3 h. Danach läßt man kurz auf Raumtemp. kommen und, falls an der Oberfläche des Kaliums keine Gasblasen mehr zu sehen sind, ist die Phosphidbildung abgeschlossen. Man filtriert die rote Lösung über Kieselgur ab und wäscht solange mit THF nach, bis die Kieselgurschicht keine rote Farbe mehr zeigt. Die klare Phosphidlösung wird auf –20°C abgekühlt und unter kräftigem Rühren mit 1.8 ml (16 mmol) 2-Fluoranisol versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. kommen und rührt weitere 30 h. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn die Lösung nur noch eine leicht gelbe Farbe zeigt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trockene und gibt 45 ml Dichlormethan und 30 ml Wasser zu. Es wird soviel Citronensäure zugegeben, bis die Lösung leicht sauer reagiert (ca. 3 Spatelspitzen). Danach wird solange gerührt, bis ein klares Zweiphasensystem entstanden ist (ca. 1 h). Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen (10 ml, 5 ml). Danach wird die Dichlormethanphase über Kieselgur filtriert und das Kieselgur zweimal mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Es hinterbleibt eine klare farblose Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein kristallines weißes Gemisch aus 76% **2b**, 8% **2c**, 8% **8** und 8% **9**. Die analytischen Daten stehen bei den getrennten Verbindungen.

(*PR,3R,4R,P'R*)- und (*PR,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*-dioxid (**3b**, **c**): 3.09 g (5.16 mmol) des Gemisches **2b**, **c** werden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Danach wird im offenen Gefäß (Arbeiten an Luft) bei 0°C 17.5 ml (51.6 mmol) 10proz. H₂O₂-Lösung zugegeben. Man entfernt das Kältebad und läßt auf Raumtemp. kommen. Nach 15 min. Rühren wird die wäßrige Phase abgetrennt und die CH₂Cl₂-Phase zweimal mit je 10 ml H₂O gewaschen. Danach wird die organische Phase über Kieselgur filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die Substanz bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 3.22 g (99%).

(*PR,3R,4R,P'R*)- und (*PR,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**2a**, **c**), *Inversion*: 2.50 g (3.96 mmol) des Gemisches **3b**, **c** werden in 35 ml CH₂Cl₂ gelöst. Es werden nacheinander 7.56 ml (31.7 mmol) Tributylamin und 2.05 ml (11.9 mmol) Hexachlordisilan bei 0°C zugegeben, und 40 h wird unter Rückfluß erhitzt. Zur Dichlormethanolösung gibt man 6.0 g (143 mmol) Natriumfluorid. Dann tropft man langsam 50 ml entgastes Wasser unter Eiskühlung zu. Nach Zugabe von 6.66 g (31.7 mmol) Citronensäure wird das Gemisch 3 h gut gerührt. Man trennt die wäßrige Phase ab und wäscht die organische noch zweimal mit 15 ml Wasser. Danach wird die Dichlormethanphase über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ausb. 2.35 g (94%).

Isomerisierung: Eine Lösung von 2.35 g (3.92 mmol) eines beliebigen Diastereomerengemischs **2a**, **b**, **c** in Methanol wird mit einer Spritze in einen Rührautoklaven gebracht. Nachdem 30 bar H₂ aufgedrückt wurden, wird der Autoklav in ein Ölbad gestellt und unter schnellem Rühren die Lösung auf 160°C erhitzt. Nach 6 h wird der Autoklav nach Abkühlen geöffnet, die Lösung schnell in ein Schlenkrohr übergeführt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 2.35 g (100%) eines Gemisches, das aus 50% **2c** und je 25% **2a** und **2b** besteht.

[*P(R,S),3R,4R,P'(R,S)*]-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**2a**, **b**, **c**), *Methode B*:

6.0 g (28 mmol) Anisylphenylphosphan werden in 30 ml Dioxan aufgenommen. Man gibt 5.43 g (139 mmol) Kalium zu und erwärmt die Lösung auf 40°C. Unter Wasserstoffentwicklung färbt sich die Reaktionslösung intensiv gelb. Wenn an der Kaliumoberfläche keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird das überschüssige Kalium entfernt und das Dioxan über ein U-Rohr i. Vak. entfernt. Das Phosphid wird in DMF gelöst. Die rote Lösung wird auf –50°C abgekühlt. 2.06 g (7.93 mmol) **4** oder 2.77 g (7.93 mmol) **5** werden als Feststoffe zu dieser Lösung gegeben. Mit einem Kryostat wird die Temp. auf –10°C gehalten und 30 h gerührt. Das DMF wird über ein U-Rohr i. Vak. entfernt und der Rückstand in Toluol/Wasser (20 ml/20 ml) aufgenommen. Das Zweiphasensystem wird danach 10 min gerührt, die organische Phase über Kieselgur filtriert und die wäßrige noch zweimal mit 10 ml Toluol gewaschen. Zu den vereinten Toluolphasen werden 30 ml 2 N HCl gespritzt. Die Benzylverbindung **7a**, **b**, **c** fällt hierbei als Öl an, während **6a**, **b**, **c** als festes Hydrochlorid auskristallisiert. Zur Darstellung von NaPPh(Anisyl) löst man das Phosphan in Ether und tropft diese Lösung in eine auf –78°C abgekühlte blaue Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak solange, bis eine orange Färbung das Ende der Reaktion anzeigt. Nach Abdampfen des NH₃ und Entfernen des Ethers kann das Phosphid weiterverarbeitet werden.

