

Chirale Bisphosphane VIII. Die enantioselektive Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure durch kationische Rhodium(I)-Komplexe mit optisch reinen (1*S*,2*S*)-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediester)- und (1*S*,2*S*)-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediamid)-Liganden¹

Lutz Dahlenburg *, Christine Eckert

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen am 24 März 1998

Abstract

Treatment of [(1,5-COD)₂Rh]O₃SCF₃ with optically active P₂ ligands of the type (1*S*,2*S*)-C₅H₈(PR₂)₂ [PR₂ = P(OMe)₂ (**3**), P(OPh)₂ (**4**), P[OCH(Me)Et-(*S*)]₂ (**5**), P[2-OC₁₀H₆C₁₀H₆O-2'-(*R*)] (**6**), P(NC₄H₈O-cyclo)₂ (**7**)] gave cationic rhodium complexes bearing these new ligands, [(1,5-COD)Rh{(PR₂)₂C₅H₈-(1*S*,2*S*)}]O₃SCF₃ (**Rh-3-7**). Use of these as catalysts in the homogeneous enantioselective hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid to *N*-acetylphenylalanine provided optical yields of 75–78% *ee* for the complexes [(1,5-COD)Rh{[P(OPh)₂]₂C₅H₈-(1*S*,2*S*)}]O₃SCF₃ (**Rh-4**) and [(1,5-COD)Rh{(P[OCH(Me)Et-(*S*)]₂C₅H₈-(1*S*,2*S*)}]O₃SCF₃ (**Rh-5**), respectively.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von [(1,5-COD)₂Rh]O₃SCF₃ mit optisch aktiven P₂-Liganden des Typs (1*S*,2*S*)-C₅H₈(PR₂)₂ [PR₂ = P(OMe)₂ (**3**), P(OPh)₂ (**4**), P[OCH(Me)Et-(*S*)]₂ (**5**), P[2-OC₁₀H₆C₁₀H₆O-2'-(*R*)] (**6**), P(NC₄H₈O-cyclo)₂ (**7**)] führte zu kationischen Rhodiumkomplexen dieser neuen Liganden, [(1,5-COD)Rh{(PR₂)₂C₅H₈-(1*S*,2*S*)}]O₃SCF₃ (**Rh-3-7**). Bei deren Einsatz als Katalysatoren der homogenen enantioselektiven Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin wurden optische Ausbeuten von 75–78% *ee* für die Komplexe [(1,5-COD)Rh{[P(OPh)₂]₂C₅H₈-(1*S*,2*S*)}]O₃SCF₃ (**Rh-4**) and [(1,5-COD)Rh{(P[OCH(Me)Et-(*S*)]₂C₅H₈-(1*S*,2*S*)}]O₃SCF₃ (**Rh-5**) erreicht. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Catalysis; P-ligands; Chirality; Rhodium; Hydrogenation

1. Einleitung

In der von Übergangsmetall-Komplexen katalysierten enantioselektiven Synthese spielen Rhodium(I)-

Derivate mit optisch reinen chiralen Chelatphosphanen eine herausragende Rolle. Bei der Mehrzahl der gebräuchlichen P₂-Liganden sind zwei terminale Diphenylphosphanyl-Gruppen über ein C₂-chirales Kohlenstoff-Gerüst miteinander verbunden. Wir hatten uns die Synthese solcher optisch aktiver Chelatphosphane zum Ziel gesetzt, welche von einer gemeinsamen gerüstchiralen Vorstufe aus eine vielfältige Variation

* Corresponding author. Tel.: +49 9131 857353; fax: +49 9131 857387; e-mail: dahlbg@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

¹ Teil VII: Lit. [1].

ihres Substitutionsmusters erlauben. Mit Hilfe solcher Liganden hoffen wir erkennen zu können, wie sich fein abstimmbare elektronische und stereochemische Veränderungen der Koordinationssphären homogenkatalytisch wirksamer Komplexe auf deren Aktivität und Selektivität auswirken.

