

Enantioselektive Katalyse, XI^[1]

Darstellung von optisch reinen Diphosphanen mit vier Stereozentren

Ulrich Nagel* und Thomas Krink

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Eingegangen am 29. Juli 1994

Key Words: 3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidines / Palladium complexes / Hydrogenation, asymmetric / Phosphanes, chiral**Enantioselective Catalysis, XI^[1]. – Preparation of Optically Pure Diphosphanes with Four Stereogenic Centers**

We synthesized a number of new diphosphanes with four stereogenic centers and two different aryl groups on each phosphorus atom. Starting with the diastereomeric mixture of [P(*R,S*),3*R,4R*,P'(*R,S*)]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)-bis(phenylphosphanyl)pyrrolidine (**1a,b,c**) we prepared the corresponding chlorophosphanes by use of chlorotrimethylsilane followed by treatment with hexachloroethane. The chlorophosphanes react with Grignard or organolithio compounds

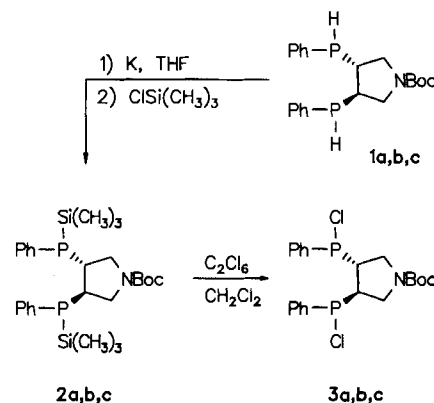
to the target molecules. For the chromatographic separation and purification of the diastereomers we transformed them into their PdI₂ complexes (**Pd-4a,b,c** to **Pd-12a,b,c**). The structures of **Pd-4a**, **Pd-4c**, **Pd-6c**, **Pd-8b** and **Pd-9a** were determined by X-ray diffraction analysis. A correlation between structural parameters of these Pd complexes and the enantioselection for rhodium complexes of the same ligands as hydrogenation catalysts is suggested.

Die Verfügbarkeit von enantiomerenreinen Bisphosphanen, die im Kohlenstoffgerüst, wie an den Phosphoratomen chiral sind, ist aufgrund der schwierig durchzuführenden Synthesen begrenzt. Von unserer Arbeitsgruppe^[2] sind in den letzten Jahren verschiedene Wege aufgezeigt worden, wie diese synthetisiert werden können. Mit dieser Publikation stellen wir eine allgemeine Methode vor, mit der Pyrphosderivate mit vier Stereozentren^[3] und jeweils zwei unterschiedlichen Arylgruppen in einer Eintopfreaktion erhalten werden. Das Potential dieser Methode wird nach den vorliegenden Ergebnissen nur durch die Verfügbarkeit der benötigten Metallorganyle beschränkt. Die Über-Alles-Ausbeute ist für die meisten Umsetzungen gut.

In der Literatur^[2a] berichteten wir über die Umsetzung von Metallphosphiden der Pyrphosreihe mit ortho-Fluoranisol. In der Zwischenzeit wurde eine ganze Reihe von Phosphanen nach derselben Methode von einer englischen Arbeitsgruppe hergestellt^[4]. Auch die guten Ausbeuten konnten bestätigt werden. Die Untersuchung unserer Modellsysteme in der katalytischen Hydrierung zeigten, daß die drei Diastereomeren sehr unterschiedliches Verhalten aufweisen^[1]. Unser Ziel war es daher, eine große Zahl von Liganden zu synthetisieren und sie an Rhodium komplexiert in der Katalyse vergleichend zu testen. Die kommerzielle Verfügbarkeit von fluorierten Aromaten ist jedoch begrenzt. Auch ihre präparative Darstellung ist oft sehr zeitaufwendig.

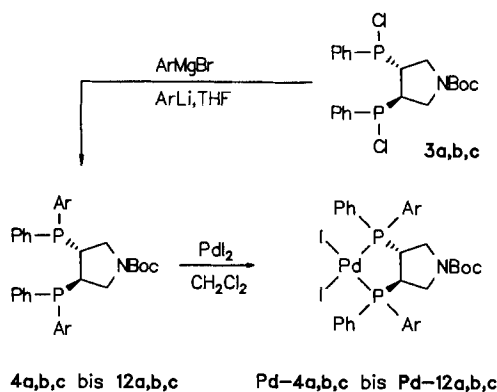
Nach einer von Appel et al.^[5] entwickelten Methode ist es hingegen möglich die Polaritäten am Phosphor umzupolen und die Phosphane in guten Ausbeuten in die entsprechenden Chlorphosphane zu überführen. Aus dem Diastereomerengemisch (**1a,b,c**), welches in Tetrahydrofuran gelöst vorliegt, werden durch Zugabe von Kalium die ent-

sprechenden Phosphide gebildet. Auch bei -78°C läßt sich die rote Phosphidlösung noch quantitativ mit Chlortrimethylsilan titrieren. Den Endpunkt kann man am Verschwinden der roten Farbe erkennen. Die gebildeten Bistrimethylsilylphosphane **2a,b,c** werden in sehr guter Ausbeute erhalten und können ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das Isomerengemisch wird jedoch nicht isoliert, sondern direkt weiterverarbeitet. Die weitere Reaktion erfolgt in Methylenechlorid. In die Lösung gibt man die äquivalente Menge (zwei mol Hexachlorethan pro mol Phosphan) an Hexachlorethan als Feststoff zu und läßt solange reagieren bis die als Zwischenverbindung auftretenden Diphosphane ³¹P-NMR spektroskopisch ($\delta = -10$ bis -20) nicht mehr zu beobachten sind und die Peakgruppe um $\delta = 80$ das alleinige Vorliegen der Chlorphosphane **3a,b,c** anzeigt (ungefähr drei Tage bei Raumtemperatur oder vierzig Stunden Erhitzen unter Rückfluß).

Schema 1. Darstellung von **3a, b, c**

Die laut ^{31}P -NMR-Spektrum in guter Ausbeute gebildeten Chlorphosphane werden ebenfalls nicht isoliert. Sie sind sehr reaktiv und reagieren mit den verschiedensten carbanionischen Reagenzien. Aus kommerziell erhältlichen Bromverbindungen leicht zugängliche Grignardverbindungen oder die nach Horner^[6] durch Orthometallierung mit *n*-Butyllithium dargestellten sehr reaktiven Organolithium-Verbindungen reagieren in Tetrahydrofuran augenblicklich mit den Chlorphosphanen. Die luftinstabilen Phosphane werden mit Palladiumdiodid in ihre farbigen und luftstabilen Komplexe überführt.