Darstellung der PdI₂-Komplexe: 4 mmol des Rohphosphans werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Das in Dichlormethan sehr schlecht lösliche Palladiumdiiodid wird äquimolar auf einmal zugegeben und das Schlenkrohr in Alufolie lichtdicht eingewickelt. Nach Rühren über Nacht werden die festen Bestandteile durch Filtrieren über Kieselgur entfernt. Die klare rote Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt. Diese Lösung wird auf eine Chromatographiesäule (3.5 cm × 40 cm, Kieselgel Macherey und Nagel, 0.04–0.063 mm, 230–400 Mesh ASTM, 60 g) aufgetragen und mit Essigester/Dichlormethan (5:95) als Elutionsmittel eluiert. Als erstes kommt ein gelber Vorlauf von der Säule, welcher aber kein Phosphor enthält und verworfen wird. Danach läuft das Diastereomerengemisch der Palladiumkomplexe als eine nicht trennbare Fraktion aus der Säule. Das Elutionsmittel wird i. Vak. entfernt, das Gemisch in 5 ml Dichlormethan gelöst und auf eine Chromatographiesäule (3.3 cm × 94 cm, Kieselgel Merck 60 H, 0.005–0.040 mm, 600 g) aufgetragen. Man eluiert mit Toluol (90%)/Aceton (10%). Bei einer Flußrate von 2 ml/min stellt sich ein Druck von 7 bar ein. Als erstes verläßt das C₂-Isomere oder das chromatographisch nicht trennbare C₂-Gemisch die Säule, danach das C₁-Isomere.

{(*PS,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*}-diiodopalladium (**10a**): Einwaage 1.55 g (4.00 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausb. 2.36 g (62%) **10a** nach Invertierung. Zersetzung: 230–240°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 959 (6) [M⁺], 832 (100) [M⁺ – I], 776 (34) [M⁺ – I – *t*Bu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1691 (C=O), 1585 (P–An), 1570 (P–An), 1474 (Pyridyl)^[20], 1435 (P–Ph), 1248 (C–OCH₃), 1102 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.30 (s, 9H, CH₃-Boc), 3.10–3.27 (m, 4H, CH₂-pyr), 3.33–3.40 (m, 1H, CH-pyr), 3.43–3.60 (m, 1H, CH-pyr), 3.73 (s, 6H, OCH₃), 6.89–7.50 (m, 4H, ar), 7.42–7.70 (m, 10H, ar), 8.07–8.16 (m, 4H, ar). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 28.22 (CH₃-Boc), 43.90 (²J_{CP} = 22.2 Hz, CH₂-pyr), 44.13 (²J_{CP} = 22.8 Hz, CH₂-pyr), 46.48 (ABX, ¹J_{CP} = 64.5, ²J_{CP} = 21.7 Hz, CH-pyr), 46.89 (ABX, ¹J_{CP} = 63.1, ²J_{CP} = 21.6 Hz, CH-pyr), 56.11 (OCH₃), 80.02 (OCMe₃), 111.69 (ar), 116.24 (¹J_{CP} = 55.9 Hz, C_q-Ph), 120.10 (²J_{CP} = 10.3 Hz, Ph), 124.50 (¹J_{CP} = 49.6 Hz, C_q-An), 128.41 (²J_{CP} = 11.4 Hz, An), 132.38 (ar), 134.01 (ar), 136.37 (ar), 136.93 (ar), 153.79 (NCO₂), 160.55 (COMe). – [α]_D²⁰ = +316 (c = 1.00 in CH₂Cl₂).