In der dieser Mitteilung vorausgegangenen Arbeit [1] berichteten wir über die Darstellung eines erstmals in optisch einheitlicher Form gewonnenen Bis(phosphonigsäuredichlorids), $(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8(\text{PCl}_2)_2$ (**2**), aus enantiomerenreinem Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphan), $(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8(\text{PH}_2)_2$ (**1**) [2], und Bis(trichlormethyl)-carbonat ('Triphosgen') sowie über eine Reihe optisch aktiver Derivate $(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8(\text{PR}_2)_2$ mit unterschiedlichen P–C-, P–N- und P–O-verknüpften Resten R, welche aus **2** und den entsprechenden C-, N- und O-Nukleophilen auf einfachem Wege in grosser Varietät zugänglich sind (Schema 1). Hier teilen wir erste Ergebnisse mit, die wir bei der Untersuchung der neuen P_2 -Liganden als Steuersysteme der von Rhodium(I)-Komplexen katalysierten enantioselektiven Hydrierung des Standard-Testsubstrats α -Acetamidozimtsäure erzielten. Bei diesen Arbeiten wurden die in ihren PR_2 -Endgruppen zusätzliche Stereozentren tragenden Bis(phosphonigsäurediester) **5** ($\text{PR}_2 = \text{P}[\text{OCH}(\text{Me})\text{Et}-(S)]_2$) und **6** ($\text{PR}_2 = \text{P}[2\text{-OC}_{10}\text{H}_6\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}-2'-(R)]_2$), daneben aber auch die achiral substituierten Diester- und Diamid-Liganden **3** [$\text{PR}_2 = \text{P}(\text{OMe})_2$], **4** [$\text{PR}_2 = \text{P}(\text{OPh})_2$] und **7** [$\text{PR}_2 = \text{P}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O-cyclo})_2$] eingesetzt.

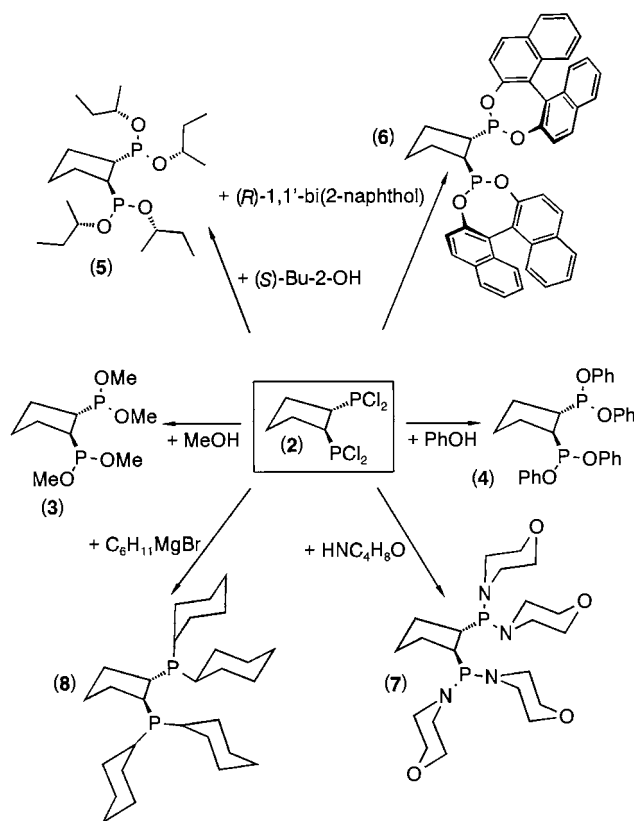
2. Ergebnisse

2.1. Rhodium(I)-Komplexe

$[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8-(1S,2S)\}]^+\text{O}_3\text{SCF}_3$

Die Synthese der Titelverbindungen bereitete anfangs erhebliche Schwierigkeiten, da sich der in den Komplex-Kationen $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8-(1S,2S)\}]^+$ koordinierte Dien-Ligand als ausserordentlich labil erwies. Dies äusserte sich darin, daß alle Umsetzungen der als Ausgangsverbindungen in Betracht gezogenen Komplexe $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]$, $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{X}$ und $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\text{NCMe})_2]\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{F}_3\text{CSO}_3^-$) mit den jeweiligen Chelatliganden $(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8(\text{PR}_2)_2$ unabhängig von der Reaktionstemperatur ($-78 \rightarrow +20^\circ\text{C}$) und der Wahl des Lösemittels (THF, Methylchlorid oder Aceton) immer auch zur Bildung unerwünschter Bis(chelat)-Nebenprodukte, $[\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{-C}_5\text{H}_8-(1S,2S)\}_2]\text{X}$, führten. Die vollständig substituierten Kationen gaben sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen durch Dublett-Resonanzen zu erkennen, welche gegenüber denen der Zielverbindungen eine geringfügige hochfrequente Verschiebung bei deutlich herabgesetzter direkter