Schema 2. Darstellung von Pd-4a, b, c bis Pd-12a, b, c



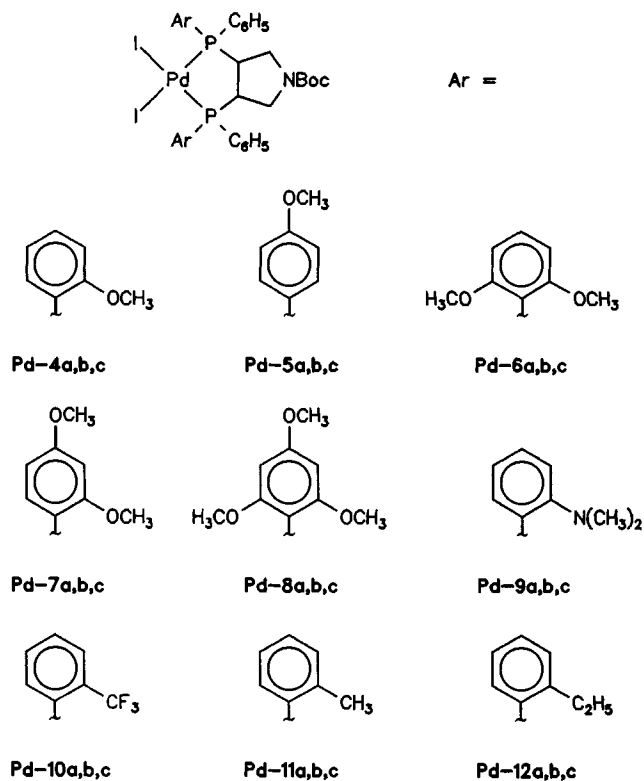
Die Nebenprodukte wurden durch Chromatographie an Kieselgel vom Diastereomergemisch abgetrennt. In Abb. 1 sind alle bisher nach dieser Methode synthetisierten Diastereomergemische aufgeführt. Nennenswerte Diastereoselektivitäten wurden nicht beobachtet. Die Verteilung entspricht für alle dargestellten Verbindungen ungefähr dem statistisch zu erwartenden Wert ($\text{a}:\text{b}:\text{c} = 1:1:2$; genaue Werte im Exp. Teil.) An speziellen Chromatographiesäulen war es uns in vielen Fällen möglich, alle drei Diastereomeren zu trennen (siehe Exp. Teil).

Diskussion der Phosphorspektren

Wegen der BOC-Gruppe sind Verbindungen des Typs **a** oder **b** C_1 -symmetrisch. Das resultierende AB-Spinsystem kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Für Verbindungen des Typs **c**, die auch ohne die BOC-Gruppe C_1 -symmetrisch sind, lassen sich aufgrund der Rotationshinderung der NCO-Amid-Bindung Rotamere beobachten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sieht man somit zwei AB-Spinsysteme. Ein Diastereomergemisch **a, b, c** ist somit durch vier AB-Spinsysteme zu beschreiben, deren Integrale folgende Verhältnisse aufweisen: $\text{a}:\text{b}:\text{c}(\text{Rotamer 1}):\text{c}(\text{Rotamer 2}) = 1:1:1:1$. Bei Verbindungen, welche in nur einer ortho Position des Aromaten substituiert sind (**Pd-4a**, **Pd-4b**, **Pd-4c**, ...) liegen die chemischen Verschiebungen aller drei Diastereomeren (**a, b** und **c**) zwischen $\delta = 28$ und 32 .

Dieses Verhalten ändert sich jedoch drastisch, mit der Einführung eines weiteren Substituenten in die ortho'-Position (Verbindungen **Pd-6** und **Pd-8**). Während die chemischen Verschiebungen δ_1 und δ_2 der Verbindungen **a** um $\delta = 7$ detektiert werden, liegen sie bei Verbindungen des Typs **b** bei $\delta = 16$ bis 18 . Für **6c** und **8c** liegt δ_1 für beide

Abb. 1. Dargestellte Diiodopalladiumkomplexe



Tab. 1. Isotrope ^{31}P -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] der Verbindungen Pd-4a-c, Pd-5a-c, Pd-6a-c, Pd-7a-c, Pd-8a-c, Pd-9a-c

Verbindung	δ_1	δ_2	$J_{\text{P-P}'}$
Pd-4a ^[a]	29.3	28.9	19
Pd-4b ^[a]	29.6	27.8	19
Pd-4c ^[a]	30.4	29.1	18
	29.8	29.5	15
Pd-5a ^[a]	29.7	29.8	20
Pd-5b ^[a]	29.9	31.0	21
Pd-5c ^[a]	30.5	31.1	21
	30.6	31.2	21
Pd-6a ^[b]	7.1	7.1	-
Pd-6b ^[b]	15.8	17.7	20
Pd-6c ^[b]	5.5	25.8	21
	5.9	26.0	21
Pd-7a ^[a]	28.8	29.4	21
Pd-7b ^[a]	27.5	29.0	19
Pd-7c ^[a]	29.0	29.5	-
	29.0	29.5	-
Pd-8a ^[b]	6.7	6.7	21
Pd-8b ^[b]	15.7	17.9	21
Pd-8c ^[b]	5.0	25.6	24
	5.4	25.8	24
Pd-9a ^[c]	24.6	25.0	24
Pd-9b ^[c]	34.2	36.0	24
Pd-9c ^[d]	31.4	33.6	18
	31.4	34.7	18

^[a] In Aceton (-30°C). - ^[b] In Methylenchlorid (-30°C). - ^[c] In Ethylacetat (-30°C). - ^[d] In Tetrahydrofuran (35°C , von Verbindung Pd-9c erhält man temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren. Das bei 35°C gemessene Spektrum liegt im Bereich des schnellen Austauschs)

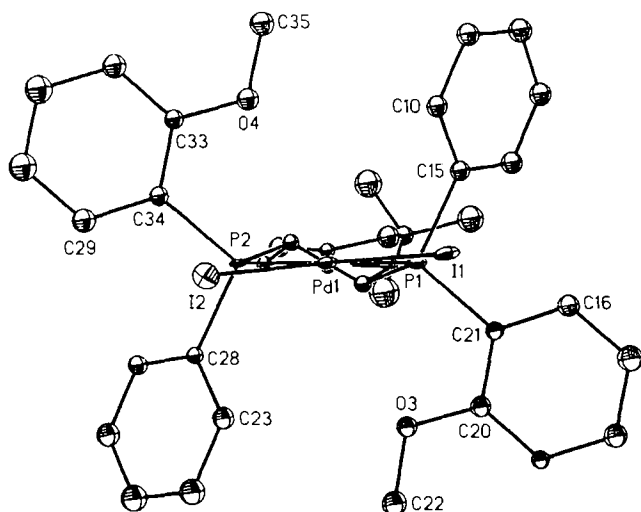
Rotamere zwischen $\delta = 5$ und 6 während δ_2 um $\delta = 26$ gemessen wird. Diese großen Unterschiede sind bei der Zuordnung der Resonanzfrequenzen zu den einzelnen Isomeren eine große Hilfe. Alle in Tab. 1 angegebenen Werte wurden mit den isolierten reinen Diastereomeren gemessen. Die Zuordnung der einzelnen Fraktionen zu den Diastereomeren ist für die Diastereomeren **c** eindeutig (2 überlagerte AB-Spinsysteme). Zwischen **a** und **b** wurde, wenn vorhanden, durch Kristallstrukturanalysen unterschieden. In den verbleibenden Fällen wurde die Fraktion mit dem jeweils geringsten Unterschied zwischen δ_1 und δ_2 dem Diastereomer **a** zugeordnet. Diese empirische Regel hat sich aus den bisher 15 von uns durch Kristallstrukturanalysen untersuchten Verbindungen aus der Reihe **a** oder **b** ergeben.

Röntgenstrukturanalysen

Von den fünf Verbindungen **Pd-4a**, **Pd-4c**, **Pd-6c**, **Pd-8b** und **Pd-9a** wurden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die Bindungslängen- und -winkel entsprechen in allen Fällen der Erwartung.