C₃₅H₃₉I₂NO₄P₂Pd (959.9) Ber. C 43.80 H 4.10 N 1.46
Gef. C 43.97 H 4.23 N 1.35

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**10b**): Einwaage 2.33 g (6.01 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausb. 3.86 g (67%) **10b** nach Reaktion VII. Zersetzung: 230–240°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 959 (16) [M⁺], 832 (100) [M⁺ – I], 776 (21) [M⁺ – I – tBu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1694 (C=O), 1586 (P–An), 1574 (P–An), 1475 (Pyr-def), 1435 (P–Ph), 1248 (C–OCH₃), 1100 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.33 (s, 9H, CH₃-Boc), 2.93–3.02 (m, 2H, CH-pyr), 3.44–3.70 (m, 4H, CH₂-pyr), 3.63 (s, 3H, OCH₃), 3.64 (s, 3H, OCH₃), 6.94–7.08 (m, 4H, ar), 7.41–7.46 (m, 6H, ar), 7.54–7.61 (m, 2H, ar), 7.79–7.89 (m, 4H, ar), 7.91–8.00 (m, 2H, ar). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 28.20 (CH₃-Boc), 44.70 (²J_{CP} = 20.3 Hz, CH₂-pyr), 45.05 (²J_{CP} = 20.3 Hz, CH₂-pyr), 48.11 (ABX, ¹J_{CP} = 71.2, ²J_{CP} = 32.6 Hz, CH-pyr), 48.32 (ABX, ¹J_{CP} = 71.3, ²J_{CP} = 31.7 Hz, CH-pyr), 55.68 (OCH₃), 56.03 (OCH₃), 79.98 (OCMe₃), 112.10 (ar), 112.20 (ar), 112.51 (¹J_{CP} = 34.1 Hz, C_q-Ph), 113.00 (¹J_{CP} = 33.6 Hz, C_q-Ph), 121.13 (²J_{CP} = 12.6 Hz, Ph), 127.94 (²J_{CP} = 7.1 Hz, An), 128.04 (²J_{CP} = 6.7 Hz, An), 129.75 (¹J_{CP} = 60.4 Hz, C_q-An), 130.98 (ar), 132.39 (J_{CP} = 9.0 Hz, ar), 132.59 (J_{CP} = 9.3 Hz, ar), 134.98 (ar), 135.16 (ar), 139.60 (J_{CP} = 14.2 Hz, ar), 130.07 (J_{CP} = 15.0 Hz, ar), 153.79 (NCO₂), 160.66 (COMe), 160.76 (COMe). – [α]_D²⁵ = –37.7 (c = 3.10 in CH₂Cl₂).

C₃₅H₃₉I₂NO₄P₂Pd (959.9) Ber. C 43.80 H 4.10 N 1.46
Gef. C 44.10 H 4.34 N 1.36

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**10c**): Einwaage 2.73 g (4.55 mmol) **2b**. Ausb. 1.97 g (45%) **10c** über einmal durchgeführte Isomerisierung. Zersetzung: 230–240°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 959 (10) [M⁺], 832 (100) [M⁺ – I], 776 (30) [M⁺ – I – tBu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1694 (C=O), 1587 (P–An), 1574 (P–An), 1477 (Pyr-def), 1434 (P–Ph), 1247 (C–OCH₃), 1100 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.24 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 1), 1.32 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 2), 2.79–2.96 (m, 4H, CH-pyr, Rotamer 1 und 2), 3.13–2.62 (m, 8H, CH₂-pyr, Rotamer 1 und 2), 3.58 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 1), 3.61 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 1), 3.89 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 2), 3.92 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 2), 6.88–7.22 (m, 6H, ar, Rotamer 1 und 2), 7.30–7.53 (m, 24H, ar, Rotamer 1 und 2), 7.71–8.19 (m, 6H, ar, Rotamer 1 und 2). – [α]_D²⁵ = +189.6 (c = 0.48 in CH₂Cl₂).

C₃₅H₃₉I₂NO₄P₂Pd (959.9) Ber. C 43.80 H 4.10 N 1.46
Gef. C 44.05 H 4.27 N 1.40

{(3R,4R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3-[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]-4-(methylphenylphosphanyl)pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**8-PdI₂** und **9-PdI₂**): Einwaage 2.33 g (6.01 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausb. 0.81 g (14%) **8-PdI₂**/**9-PdI₂** als Nebenprodukte der Methode A. Zersetzung: 230°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 867 (3) [M⁺], 740 (35) [M⁺ – I], 683 (25) [M⁺ – I – tBu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1698 (C=O), 1584 (P–An), 1474 (Pyr-def), 1436 (P–Ph), 1247 (C–OCH₃), 1118 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.18 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 1), 1.26 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 2), 1.29 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 3), 1.31 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 4), 2.08–2.23 (m, 6H, CH₃, Rotamer 3, 4), 2.36–2.59 (m, 6H, CH₃, Rotamer 1, 2), 2.70–3.10 (m, 8H, CH-pyr), 3.20–3.80 (m, 16H, CH₂-pyr), 3.54 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 3), 3.57 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 4), 3.70 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 1), 3.72 (s, 3H, OCH₃, Rotamer 2), 6.80–7.15 (m, 12H, ar), 7.26–7.87 (m, 40H, ar), 8.10–8.31 (m, 4H, ar).

C₂₉H₃₅I₂NO₃P₂Pd (867.8) Ber. C 40.14 H 4.07 N 1.61
Gef. C 40.25 H 4.14 N 1.53

Freisetzen der Liganden aus den Palladiumkomplexen: 1 mmol des enantiomerenreinen Palladiumkomplexes **10a**, **10b** oder **10c** werden in 15 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man 15 ml einer 10 mmol Kaliumcyanid enthaltenden wäßrigen Lösung. Dieses Zwei-

phasensystem wird solange bei Raumtemp. gerührt, bis die rote Farbe der Palladiumkomplexe verschwunden ist. Aufgearbeitet wird jedoch erst, nachdem weitere 12 h gerührt wurde. Die Abspaltungszeit dauert für die drei Diastereomeren unterschiedlich lang. Die wäßrige Phase wird entfernt und die organische nach zweimaligem Waschen mit Wasser i. Vak. bis zur Trockene gebracht. Die so erhaltene weiße kristalline Verbindung der optisch reinen Phosphate **2a**, **2b** oder **2c** ist zur Darstellung der Rhodiumkomplexe geeignet.