Rhodium–Phosphor-Kopplung aufwiesen. Stellvertretend seien die entsprechenden Daten des aus $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ und 2.2 Äquivalenten des Bis(diester)-Liganden **4** in hoher Ausbeute erhaltenen Bis(chelat)-Produkts $[\text{Rh}\{[\text{P}(\text{OPh})_2]_2\text{C}_5\text{H}_8-(1S,2S)\}_2]\text{O}_3\text{-SCF}_3$, $\delta(^{31}\text{P}) = 156.9$ ($^1J(\text{Rh},\text{P}) = 176.7$ Hz), den Verschiebungs- und Kopplungsparametern $\delta(^{31}\text{P}) = 149.1$ und $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 213.0$ Hz gegenübergestellt, die den bei Rh:P₂-Verhältnissen nahe 1:1 in den Vordergrund rückenden teilsubstituierten Komplex $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{[\text{P}(\text{OPh})_2]_2\text{C}_5\text{H}_8-(1S,2S)\}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ charakterisieren. Die gegenüber der Bildung der nur partiell ausgetauschten Kationen $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\text{R}_2\text{P} \cap \text{R}_2)]^+$ bevorzugte vollständige Verdrängung der Dien-Liganden durch Chelatphosphane vom Zentralmetall ist in der Literatur gut dokumentiert. Ein neueres Beispiel bietet das Kation $[\text{Rh}(\text{biphos})_2]^+$, das selbst dann ausschliesslich entsteht, wenn $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ mit dem 'biphos'-Liganden 1,1'-Diphenyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-biphosphol in dem für die eigentlich angestrebte Darstellung von $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\text{biphos})]^+$ erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht wird [3]. In Reaktionsansätzen, welche das $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]^+$ -Kation und den betreffenden Chelatliganden $(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8(\text{PR}_2)_2$ in äquimolaren Verhältnissen enthielten, beobachteten wir den als



Schema 1.

Hauptprodukt entstehenden Zielkomplex $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}]^+$ regelmässig neben $[\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}_2]^+$ und unumgesetztem $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]^+$. Der Grund für das Auftreten der schon vollständig ausgetauschten Kationen neben noch vorliegender Ausgangsverbindung dürfte darin liegen, dass die Zweit-substitution am $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}]^+$ -Rumpf gegenüber der Ersts substitution des kationischen Bis(dien)-Komplexes deutlich erleichtert ist. Eine 'Disproportionierung' der einmal gebildeten $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}]^+$ -Kationen halten wir für weniger wahrscheinlich, da sie deren Dissoziation in solvatisiertes $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}]^+$ und freies $(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8(\text{PR}_2)_2$ voraussetzt.