Struktur von Pd-4a (Abb. 2): Die absolute Konfiguration von **Pd-4a** ist *SRRS*. Beide Sauerstoff-Atome der Methoxygruppen sind zum Metallatom gerichtet. Ihre kürzesten Abstände sind 381.4 bzw. 372.1 pm. Das Molekül zeigt eine deutliche axial-equatoriale Anordnung der Arylgruppen ohne merkliche Verzerrung der C_2 -Symmetrie um das Pd-Atom.

Abb. 2. Molekülstruktur von **Pd-4a**

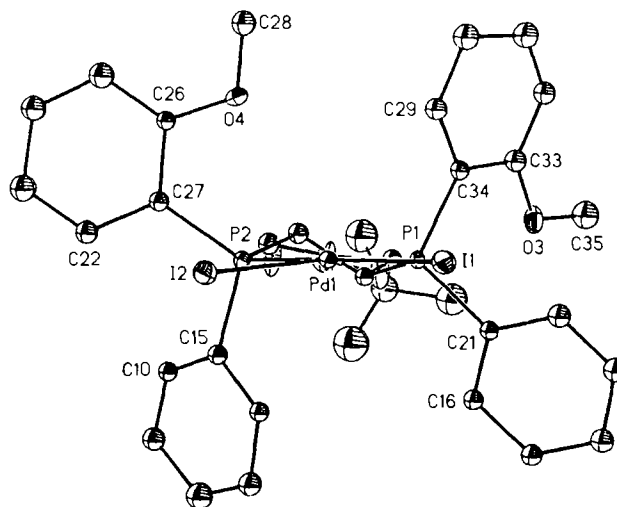


Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Pd(1)–I(1) 264.2(1), Pd(1)–I(2) 263.3(2), Pd(1)–P(1) 227.1(4), Pd(1)–P(2) 226.4(3), P(2)–C(2) 183.9(16), P(1)–C(3) 185.7(11), I(1)–Pd–I(2) 93.2(1), P(1)–Pd–P(2) 87.8(1), I(2)–Pd–P(2) 89.1(1), I(1)–Pd–P(1) 90.1(1), I(1)–Pd–P(2) 176.3(1), I(2)–Pd–P(1) 174.5(1).

Struktur von Pd-4c (Abb. 3): Die absolute Konfiguration von **Pd-4c** ist *RRRS*. Die Verbindung **Pd-4c** kristallisierte in drei unabhängigen Konformeren in der asymmetrischen Einheit aus. Im Gegensatz zu **Pd-4b**^[2a] sind alle drei Konformere ähnlich. In jedem Konformer ist eine Methoxy-

gruppe zum Metallatom gerichtet (Durchschnittswert aller drei Konformeren: Pd–O 376.8 pm), die andere Methoxygruppe ist vom Metallatom weggedreht (Durchschnittswert aller drei Konformeren: Pd–O 518.9 pm). Durch die Anordnung der Methoxygruppen entsteht eine sehr stark ausgeprägte axial-equatoriale Stellung der Phenylgruppen.

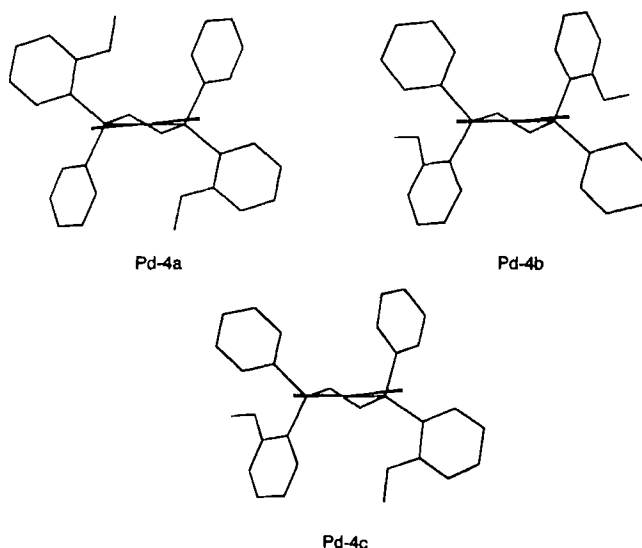
Abb. 3. Molekülstruktur von **Pd-4c**



Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Pd(1)–I(1) 264.1(3), Pd(1)–I(2) 263.7(3), Pd(1)–P(1) 227.8(6), Pd(1)–P(2) 226.0(6), P(1)–C(2) 185(2), P(2)–C(3) 185(2), I(1)–Pd–I(2) 92.7(1), P(1)–Pd–P(2) 87.6(2), I(2)–Pd–P(2) 88.6(2), I(1)–Pd–P(1) 91.1(2), I(1)–Pd–P(2) 178.3(2), I(2)–Pd–P(1) 175.0(2).

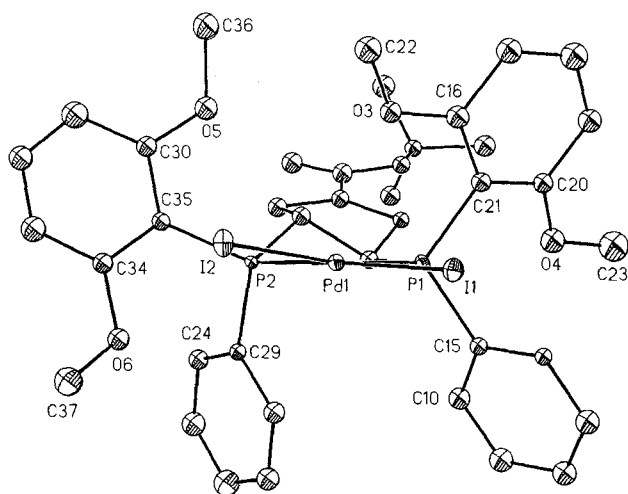
Von Verbindung **4** liegt nun von jedem möglichen Diastereomer eine Röntgenstrukturanalyse vor.

Abb. 4. Vergleich der drei distereomeren Diiodokomplexe **Pd-4a**, **Pd-4b** und **Pd-4c**



Struktur von Pd-6c (Abb. 5): Die absolute Konfiguration von **Pd-6c** ist *RRRS*. Auffallend ist, daß zwei Anisylgruppen zum Metall hin orientiert sind. Die beiden Iod-Atome

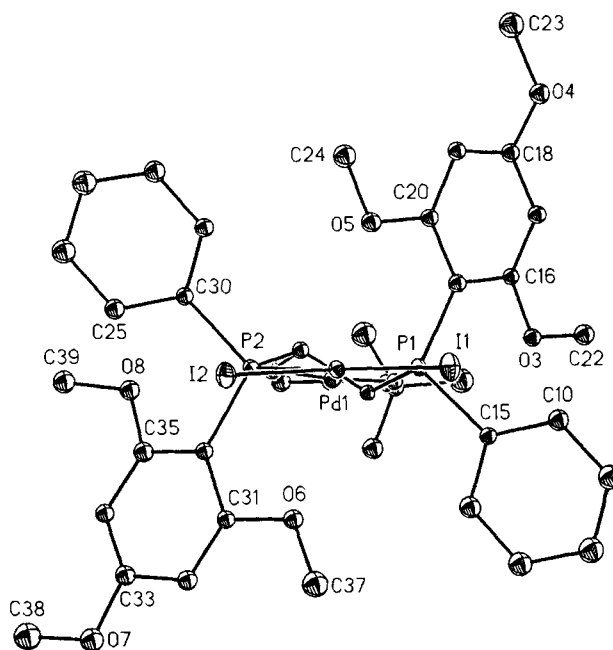
liegen unter- und oberhalb der P(1)–Pd–P(2)-Ebene. Der Abstand des Palladium-Atoms zu den Sauerstoff-Atomen der zwei am nächsten liegenden Methoxygruppen beträgt 285.0 bzw. 412.2 pm. Der für eine nichtbindende Wechselwirkung Pd–O sehr kurze Abstand wird durch die vier *ortho*-Methoxygruppen erzwungen. Bei **Pd-4c** (zwei *ortho*-Methoxygruppen) kann das Molekül einem derart engen Kontakt noch ausweichen (377 pm statt 285 pm). Wie schon bei **Pd-4c** ist auch in **Pd-6c** die axial-equatoriale Stellung der unsubstituierten Phenylgruppen sehr stark ausgeprägt (In Abb. 5 die untere Molekülhälfte, die linke Phenylgruppe ist axial, die rechte equatorial).