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**2a**): Einwaage 0.194 g (0.200 mmol) **10a**. Ausb. 0.118 g (97.5%) **2a**. – MS (FAB), *m/z* (%): 600 (60) [M⁺], 544 (20) [M⁺ – tBu], 215 (100) [PPhAn⁺]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1693 (C=O), 1584 (P–An), 1572 (P–An), 1474 (Pyr-def), 1430 (P–Ph), 1242 (C–OCH₃), 1116 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.31 (s, 9H, CH₃-Boc), 2.90–3.04 (m, 2H, CH-pyr), 3.18–3.43 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.49–3.77 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.59 (s, 3H, OCH₃), 6.63–6.84 (m, 6H, ar), 7.19–7.28 (m, 6H, ar), 7.29–7.39 (m, 6H, ar). – [α]_D²⁵ = +110 (c = 0.20 in MeOH).

C₃₅H₃₉NO₄P₂ (599.6) Ber. C 70.11 H 6.56 N 2.34
Gef. C 70.27 H 6.69 N 2.27

{(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**2b**): Einwaage 0.965 g (1.01 mmol) **10b**. Ausb. 0.600 g (99.5%) **2b**. – MS (FAB), *m/z* (%): 600 (65) [M⁺], 544 (18) [M⁺ – tBu], 215 (100) [PPhAn⁺]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1692 (C=O), 1584 (P–An), 1572 (P–An), 1474 (Pyr-def), 1430 (P–Ph), 1243 (C–OCH₃), 1116 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.41 (s, 9H, CH₃-Boc), 2.82–3.01 (m, 2H, CH-pyr), 3.32–3.59 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.88–4.12 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 6.73–6.84 (m, 2H, ar), 6.85–6.99 (m, 2H, ar), 7.00–7.20 (m, 10H, ar), 7.21–7.37 (m, 4H, ar). – [α]_D²⁵ = +83 (c = 1.16 in MeOH).

C₃₅H₃₉NO₄P₂ (599.6) Ber. C 70.11 H 6.56 N 2.34
Gef. C 70.23 H 6.60 N 2.28

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**2c**): Einwaage 0.432 g (0.450 mmol) **10c**. Ausb. 0.261 g (96.7%) **2c**. – MS (FAB), *m/z* (%): 600 (56) [M⁺], 544 (22) [M⁺ – tBu], 215 (100) [PPhAn⁺]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1693 (C=O), 1582 (P–An), 1571 (P–An), 1474 (Pyr-def), 1430 (P–Ph), 1242 (C–OCH₃), 1113 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.32 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 1), 1.33 (s, 9H, CH₃-Boc, Rotamer 2), 2.73–2.97 (m, 4H, CH-pyr, Rotamer 1 und 2), 3.17–3.50 (m, 4H, CH₂-pyr, Rotamer 1 und 2), 3.62–4.02 (m, 4H, CH₂-pyr, Rotamer 1 und 2), 3.59 (s, 6H, OCH₃, Rotamer 1), 3.60 (s, 6H, OCH₃, Rotamer 2), 6.30–7.31 (m, 36H, ar, Rotamer 1 und 2). – [α]_D²⁵ = 102 (c = 0.51 in MeOH).

C₃₅H₃₉NO₄P₂ (599.6) Ber. C 70.11 H 6.56 N 2.34
Gef. C 70.37 H 6.69 N 2.30

Darstellung der Rhodiumkomplexe **11**: Eine Lösung von 1 mmol der freien Phosphate **2a**, **2b** oder **2c** in 10 ml Methanol wird auf –30°C abgekühlt. Danach gibt man die äquimolare Menge [(COD)₂Rh]BF₄ in festem Zustand zu. Die farblose Lösung wird augenblicklich gelb. Man rührt weitere 15 min und entfernt bei Raumtemp. i. Vak. das Methanol fast bis zur Trockene. Mit 50 ml Ether werden die Rhodiumkomplexe **11a–c** ausgefällt. Der Feststoff wird auf einer Fritte gesammelt und mehrmals mit Ether gewaschen. Abschließend werden die Komplexe i. Vak. getrocknet und sind danach für die Katalysen verwendbar.

{(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}{(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**11a**): Einwaage 0.14 g (0.23 mmol) **2a**. Ausb. 0.20 g (94%) **11a**. Zersetzung >185°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 810 (100) [M⁺ – BF₄], 701 (63) [M⁺ – BF₄ – COD]. – IR (KBr,

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **10b**. * Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	-3222(2)	3072	7056(2)	30(1)*	Pd(3)	7232(2)	694(1)	1650(2)	30(1)*
I(1)	-3801(2)	2539(1)	6138(2)	65(1)*	I(5)	5795(2)	337(1)	1929(3)	89(2)*
I(2)	-2899(2)	3435(1)	5633(2)	66(1)*	I(6)	6127(2)	1257(1)	1282(2)	52(1)*
P(1)	-3286(7)	2786(3)	8372(7)	25(2)	P(5)	8533(7)	980(3)	1558(7)	29(2)
C(100)	-5094(19)	2845(8)	8214(17)	43(12)	C(300)	7263(24)	-95(11)	349(28)	99(23)
C(101)	-5966	2803	8476	57(15)	C(301)	7276	-314	-377	98(23)
C(102)	-6134	2625	9251	95(22)	C(302)	7983	-542	-466	103(24)
C(103)	-5430	2489	9763	78(17)	C(303)	8677	-549	171	110(27)
C(104)	-4558	2531	9502	36(10)	C(304)	8664	-330	898	132(30)
C(105)	-4390	2709	8727	36(11)	C(305)	7957	-103	987	47(12)
O(3)	-3841(25)	2426(11)	9965(25)	74(11)	C(310)	7889(21)	167(6)	3663(18)	37(11)
C(106)	-3855(49)	2270(22)	10765(48)	107(25)	C(311)	7784	0	4468	56(14)
C(110)	-1817(17)	2373(9)	8711(22)	55(14)	C(312)	7716	-356	4494	74(18)
C(111)	-1366	2061	8776	117(29)	C(313)	7752	-545	3716	96(22)
C(112)	-1805	1757	8548	103(24)	C(314)	7857	-379	2911	53(13)
C(113)	-2695	1765	8255	97(22)	C(315)	7925	-23	2885	31(10)
C(114)	-3146	2076	8190	15(8)	O(11)	7975(17)	523(8)	3609(17)	0(6)
C(115)	-2707	2380	8418	19(8)	C(316)	7606(36)	737(16)	4231(36)	68(16)
P(2)	-2948(7)	3547(3)	7825(7)	29(3)	P(6)	8042(7)	208(3)	1858(7)	27(2)
C(120)	-1134(20)	3583(6)	7716(21)	58(14)	C(320)	8708(26)	1369(10)	3036(25)	71(17)
C(121)	-323	3742	7564	46(12)	C(321)	8799	1667	3538	105(23)
C(122)	-300	4088	7341	61(15)	C(322)	8741	1987	3128	127(30)
C(123)	-1088	4276	7270	67(16)	C(323)	8594	2008	2214	92(21)
C(124)	-1899	4118	7422	50(13)	C(324)	8503	1710	1712	107(24)
C(125)	-1922	3771	7645	38(11)	C(325)	8560	1390	2122	58(14)
O(4)	-1219(24)	3242(10)	7903(23)	64(10)	C(330)	8448(20)	830(9)	-146(22)	43(12)
C(126)	-677(53)	3047(23)	7459(56)	128(28)	C(331)	8760	805	-999	93(22)
C(130)	-3847(18)	4157(9)	8337(20)	51(13)	C(332)	9525	982	-1222	69(16)
C(131)	-4597	4367	8337	59(15)	C(333)	9979	1183	-591	103(24)
C(132)	-5350	4283	7818	87(20)	C(334)	9667	1207	263	63(15)
C(133)	-5354	3988	7297	54(14)	C(335)	8901	1031	485	70(16)
C(134)	-4604	3778	7297	66(16)	O(12)	10120(24)	1370(10)	924(23)	65(10)
C(135)	-3851	3862	7817	45(12)	C(336)	10714(45)	1632(18)	824(45)	92(21)
N(1)	-2401(19)	3377(9)	10434(19)	24(7)	N(3)	10603(23)	414(10)	2390(22)	38(9)
C(11)	-2775(27)	3020(12)	10174(26)	35(10)	C(31)	10309(28)	768(12)	2153(29)	41(11)
C(12)	-2705(23)	3087(10)	9165(22)	21(8)	C(32)	9377(17)	719(8)	2226(17)	0(6)
C(13)	-2945(24)	3438(11)	8969(23)	24(8)	C(33)	9181(24)	356(11)	1851(25)	26(9)
C(14)	-2398(32)	3594(14)	9706(31)	50(13)	C(34)	9940(31)	157(14)	2361(32)	51(13)
C(15)	-2185(33)	3442(16)	11227(33)	58(14)	C(35)	11461(31)	344(14)	2753(30)	45(12)
O(1)	-1860(27)	3744(12)	11444(26)	78(12)	O(9)	11621(30)	41(13)	2966(29)	97(14)
O(2)	-2223(22)	3189(9)	11782(22)	56(9)	O(10)	12005(23)	591(9)	2622(22)	59(9)
C(16)	-2061(33)	3237(14)	12793(32)	50(13)	C(36)	13047(35)	547(15)	2813(34)	58(14)
C(17)	-2520(39)	3523(16)	13146(37)	71(17)	C(37)	13316(73)	573(32)	3896(66)	196(49)
C(18)	-2373(44)	2898(19)	13107(44)	88(20)	C(38)	13338(44)	895(18)	2552(43)	90(20)
C(19)	-1068(59)	3202(27)	12966(62)	148(37)	C(39)	13318(43)	217(18)	2165(42)	87(20)
Pd(2)	1726(2)	2913(1)	6061(2)	32(1)*	Pd(4)	6156(2)	501(1)	6667(2)	41(1)*
I(3)	2192(2)	3438(1)	7086(2)	54(1)*	I(7)	7508(2)	936(1)	6729(2)	67(1)*