Abb. 5. Molekülstruktur von **Pd-6c**

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Pd(1)–I(1) 266.8(1), Pd(1)–I(2) 263.8(2), Pd(1)–P(1) 229.6(4), Pd(1)–P(2) 227.4(4), P(1)–C(2) 186.0(13), P(2)–C(3) 184.8(17), I(1)–Pd–I(2) 90.7(1), P(1)–Pd–P(2) 86.1(1), I(2)–Pd–P(2) 92.7(1), I(1)–Pd–P(1) 90.7(1), I(1)–Pd–P(2) 176.0(1), I(2)–Pd–P(1) 173.3(19).

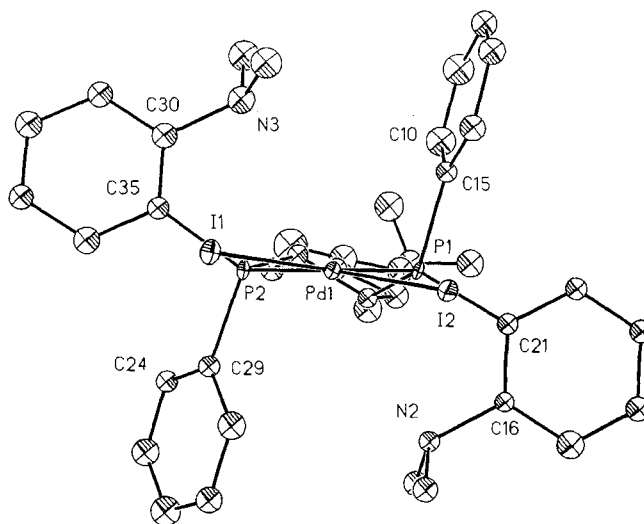
Struktur von Pd-8b (Abb. 6): Die absolute Konfiguration dieser Verbindung ist *RRRR*. An dieser Struktur fällt auf, daß die beiden Iod-Atome in der P(1)–Pd–P(2)-Ebene liegen und damit die Umgebung des Zentralatoms planar machen. Wie in **Pd-6c** sind auch in **Pd-8b** zwei Methoxygruppen zum Metall ausgerichtet. Die Abstände des Sauerstoff-Atoms der Methoxygruppen, die dem Metallatom am nächsten liegen, zum Palladium-Atom sind sehr kurz. Die Abstände betragen 283.9 bzw. 293.7 pm. Der sehr kurze Pd–O Abstand wird wie in **Pd-6c** durch die Häufung von *ortho*-Methoxygruppen erzwungen. Die kurzen Pd–O Abstände drücken die Methoxyaryl-Gruppen vom Pd-Atom weg in eine mehr equatoriale Position. Als Konsequenz erhalten die equatorialen, unsubstituierten Phenylgruppen eine mehr axiale Position. Dadurch ist in **Pd-8b** die axial-equatoriale Anordnung der Arylgruppen nahezu aufgehoben.

Struktur von Pd-9a (Abb. 7): Die absolute Konfiguration dieser Verbindung ist *SRRS*. Auffallend an dieser Struktur ist die ausgeprägte axial-equatoriale Anordnung der Arylsubstituenten an den Phosphor-Atomen. Beide Stickstoff-Atome der Dimethylaminogruppen sind zum Palladium-Atom gerichtet, obgleich der Abstand mit 376.9 bzw.

Abb 6. Molekülstruktur von **Pd-8b**

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Pd(1)–I(1) 264.3(1), Pd(1)–I(2) 263.1(1), Pd(1)–P(1) 225.9(2), Pd(1)–P(2) 226.5(2), P(1)–C(2) 183.0(8), P(2)–C(3) 183.2(8), I(1)–Pd–I(2) 92.5(1), P(1)–Pd–P(2) 87.5(1), I(2)–Pd–P(2) 89.8(1), I(1)–Pd–P(1) 90.2(1), I(1)–Pd–P(2) 177.4(1), I(2)–Pd–P(1) 177.0(1).

406.7 pm sehr groß ist. In dieser Struktur sind die Iod-Atome, wie bei den meisten hier beschriebenen Verbindungen wieder aus der P(1)–Pd–P(2)-Ebene gedreht.

Abb. 7. Molekülstruktur von **Pd-9a**

Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°]: Pd(1)–I(1) 264.1(2), Pd(1)–I(2) 264.2(2), Pd(1)–P(1) 226.6(6), Pd(1)–P(2) 228.5(6), P(1)–C(2) 182.9(23), P(2)–C(3) 188.4(23), I(1)–Pd–I(2) 93.6(1), P(1)–Pd–P(2) 87.0(2), I(2)–Pd–P(2) 172.9(2), I(1)–Pd–P(1) 171.8(2), I(1)–Pd–P(2) 87.9(2), I(2)–Pd–P(1) 92.3(2).