I(4)	1616(3)	2491(1)	7408(2)	65(1)*	I(8)	7195(3)	-32(1)	7012(3)	86(2)*
P(3)	1889(7)	3240(3)	4858(7)	29(3)	P(7)	5276(7)	952(3)	6324(7)	30(2)
C(200)	326(23)	3540(8)	5239(20)	55(14)	C(400)	4676(22)	1553(8)	7042(16)	59(15)
C(201)	-366	3777	5153	71(17)	C(401)	4566	1790	7718	57(14)
C(202)	-345	4031	4504	65(16)	C(402)	4805	1704	8589	75(18)
C(203)	366	4046	3941	95(21)	C(403)	5154	1380	8784	65(16)
C(204)	1057	3809	4027	38(11)	C(404)	5264	1143	8108	47(12)
C(205)	1037	3556	4677	55(14)	C(405)	5025	1229	7237	37(10)
O(7)	1742(19)	3787(8)	3448(18)	40(8)	O(14)	5570(22)	818(9)	867(21)	55(9)
C(206)	1812(43)	4035(18)	2797(42)	86(20)	C(406)	5984(44)	734(19)	9053(43)	89(20)
C(210)	3707(18)	3215(6)	4782(20)	29(10)	C(410)	6041(21)	1506(8)	5512(15)	64(16)
C(211)	4568	3347	4794	74(17)	C(411)	6373	1674	4780	57(14)
C(212)	4701	3701	4813	57(14)	C(412)	6207	1542	3934	60(15)
C(213)	3972	3922	4820	79(18)	C(413)	5709	1243	3818	81(18)
C(214)	3111	3789	4808	64(15)	C(414)	5377	1076	4549	46(12)
C(215)	2978	3435	4789	30(9)	C(415)	5543	1207	5396	23(9)
P(4)	1328(7)	2474(3)	5160(7)	31(3)	P(8)	4906(8)	170(3)	6684(8)	37(3)
C(220)	364(24)	1899(10)	5717(28)	87(21)	C(420)	4016(20)	-326(9)	5614(19)	80(18)
C(221)	-407	1743	6007	102(24)	C(421)	3873	-507	4827	55(14)
C(222)	-1204	1925	6001	97(23)	C(422)	4423	-451	4120	69(16)
C(223)	-1231	2263	5705	96(22)	C(423)	5117	-215	4201	80(19)
C(224)	-460	2419	5415	46(12)	C(424)	5261	-34	4988	62(15)
C(225)	337	2237	5420	54(13)	C(425)	4710	-90	5695	30(10)
C(230)	3075(18)	2289(7)	5362(18)	44(12)	O(13)	3535(22)	-328(10)	6321(22)	17(8)
C(231)	3827	2098	5170	46(12)	C(426)	2803(50)	-568(22)	6265(52)	116(28)
C(232)	3746	1811	4625	69(16)	C(430)	4548(33)	39(10)	8475(35)	144(36)
C(233)	2913	1715	4271	44(12)	C(431)	4599	-168	9226	141(35)
C(234)	2162	1906	4463	33(10)	C(432)	4858	-510	9156	190(48)
C(235)	2242	2193	5009	36(11)	C(433)	5065	-644	8335	69(16)
O(8)	1373(22)	1829(10)	4123(22)	59(9)	C(434)	5014	-437	7585	61(14)
C(236)	1283(57)	1486(24)	3535(56)	124(30)	C(435)	4755	-95	7655	64(15)
N(2)	1136(22)	2749(10)	2620(22)	35(9)	N(4)	2702(25)	741(11)	6127(25)	48(10)
C(21)	1500(20)	3095(9)	2960(19)	11(7)	C(41)	3339(19)	966(9)	5942(19)	8(7)
C(22)	1813(31)	2925(13)	3929(30)	49(12)	C(42)	4182(21)	769(9)	6000(21)	13(8)
C(23)	1068(19)	2670(8)	4054(18)	4(7)	C(43)	3928(29)	491(13)	6633(30)	43(12)
C(24)	983(26)	2486(11)	3236(24)	30(9)	C(44)	3047(24)	385(11)	6359(24)	26(9)
O(5)	947(20)	3034(9)	1301(20)	49(8)	C(45)	1851(30)	755(13)	5772(30)	42(12)
O(6)	575(22)	2468(10)	1460(22)	61(10)	O(15)	1526(29)	1002(13)	5469(28)	89(13)
C(25)	854(39)	2768(18)	1712(39)	69(16)	O(16)	1382(26)	465(12)	5838(25)	78(12)
C(26)	685(37)	3082(17)	309(36)	66(15)	C(46)	237(61)	433(28)	5746(60)	122(29)
C(27)	916(42)	3464(18)	237(41)	80(19)	C(47)	-165(61)	638(25)	6261(60)	138(33)
C(28)	-228(40)	3011(19)	151(41)	83(19)	C(48)	124(38)	615(16)	4777(36)	66(16)
C(29)	1282(44)	2866(19)	-140(44)	90(21)	C(49)	273(61)	63(25)	5683(59)	135(31)
C(70)	4492(31)	1947(15)	2303(34)	86(20)	C(60)	3501(31)	3582(15)	1238(40)	114(26)
C(71)	3908	1791	1688	154(39)	C(61)	3842	3475	2062	125(28)
C(72)	3172	1971	1345	297(83)	C(62)	4702	3343	2146	147(34)
C(73)	3020	2306	1616	128(29)	C(63)	5221	3317	1405	201(52)
C(74)	3604	2462	2230	170(42)	C(64)	4881	3424	581	155(36)
C(75)	4340	2283	2573	114(26)	C(65)	4021	3557	498	112(26)
C(76)	5026(47)	2472(21)	3113(46)	99(24)	C(66)	3539(54)	3727(23)	-359(50)	116(28)

cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 1691$ (C=O), 1585 (P–An), 1574 (P–An), 1476 (Pyr-def), 1436 (P–Ph), 1247 (C–OCH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 1.32$ (s, 9H, CH-Boc), 1.8–2.1 (m, 4H, CH₂-COD), 2.35–2.55 (m, 4H, CH₂-COD), 2.75–2.9 (m, 2H, CH-pyr), 3.3–3.45 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.5–3.6 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.54 (s, 3H, OCH₃), 3.57 (s, 3H, OCH₃), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 4.35–4.55 (m, 2H, CH-COD), 5.05–5.2 (m, 2H, CH-COD), 7.0–7.2 (m, 4H, ar), 7.55–7.75 (m, 10H, ar), 7.85–8.05 (m, 4H, ar). – ¹³C{¹H}-NMR (MeOH, 100 MHz): $\delta = 28.51$ (CH₃-Boc), 56.23 (OCH₃), 81.66 (OCMe₃), 155.71 (NCO₂), 162.30 (COMe). – $[\alpha]_D^{25} = +36$ ($c = 1.12$ in MeOH).

C₄₃H₅₁BF₄NO₄P₂Rh (897.5) Ber. C 57.54 H 5.73 N 1.56
Gef. C 57.34 H 5.62 N 1.48

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**11b**): Einwaage 0.89 g (1.5 mmol) **2b**. Ausb. 1.33 g (98.9%) **11b**. Zersetzung > 185 °C. – MS (FAB), m/z (%): 810 (100) [$M^+ - BF_4^-$], 701 (63) [$M^+ - BF_4 - COD$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1688$ (C=O), 1586 (P–An), 1570 (P–An), 1474 (Pyr-def), 1431 (P–Ph), 1243 (C–OCH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 1.32$ (s, 9H, CH-Boc), 1.9–2.1 (m, 4H, CH₂-COD), 2.3–2.5 (m, 4H, CH₂-COD), 2.7–2.9 (m, 2H, CH-pyr), 3.0–3.3 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.45–3.75 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.59 (s, 6H, OCH₃), 4.1–4.3 (m, 2H, CH-COD), 4.8–4.95 (m, 2H, CH-COD), 7.1–7.4 (m, 8H, ar), 7.45–7.55 (m, 6H, ar), 7.65–7.8 (m, 2H, ar), 7.85–8.05 (m, 2H, ar). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 28.31$ (CH₃-Boc), 55.77 (OCH₃), 56.07 (OCH₃), 80.15 (OCMe₃), 153.78 (NCO₂), 161.22 (COMe). – $[\alpha]_D^{25} = -67$ ($c = 1.02$ in MeOH).

C₄₃H₅₁BF₄NO₄P₂Rh (897.5) Ber. C 57.54 H 5.73 N 1.56
Gef. C 56.03 H 5.78 N 1.49

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**11c**): Einwaage 0.18 g (0.30 mmol) **2c**. Ausb. 0.25 g (93%) **11c**. Zersetzung > 180 °C. – MS (FAB), m/z (%): 810 (100) [$M^+ - BF_4^-$], 701 (63) [$M^+ - BF_4 - COD$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1695$ (C=O), 1588 (P–An), 1575 (P–An), 1477 (Pyr-def), 1435 (P–Ph), 1248 (C–OCH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 1.32$ (s, 9H, CH-Boc), 1.9–2.1 (m, 4H, CH₂-COD), 2.3–2.5 (m, 4H, CH₂-COD), 2.7–2.9 (m, 2H, CH-pyr), 3.0–3.3 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.45–3.75 (m, 2H, CH₂-pyr), 3.54 (s, 1.5H, OCH₃, 1. C₁), 3.57 (s, 1.5H, OCH₃, 2. C₁), 3.73 (s, 1.5H, OCH₃, 1. C₁), 3.78 (s, 1.5H, OCH₃, 2. C₁), 4.2–4.35 (m, 1H, CH-COD, 1. C₁), 4.5–4.45 (m, 1H, CH-COD, 2. C₁), 4.85–5.00 (m, 1H, CH-COD, 1. C₁), 5.05–5.2 (m, 1H, CH-COD, 2. C₁), 7.0–8.1 (m, 18H, ar). – $[\alpha]_D^{25} = -16$ ($c = 0.50$ in MeOH).