Seit langer Zeit wird von vielen Autoren vermutet, daß in chiralen Hydrierkatalysatoren, die Bisphosphane enthalten, die chirale Information durch die axial-equatoriale Anordnung von Arylgruppen auf das Substrat übertragen wird^[7]. Diese Aussage läßt sich auch quantifizieren, indem man jedem Liganden einen Winkelunterschied zuordnet, der ein Maß für den Unterschied zwischen der equatorialen und der axialen Stellung der Arylgruppen an den Phosphor-Atomen bildet. Um diesen Winkelunterschied zu berechnen verfahren wir wie folgt: Zuerst berechnen wir die Winkel zwischen der jeweiligen Phosphor-Aryl-Bindungsachse und der Koordinationsebene aus dem Metall- und den beiden Phosphor-Atomen. Dann werden alle Winkel eines Liganden, die sich auf axiale Gruppen beziehen (das sind zwei für jedes Konformer) gemittelt. Das gleiche geschieht mit den Winkeln für die equatorialen Gruppen. Der Winkelunterschied ist dann schlicht die Differenz dieser Durchschnittswerte. Ein Ligand, der einen besonders großen Winkelunterschied von 33° zwischen den axialen und equatorialen Phenylgruppen erzeugt, ist Binap von Noyori^[8]. Mit Ruthenium-Komplexen dieses Liganden als Katalysatoren wurden sehr hohe Enantioselektivitäten erzielt. Der Einfluß des Winkelunterschiedes zwischen den axialen und equatorialen Arylgruppen zeigt sich auch in unseren Ergebnissen mit den methoxylierten Liganden. Der Winkelunterschied beträgt in Pd₂-Komplexen des Grundkörpers, in dem alle vier Reste an den beiden Phosphor-Atomen unsubstituierte Phenylgruppen sind, 22°. Wenn beide axialen Arylgruppen Methoxygruppen tragen (**Pd-4a**, **Pd-8b**), verringert sich der Winkelunterschied zwischen axial und equatorial auf 14°. Gleichzeitig sinkt die Enantioselektivität der Rhodium-Komplexe bei der katalytischen Hydrierung ab^[1]. Wenn beide equatorialen Arylgruppen methoxyliert sind (**Pd-4a**), wird der Winkelunterschied eher verstärkt (23°). Die Enantioselektivität der zugehörigen Rhodium-Katalysatoren ist hoch. Interessant ist der gemischte Fall. In den von uns bestimmten Strukturen (**Pd-4c**, **Pd-6c**) ergibt sich ein eher stark ausgeprägter Winkelunterschied zwischen den axialen und den equatorialen Phenylgruppen (27° für **Pd-4c**, 20° für **Pd-6c**). Es deutet sich eine Korrelation zwischen diesem Winkelunterschied und der erreichbaren Enantioselektion^[1] an. Insbesondere wird von den Winkelunterschieden korrekt vorhergesagt, daß der zu **Pd-4c** gehörende unsymmetrische Rhodiumkomplex ein ebenso enantioselektiver Hydrierkatalysator ist wie der zu **Pd-4a** gehörende symmetrische, während der zu **Pd-4b** gehörende symmetrische Rhodiumkomplex ein deutlich weniger enantioselektiver Hydrierkatalysator ist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsschritte erfolgten, wenn nicht anders angegeben, in einer Argon-Atmosphäre (Schlenkrohrtechnik) in wasserfreien Lösungsmitteln. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und waren schutzgasgesättigt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Pd₂^[9], **1a**, **b**, **c**^[2b]. Die Diiodopalladium-Komplexe wurden an Luft und in nicht absolutierten Lösungsmitteln gehandhabt.

Mikroelementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff: Fa. Carlo Erba, Modell 1106 mit Prozessor DP 110 PRC und Computer CVT 960. – MS (FAB): Finnigan TSQ 70 (Nitrobenzylalkohol, 70 eV, 30°C). – IR: Bruker IFS 48 mit dem Computer Aspect 1000. – ¹H-NMR: Bruker AC 250 (250.13 MHz); int. Standard CDCl₃, CD₂Cl₂; ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Bruker AC 250 (62.896 MHz); int. Standard CDCl₃; ³¹P{¹H}-NMR: Bruker WP 80 (32.39 MHz); Raumtemperatur-Messungen (35°C) externer Standard 85% H₃PO₄ in D₂O, Tieftemperatur-Messungen (–30°C) externer Standard 1% H₃PO₄ in [D₆]Aceton. – Kristallstrukturen: Einkristalldiffraktometer P4 der Firma Siemens mit Tieftemperatureinrichtung.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Pd-4a, b, c bis Pd-12a, b, c. – a) *Liganden:* 3.1 g (8 mmol) **1a**, **b**, **c** werden in 50 ml THF gelöst. Durch Zugabe von 1.6 g (40 mmol) Kalium wird nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur das rotfarbene Phosphid gebildet. Die Phosphidlösung wird über Kieselgur filtriert und so vom Kaliumüberschuss abgetrennt. Durch Zugabe von 2 ml (16 mmol) Chlortrimethylsilan verschwindet die rote Farbe. Das resultierende Trimethylsilylphosphan wird nach Abziehen des Tetrahydrofuran in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur mit 3.85 g (98 %ig) (16 mmol) Hexachlorethan versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur oder zwei Tage am Rückfluß ist die Bildung des Chlorphosphans vollständig. Dies kann durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Das Lösungsmittel wird bei 40°C bis zur Trockene abgezogen und der Feststoff wieder in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. In diese Lösung spritzt man bei –78°C unter schnellem Rühren 16 mmol der entsprechenden Grignard- oder Lithiumorganyl-Verbindung. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und zieht das Lösungsmittel bei 40°C bis zur Trockene ab. Aufgearbeitet wird in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Methylenchlorid, wobei die ganze anorganische Salzfracht in die wässrige- und das Produkt in die organische Phase geht. Die Methylenchloridphase wird über Kieselgur/Magnesiumsulfat filtriert, die wäßrige Phase noch zweimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeeengt und wie unten beschrieben zum Palladium-Komplex umgesetzt. Die Ausbeute, dieser als Eintopfreaktion durchgeführten Umsetzungen wird sinnvoller Weise als Überalles Ausbeute nach der Chromatographie bestimmt.

b) *Palladium-Komplexe und Chromatographie:* 4 mmol des Rohphosphans werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Das in Methylenchlorid 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 Filtration über Kieselgur entfernt. Die klare rote Lösung wird auf 5 ml eingeeengt. Diese Lösung wird auf eine Chromatographiesäule (Säulendurchmesser: 3.5 cm, Kieselgel: Macherey-Nagel & Co., 0.04–0.063 mm, 230–400 Mesh ASTM, 50 g) aufgetragen und mit Essigester/Methylenchlorid (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 Diastereomerenmisch der Palladium-Komplexe (zum Teil kann das C₁-Isomere basisliniengetreunt erhalten werden) als eine nicht trennbare Fraktion aus der Säule. Das Elutionsmittel wird abgezogen, das Gemisch in 5 ml Methylenchlorid gelöst und auf eine Chromatographiesäule (Säulendurchmesser: 3.3 cm, Säulenlänge: 94 cm, Kieselgel: Merck 60 H, 0.005–0.040 mm, 600 g). Als erstes verlassen die C₂-Isomeren die Säule, danach das C₁-Isomere.

{(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**Pd-4a**)^[2a]
 {(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**Pd-4b**)^[2a]

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-4c)^[2a]

{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(4-methoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-5a, b, c): Einwaage: 1.53 g (3.95 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 3.08 g (81.2%) Diastereomergemisch **Pd-5a**, **b**, **c**. **Pd-5a**:**Pd-5b**:**Pd-5c** = 1:1:2; Chromatographische Trennung ist sehr schwierig und wird zu einem späteren Zeitpunkt versucht. – MS (FAB), *m/z* (%): 959 (10) [M⁺], 832 (100) [M⁺ – I], 776 (60) [M⁺ – I – *t*Bu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1695 (C=O), 1584 (P–Ar), 1475 (Pyr-def), 1436 (P–Ph), 1248 (C–OCH₃), 1100 (CO–CH₃). – C₃₅H₃₉I₂NO₄P₂Pd (959.9): ber. C 43.80, H 4.10, N 1.46; gef. C 44.02, H 4.24, N 1.39.

{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2,6-dimethoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-6a, b, c): Einwaage: 1.78 g (5.60 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 3.61 g (77%) Diastereomergemisch **Pd-6a**, **b**, **c**. **Pd-6a**:**Pd-6b**:**Pd-6c** = 1.1:1:2.3; Chromatographische Trennung: Säulendaten wie oben, Elutionsmittel 10% Aceton in Toluol, Vorsäule: 5% Essigester in Methylenchlorid.

{(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2,6-dimethoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-6a): Einwaage: 1.78 g (5.60 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.93 g (19.8%) **Pd-6a**. Zersetzung 250°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 1019.2 (5) [M⁺], 892.4 (100) [M⁺ – I], 836 (19) [M⁺ – I – *t*Bu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1695 (C=O), 1585 (P–Ar), 1576 (P–Ar), 1467 (Pyr-def), 1435 (P–Ph), 1252 (C–OCH₃), 1100 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 1.22 (s, 9 H, Boc), 2.8–2.9 (m, 2 H, CH-pyr), 3.45 (s, 12 H, OCH₃), 3.38–3.45 (m, 2 H, CH₂-pyr), 3.51–3.58 (m, 2 H, CH₂-pyr), 6.58–6.68 (m, 4 H, ar), 7.24–7.36 (m, 6 H, ar), 7.50–7.67 (m, 6 H, ar). – C₃₇H₄₃I₂NO₆P₂Pd (1019.9): ber. C 43.57, H 4.25, N 1.37; gef. C 44.57, H 4.85, N 1.24.

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2,6-dimethoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-6b): Einwaage: 1.78 g (5.60 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.82 g (17.5%) **Pd-6b**. Zersetzung 250°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 1019.2 (6) [M⁺], 892.4 (100) [M⁺ – I], 836.1 (15) [M⁺ – I – *t*Bu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1704 (C=O), 1585 (P–Ar), 1469 (Pyr-def), 1435 (P–Ph), 1252 (C–OCH₃), 1102 (CO–CH₃): – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 1.34 (s, 9 H, Boc), 3.2–3.4 (m, 2 H, CH-pyr), 3.66 (s, 6 H, OCH₃), 3.67 (s, 6 H, OCH₃), 3.42–3.60 (m, 2 H, CH₂-pyr), 3.65–3.85 (m, 2 H, CH₂-pyr), 6.57–6.66 (m, 4 H, ar), 7.35–7.58 (m, 8 H, ar), 7.76–7.95 (m, 4 H, ar). – C₃₇H₄₃I₂NO₆P₂Pd (1019.9): ber. C 43.57, H 4.25, N 1.37; gef. C 44.00, H 4.52, N 1.17.

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2,6-dimethoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-6c): Einwaage: 1.78 g (5.60 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 1.86 g (39.7%) **Pd-6c**. Zersetzung 250°C. – MS (FAB), *m/z* (%): 1019 (5) [M⁺], 892.4 (100) [M⁺ – I], 836.1 (19) [M⁺ – I – *t*Bu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1696 (C=O), 1584 (P–Ar), 1469 (Pyr-def), 1435 (P–Ph), 1254 (C–OCH₃); 1100 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 1.29 (s, 4.5 H, Boc), 1.34 (s, 4.5 H, Boc), 2.67–2.95 (m, 2 H, CH-pyr), 3.56 (s, 3 H, OCH₃), 3.58 (s, 3 H, OCH₃), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 3.63 (s, 3 H, OCH₃), 3.30–3.70 (m, 4 H, CH₂-pyr), 6.55–6.70 (m, 4 H, ar), 6.90–7.05 (m, 2 H, ar), 7.30–7.50 (m, 4 H, ar), 7.52–7.72 (m, 4 H, ar), 7.81–7.98 (m, 2 H, ar). – C₃₇H₄₃I₂NO₆P₂Pd (1019.9): ber. C 43.57, H 4.25, N 1.37; gef. C 43.18, H 4.36, N 1.27.

{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2,4-dimethoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodo-

palladium (Pd-7a, b, c): Einwaage: 3.00 g (7.74 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 3.72 g (47%) Diastereomergemisch **Pd-7a**, **b**, **c**. **Pd-7a**:**Pd-7b**:**Pd-7c** = 1:1:2; Chromatographische Trennung war mit dem Elutionsmittel 10% Aceton in Toluol nicht möglich. Es konnte aber eine reine Fraktion **Pd-7b** am Anfang geschnitten werden.

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2,4-dimethoxyphenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-7b): MS (FAB), *m/z* (%): 1020 (5) [M⁺], 892.6 (100) [M⁺ – I], 836.6 (28) [M⁺ – I – *t*Bu]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1692 (C=O), 1586 (P–Ar), 1475 (Pyr-def), 1434 (P–Ph), 1247 (C–OCH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.28 (s, 9 H, CH₃–Boc), 3.53 (s, 3 H, OCH₃), 3.54 (s, 3 H, OCH₃), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 3.82 (s, 3 H, OCH₃). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ = 28.39 (CH₃–Boc), 55.56 (OCH₃), 55.85 (OCH₃), 70.00 (OCMe₃), 153.97 (NCO₂), 162.43 (COMe), 162.56 (COMe), 165.59 (COMe). – C₃₇H₄₃I₂NO₆P₂Pd (1019.9): ber. C 43.57, H 4.25, N 1.37; gef. C 43.65, H 4.32, N 1.42.

{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-8a, b, c): Einwaage: 2.79 g (7.20 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 2.16 g (27.7%) Diastereomergemisch **Pd-8a**, **b**, **c**. **Pd-8a**:**Pd-8b**:**Pd-8c** = 1.1:1:1.8; Chromatographische Trennung: Säulendaten wie oben, Elutionsmittel 28% Essigester in Toluol, Basislinientrennung aller drei Diastereomeren, Vorsäule: 10% Essigester in Methylenchlorid.

{(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-8a): Einwaage: 2.79 g (7.20 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.56 g (7.2%) **Pd-8a**. MS (FAB), *m/z* (%): 1080 (2) [M⁺], 952 (35) [M⁺ – I], 896 (11) [M⁺ – I – *t*Bu], 275 (100) [PPhAr⁺]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1695 (C=O), 1597 (P–Ar), 1460 (Pyr-def), 1437 (P–Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.36 (s, 9 H, Boc), 3.10–3.35 (m, 2 H, CH-pyr), 3.65 (s, 12 H, OCH₃-ortho), 3.40–3.90 (m, 4 H, CH₂-pyr), 3.83 (s, 6 H, OCH₃-para), 6.08 (d, ⁴J_{H,P} = 3.16 Hz, 2 H, ar), 6.10 (d, ⁴J_{H,P} = 3.26 Hz, 2 H, ar), 7.10–7.25 (m, 2 H, Ph), 7.28–7.48 (m, 4 H, Ph), 7.76–7.95 (m, 4 H, Ph). – C₃₉H₄₇I₂NO₈P₂Pd (1080.0): ber. C 43.37, H 4.39, N 1.30; gef. C 44.03, H 4.56, N 1.24.

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-8b): Einwaage: 2.79 g (7.20 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.59 g (7.6%) **Pd-8b**. MS (FAB), *m/z* (%): 1080 (2) [M⁺], 952 (30) [M⁺ – I], 896 (8) [M⁺ – I – *t*Bu], 275 (100) [PPhAr⁺]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1695 (C=O), 1598 (P–Ar), 1460 (Pyr-def), 1438 (P–Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.33 (s, 9 H, Boc), 2.88–3.06 (m, 2 H, CH-pyr), 3.50 (s, 6 H, OCH₃-ortho), 3.52 (s, 6 H, OCH₃-ortho), 3.40–3.72 (m, 4 H, CH₂-pyr), 3.88 (s, 3 H, OCH₃-para), 3.91 (s, 3 H, OCH₃-para), 6.15 (d, ⁴J_{HP} = 3.23 Hz, 2 H, ar), 6.19 (d, ⁴J_{HP} = 3.22 Hz, 2 H, ar), 7.14–7.28 (m, 2 H, Ph), 7.29–7.38 (m, 4 H, Ph), 7.62–7.73 (m, 4 H, Ph). – C₃₉H₄₇I₂NO₈P₂Pd (1080.0): ber. C 43.37, H 4.39, N 1.30; gef. C 43.72, H 4.12, N 1.23.