C₄₃H₅₁BF₄NO₄P₂Rh (897.5) Ber. C 57.54 H 5.73 N 1.56
Gef. C 56.93 H 5.62 N 1.50

Röntgenstrukturanalyse^[21]: **10b** wurde aus Toluol kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.30 × 0.30 × 0.10 mm auf einen Glasfaden geklebt. Kristalldaten: C₃₅H₃₉I₂NO₄P₂Pd · 0.5 Toluol, $M = 1005.9$ g/mol, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1504(2)$, $b = 3905(4)$, $c = 1514(2)$ pm, $\beta = 92.2(3)^\circ$; $V = 8.89(2)$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.503$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.89$ mm⁻¹. – Datensammlung und Auswertung: CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 31 °C, ω/θ -Scan, 2 θ -Bereich 4–50° in $+h$, $+k$, $\pm l$, 26592 Reflexe gemessen, zu unabhängigen 25693 gemittelt, davon 6805 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$], wegen der geringen Kristallgröße (26% der Reflexe sind beobachtet) keine Absorptionskorrektur. – Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit SHELXTL-Programmsystem nach der Patterson-Methode mit anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen, 621 Parameter verfeinert ($F_0/\text{Parameter} = 11.0$), Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechnete Positionen (Riding-Model), $R = 0.0862$, $R_w = 0.0963$ [$w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.018 \cdot (F_o)^2]$], maximale

Restelektronendichte $1.43 \cdot 10^{-6}$ e · pm⁻³. – Tab. 5 enthält die Atomkoordinaten.

- [1] VIII: Mitteilung: U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125* 1061–1072.
 [2] [2a] K. E. Koenig in *Asymmetric Synthesis* (Ed.: J. D. Morrison) Academic Press Inc., Orlando, San Diego, New York, Austin Boston, London, Sydney, Tokio, Toronto, **1985**, S. 71–1011. – [2b] H. Brunner in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (Ed.: F. R. Hartley), John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, Bd. 5, S. 109–146. – [2c] H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 129–247. – [2d] I. Ojima, N. Clos, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901–6939. – [2e] R. Noyori, M. Kitamura in *Modern Synthetic Methods* (Ed.: R. Scheffold), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**, Bd. 5, S. 115–198. – [2f] R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187–208.
 [3] [3a] H. B. Kagan in Lit.^[2a], S. 1–39. – [3b] H. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds* (Ed.: F. R. Hartley), John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1990**, Bd. 1, S. 51–102.
 [4] [4a] U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123–1131. – [4b] U. Nagel, B. Rieger, *Organomet.* **1989**, *8*, 1534–1538. – [4c] U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223–239.
 [5] Außer Deguphos und die von Deguphos abgeleiteten am Stickstoff modifizierten Derivate, die jedoch am Phosphor keine stereogenen Zentren haben (zwei Phenylgruppen je Phosphoratom).
 [6] Wird bei Deguphos eine Phenylgruppe je Phosphoratom durch eine Methylgruppe ersetzt, so sind die Enantioselektivitäten bei allen drei Diastereomeren deutlich niedriger als bei Deguphos selbst, siehe Lit.^[4b]
 [7] Ein Maß für die Selektivität ist der Enantiomerenüberschuß, definiert als $ee = [(R - S)/(R + S)] \cdot 100$ für $R > S$. Ein Maß für die Aktivität ist der Turnover, der ergibt wieviel Substratmoleküle ein Katalysatormolekül im Mittel in der Sekunde umsetzt (Dimension: s⁻¹).
 [8] [8a] L. Horner, G. Simons, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 497–503. – [8b] E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 829–832. – [8c] T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 652–656. – [8d] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.
 [9] Unter sauren Bedingungen läßt sich die Boc-Gruppe leicht abspalten. Dann kann am Stickstoffatom eine große Zahl gewünschter Reste eingeführt werden.
 [10] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1983**, S. 54.
 [11] [11a] R. S. Chan, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385–415. – [11b] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567–583.
 [12] Für Verbindungen des Typs **a** oder **b** gibt es aufgrund der ursprünglichen C₂-Symmetrie keine Rotameren. Die hypothetisch denkbare Drehung der Boc-Gruppe um die Amidbindung ist gleichwertig einer Drehung des Pyrrolidinrestes um die Amidbindung. Da dieser bei Drehung um die ursprüngliche C₂-Achse in sich selbst übergeführt wird, gilt dies auch für gedachte Rotamere. Die Symmetrie des Gesamtmoleküls ist durch die Boc-Gruppe immer C₁.
 [13] Röntgenstrukturen in Lit.^[1,4a,c]
 [14] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7012–7023.
 [15] J. Thomsen, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *15*, 435–473.
 [16] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089–3091.
 [17] [17a] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2296–2304. – [17b] Lit.^[1]
 [18] F. G. Mann, B. P. Tong, V. P. Wystrach, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1155–1167.
 [19] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326–3343.
 [20] Pyrrolidin wird durch pyr abgekürzt.
 [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56874, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. [432/92]