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (Pd-8c): Einwaage: 2.79 g (7.20 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 1.01 g (13.0%) **Pd-8c**. MS (FAB), *m/z* (%): 1081 (30) [M⁺], 952 (85) [M⁺ – I], 896 (28) [M⁺ – I – *t*Bu], 275 (100) [PPhAr⁺]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1696 (C=O), 1599 (P–Ar), 1457 (Pyr-def), 1437 (P–Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.32 (s, 9 H, Boc, Rotamer I), 1.37 (s, 9H, Boc, Rotamer II), 2.64–2.86 (m, 4 H, CH-pyr, Rotamer I + II), 3.53 (s, 6 H, OCH₃-ortho, Rotamer I), 3.56 (s, 6 H, OCH₃-ortho, Rotamer II), 3.58 (s, 6 H, OCH₃-ortho,

Tab. 2. Kristalldaten, Datensammlung und Auswertung, Strukturanalyse^[10, 11] und Verfeinerung von **Pd-4a**, **Pd-4c**, **Pd-6c**, **Pd-8b** und **Pd-9a**

	Pd-4a	Pd-4c	Pd-6c	Pd-8b	Pd-9a
Formel	C ₃₅ H ₃₉ I ₂ NO ₄ P ₂ Pd *C ₃ H ₆ O	C ₃₅ H ₃₉ I ₂ NO ₄ P ₂ Pd *H ₂ O	C ₃₇ H ₄₀ I ₂ NO ₆ P ₂ Pd *C ₃ H ₆ O	C ₃₉ H ₄₆ I ₂ NO ₈ P ₂ Pd *C ₂ H ₆ O	C ₃₇ H ₄₇ I ₂ N ₃ O ₂ P ₂ Pd
Molgewicht [g/mol]	1019.9	979.8	1076.0	1125.0	987.9
Farbe, Form	orange Platte	orange Platte	rote Platte	orange Platte	rote Quader
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, [pm]	1531.9(4)	1498(1)	1146.9(2)	908.1(2)	1259.6(7)
b, [pm]	2609.3(9)	1443(1)	1671.3(3)	2119.0(4)	1348.6(9)
c, [pm]	1053.6(3)	3340(2)	2442.5(5)	2321.6(5)	2909(1)
β, [°]	90	91.42	90	90	90
V [nm ³]	4.211(2)	7.217(8)	4.682(2)	4.468(2)	4.942(2)
ρ _{ber} [g/cm ³]	1.609	1.344	1.526	1.673	1.328
Z	4	6	4	4	4
Grösse [mm]	0.05*0.20*0.25	0.10*0.50*0.50	0.10*0.20*0.20	0.10*0.10*0.15	0.20*0.25*0.30
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	2.02	1.77	1.81	1.90	1.69
T [K]	173	173	173	173	173
g, f	0.0006, 5.0	0.1476, 5.0	0.0006, 5.0	0.0003, 5.0	0.0005, 5.0
Messmethode	Omega	Wyckoff	Omega	Omega	Wyckoff
2θ-Bereich [°]	4 - 50	4 - 50	4 - 40	4 - 50	4 - 40
Geschwindigkeit [°/min]	6.51 - 29.30	8.73 - 29.30	11.72	8.73 - 29.30	11.72 - 29.30
Daten:					
gemessen	24626	26504	17240	25034	16873
beobachtet	7401	13256	4355	7871	4606
unabhängig (I > 2σ)	4747	13254	3775	5510	3492
Parameter	175	704	215	227	167
R	0.0614	0.0879	0.0660	0.0403	0.0774
R _w , wR2	R _w = 0.0588 ^[a]	wR2 = 0.2161 ^[b]	R _w = 0.0560 ^[a]	R _w = 0.0374 ^[a]	R _w = 0.0693 ^[a]
Restelektronendichte [10 ⁻⁶ e·pm ⁻³]	+2.91, -2.88	+2.90, -1.30	+4.83, -3.15	+1.79, -0.82	+2.52, -2.85

^[a] Gewichtsschema_{Shelxtl4.2}: $w = [1 - \exp(-f \cdot (\sin\theta/\lambda)^2)] / [\sigma^2 \cdot F_o + g \cdot F_o^2]$. - ^[b] Gewichtsschema_{Shelxtl93}: $w = [1 - \exp(f \cdot (\sin\theta/\lambda)^2)] / [\sigma^2 \cdot F_o^2 + [g \cdot (0.3333 \cdot F_o^2, 0) + 0.6667 \cdot F_o^2]^2]$.

Rotamer II), 3.62 (s, 6H, OCH₃-ortho, Rotamer I), 3.22–3.43 (m, 4H, CH₂-pyr, Rotamer I + II), 3.47–3.66 (m, 4H, CH₂-pyr, Rotamer I + II), 3.83 (s, 3H, OCH₃-para, Rotamer I), 3.84 (s, 3H, OCH₃-para, Rotamer II), 3.85 (s, 3H, OCH₃-para, Rotamer II), 3.89 (s, 3H, OCH₃-para, Rotamer I), 6.05 (d, ⁴J_{HP} = 3.50 Hz, 2H, ar, Rotamer I), 6.09 (d, ⁴J_{HP} = 3.12 Hz, 2H, ar, Rotamer II), 6.10 (d, ⁴J_{HP} = 2.94 Hz, 2H, ar, Rotamer II), 6.15 (d, ⁴J_{HP} = 3.49 Hz, 2H, ar, Rotamer I), 7.25–7.35 (m, 6H, Ph, Rotamer I + II), 7.36–7.45 (m, 4H, Ph, Rotamer I + II), 7.47–7.70 (m, 6H, Ph, Rotamer I + II), 7.84–7.99 (m, 4H, Ph, Rotamer I + II). - C₃₉H₄₇I₂NO₈P₂Pd (1080.0): ber. C 43.37, H 4.39, N 1.30; gef. C 42.32, H 4.22, N 1.22.

{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-dimethylaminophenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'} diiodopalladium (**Pd-9a**, **b**, **c**): Einwaage: 3.09 g (7.96 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 1.27 g (16.2%) Diastereomerenmischung **Pd-9a**, **b**, **c**. **Pd-9a**:**Pd-9b**:**Pd-9c** = 1:1:2; die chromatographische Trennung gelingt wie oben beschrieben mit dem Elutionsmittel 10% Essigester in Methylenchlorid oder 5% Aceton in Toluol. Auf der Vorsäule konnte **Pd-9c** mit 5% Essigester in Methylenchlorid von den beiden anderen Diastereomeren abgetrennt werden.

{[P(S,3R,4R,P'S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-dimethylaminophenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'} diiodopalladium (**Pd-9a**): Einwaage: 3.09 g (7.96 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.32 g (4.1%) **Pd-9a**. Zersetzung 250°C. - MS (FAB), m/z (%): 985.3 (5) [M⁺], 858.7 (100) [M⁺ - I], 802.8 (13) [M⁺ - I - tBu]. - IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1697 (C=O), 1583 (P-Ar), 1571 (P-Ar), 1476 (Pyr-def), 1435 (P-Ph), 1257 (C-OCH₃), 1096 (CO-CH₃). - ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.37 (s, 9H, Boc), 2.48 [s, breit, 12H, N(CH₃)₂], 3.25–3.48 (m, 2H, CH-pyr),

3.26–3.61 (m, 2H, CH₂-pyr), 4.10–4.27 (m, 2H, CH₂-pyr), 7.02–7.18 (m, 4H, ar), 7.32–7.73 (m, 10H, ar), 8.24–8.40 (m, 4H, ar). - C₃₇H₄₅I₂N₃O₂P₂Pd (986.0): ber. C 45.07, H 4.60, N 4.26; gef. C 45.68, H 4.70, N 3.90.

{[P(R,3R,4R,P'S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-dimethylaminophenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'} diiodopalladium (**Pd-9b**): Einwaage: 3.09 g (7.96 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.31 g (4.0%) **Pd-9b**. Zersetzung 250°C. - MS (FAB), m/z (%): 985.5 (6) [M⁺], 858.7 (100) [M⁺ - I], 802.8 (7) [M⁺ - I - tBu]. - IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1697 (C=O), 1584 (P-Ar), 1474 (Pyr-def), 1435 (P-Ph), 1258 (C-OCH₃), 1094 (CO-CH₃). - ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.39 (s, 9H, Boc), 2.31 [s, 6H, N(CH₃)₂], 2.35 [s, 6H, N(CH₃)₂], 2.98–3.16 (m, 2H, CH-pyr), 3.60–3.90 (m, 2H, CH₂-pyr), 4.30–4.60 (m, 2H, CH₂-pyr), 6.92–7.16 (m, 4H, ar), 7.24–7.62 (m, 10H, ar), 8.17–8.36 (m, 4H, ar). - C₃₇H₄₅I₂N₃O₂P₂Pd (986.0): ber. C 45.07, H 4.60, N 4.26; gef. C 46.02, H 4.78, N 4.03.

{[P(R,3R,4R,P'S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-dimethylaminophenyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'} diiodopalladium (**Pd-9c**): Einwaage: 3.09 g (7.96 mmol) **1a**, **b**, **c**. Ausbeute: 0.63 g (8.0%) **Pd-9c**. Zersetzung 250°C. - MS (FAB), m/z (%): 985.7 (3) [M⁺], 858.7 (100)[M⁺ - I], 802.8 (14) [M⁺ - I - tBu]. - IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1697 (C=O), 1584 (P-Ar), 1568 (P-Ar), 1468 (Pyr-def), 1435 (P-Ph), 1258 (C-OCH₃), 1094 (CO-CH₃). - ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.36 (s, 9H, Boc, Rotamer I), 1.37 (s, 9H, Boc, Rotamer II), 2.56 [s, 6H, N(CH₃)₂, Rotamer I], 2.59 [s, 6H, N(CH₃)₂, Rotamer II], 2.90 [s, 6H, N(CH₃)₂, Rotamer I], 2.93 [s, 6H, N(CH₃)₂, Rotamer II], 3.11–3.29 (m, 2H, CH-pyr), 3.47–3.66 (m, 4H, CH₂-pyr), 7.10–7.31 (m, 4H, ar), 7.34–7.88 (m, 10H, ar), 8.19–8.36 (m, 4H, ar). - C₃₇H₄₅I₂

$N_3O_2P_2Pd$ (986.0): ber. C 45.07, H 4.60, N 4.26; gef. C 45.81, H 4.83, N 4.17.

$\{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}[(\text{phenyl}(2\text{-trifluormethylphenyl})\text{phosphanyl})\text{pyrrolidin-}P,P']\text{diiodopalladium (Pd-10a, b, c): Einwaage: 2.83 g (7.31 mmol) 1a, b, c. Ausbeute: 4.72 g (62.2\% Diastereomerengemisch Pd-10a, b, c. Pd-10a: Pd-10b: Pd-10c = 1:1:2; Chromatographische Trennung möglich, Säulendaten wie oben beschrieben, Elutionsmittel ist 15\% Essigester, 10\% Methylenchlorid und 75\% Toluol. MS (FAB), m/z (%): 1036 (5) $[M^+]$, 908.7 (100) $[M^+ - I]$, 854 (23) $[M^+ - I - tBu]$. - $C_{35}H_{33}F_6I_2NO_2P_2Pd$ (1035.8): ber. C 40.59, H 3.21, N 1.35; gef. C 40.69, H 3.16, N 1.30.$

$\{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}[(2\text{-methylphenyl})\text{-phenylphosphanyl})\text{pyrrolidin-}P,P']\text{diiodopalladium (Pd-11a, b, c): Einwaage: 1.996 g (5.152 mmol) 1a, b, c. Ausbeute: 3.740 g (78.2\% Diastereomerengemisch Pd-11a, b, c. Pd-11a: Pd-11b: Pd-11c = 1:1:2; Chromatographische Trennung gelang nicht. MS (FAB), m/z (%): 927 (10) $[M^+]$, 800 (100) $[M^+ - I]$, 744 (60) $[M^+ - I - tBu]$. - $C_{35}H_{39}I_2NO_2P_2Pd$ (927.9): ber. C 45.31, H 4.24, N 1.51; gef. C 45.40, H 4.31, N 1.56.$

$\{[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}[(2\text{-ethylphenyl})\text{phenylphosphanyl})\text{pyrrolidin-}P,P']\text{diiodopalladium (Pd-12a, b, c): Einwaage: 1.85 g (4.78 mmol) 1a, b, c. Ausbeute: 2.70 g (59.1\% Diastereomerengemisch Pd-12a, b, c. Pd-12a: Pd-12b: Pd-12c = 1:1:2; Chromatographische Trennung gelang nicht. MS (FAB), m/z (%): 956 (11) $[M^+]$, 829 (100) $[M^+ - I]$, 773 (40) $[M^+ - I - tBu]$. - $C_{37}H_{43}I_2NO_2P_2Pd$ (955.9): ber. C 46.49, H 4.53, N 1.46; gef. C 46.57, H 4.59, N 1.40.$

- [1] U. Nagel, T. Krink, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1099–1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1052–1054.
- [2] [2a] U. Nagel, T. Krink, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1091–1100. – [2b] U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061–1072. – [2c] U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123–1131.
- [3] In Lit. [2a] sind die stereochemischen Verhältnisse ausführlich erklärt. Zur Erinnerung: Die Kleinbuchstaben **a**, **b** oder **c** stehen für absolute Konfiguration; **a** für bisaxiale Stellung der Phenylringe an den Phosphoratomen im Komplex, **b** für bis-equatoriale und **c** für axial-equatoriale. Gemische der Diastereomeren werden durch Kommata getrennt. **Pd-4a**, **b**, **c** bedeutet also das Isomerengemisch der Palladiumkomplexe mit dem Liganden **4** (hier: eine Methoxygruppe an der Arylgruppe in *ortho* Stellung zum Phosphor).
- [4] S. J. Coote, G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Synlett* **1993**, 509–510.
- [5] [5a] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61. – [5b] R. Appel, K. Geisler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 376–378.
- [6] [6a] L. Horner, G. Simmons, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *14*, 189–209. – [6b] L. Horner, G. Simmons, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *15*, 165–175.
- [7] V. A. Pavlov, E. I. Klabunovskii, Yu. T. Struchkov, A. A. Voloboev, A. I. Yanovski, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 217.
- [8] T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 566–569.
- [9] J. Tohmsen, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *15*, 435–473.
- [10] *SHELXL93 und SHELXTL-PC V4.2*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58467, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[306/94]