Zahlreiche Versuchsreihen, bei denen jeweils nur ein Reaktionsparameter variiert wurde, liessen erkennen, daß für die Isolierung weitgehend reiner Substanzproben von $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}]\text{X}$ das Triflat-Ion F_3CSO_3^- das geeignetste Gegenion darstellt und dass das Bis(dien)-Kation $[(\text{COD})_2\text{Rh}]^+$ gegenüber $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\text{NCMe})_2]^+$ oder $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]$ als Ausgangskomplex zu bevorzugen ist, da die beiden letztgenannten Systeme immer wieder Anlass zum Entstehen uncharakterisierter Neben- und Folgeprodukte wechselnder Zusammensetzung gaben. Als Lösemittel der Wahl stellte sich frisch destilliertes Aceton heraus, in dem die $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}]^+$ -Kationen wesentlich länger haltbar waren als in THF oder Methylenchlorid. Die Umsetzungen selbst wurden mit einem Überschuss der P_2 -Liganden von maximal 10% bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von ca. 3 h durchgeführt. Auf diese Weise erhielt man die Zielverbindungen $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ mit $\text{PR}_2 = \text{P}(\text{OMe})_2$ (**Rh-3**), $\text{P}(\text{OPh})_2$ (**Rh-4**), $\text{P}[\text{OCH}(\text{Me})\text{Et}\text{-}(S)]_2$ (**Rh-5**), $\text{P}[2\text{-OC}_{10}\text{H}_6\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}\text{-}2'\text{-}(R)]$ (**Rh-6**) und $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O-cyclo})_2$ (**Rh-7**) als zähflüssige Öle oder schaumartige Rückstände, die nach Auskunft ihrer ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren noch etwa 5–10% $[\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}_2]\text{O}_3\text{SCF}_3$ und $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ enthielten. Durch Digerieren der Rohprodukte mit Pentan wurden die Verbindungen als orange Pulver isoliert, die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch von $[\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1S,2S)\}_2]\text{O}_3\text{SCF}_3$ frei waren, nach Massgabe ihrer ^1H -NMR-Spektren allerdings immer noch Reste der unumgesetzt gebliebenen Ausgangsverbindung enthielten. Die außerordentlich hohe Labilität der Produkte **Rh-3–7**, besonders im gelösten Zustand aber auch als Suspensionen in nichtlösenden organischen Phasen, erlaubte keine weitere Reinigung, zumal ihre Löslichkeiten der des Bis(dien)-Komplexes $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ vergleichbar waren.

Tabelle 1

Enantioselektive Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin mit isolierten Bis(phosphonigsäurediester)- und Bis(phosphonigsäurediamid)rhodium-Komplexen in Methanol bei Raumtemperatur unter 1.1 bar H_2 (Rhodium/Substrat-Verhältnis 1:76)

Komplex	Hydriergrad (%)	ee (%)	Reaktionszeit (h)	Konfiguration
Rh-3	93.0	60.9	3	(<i>R</i>)-(–)
Rh-4	96.6	47.8	4	(<i>R</i>)-(–)
Rh-5	93.6	23.2	5	(<i>R</i>)-(–)
Rh-6	92.7	43.5	4	(<i>R</i>)-(–)
Rh-7	100	50.7	4.5	(<i>R</i>)-(–)

2.2. Katalytische Hydrierungen

Um die neuen optisch reinen Bis(phosphonigsäurediester) und Bis(phosphonigsäurediamide) **3–7** auf ihre Eignung als Steuerliganden bei Rh(I)-katalysierten enantioselektiven Hydrierungen zu überprüfen, wurden sowohl die isolierten Komplexe **Rh-3–7** als auch die aus $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ und den betreffenden P_2 -Liganden in situ dargestellten Katalysator-Komplexe unter einer Atmosphäre aus Stickstoff oder Argon in Methanol gelöst und dann einer unter 1.1 bar Wasserstoff bei Raumtemperatur gerührten methanolischen Lösung von α -Acetamidozimtsäure zugesetzt. Das Rhodium/Substrat-Verhältnis betrug sowohl bei den in situ-Systemen als auch bei den zuvor isolierten Komplexen 1:76. Bei den in situ-Katalysatoren wurde mit Rh/Ligand-Verhältnissen von 1:1.1, 1:2.2 und 1:5.5 gearbeitet.

Die in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellten Ergebnisse der Hydrierreaktionen lassen erkennen, dass alle eingesetzten Rhodium-Verbindungen katalytische Aktivität aufweisen und nahezu quantitative Hydriergrade unter Bildung signifikanter Überschüsse des Enantiomers (*R*)-(–)-*N*-Acetyl-D-phenylalanin dann liefern, wenn sie als isolierte Komplexe oder als in situ-Katalysatoren mit einem Rhodium/Ligand-Verhältnis von 1:1.1 verwendet werden. Unter diesen Bedingungen wurden durchweg nur kurze Reaktionszeiten benötigt, wobei der Endpunkt der H_2 -Aufnahme mit der in der Literatur vielfach dokumentierten Abscheidung schwarzer Niederschläge aus den Reaktionslösungen einherging. Bei den deutlich weniger hydrieraktiven oder sogar vollständig unwirksamen in situ-Systemen mit Rhodium/Ligand-Verhältnissen von 1:2.2 und 1:5.5 fand eine solche Bildung von Niederschlägen nicht statt. Sowohl die Stabilität der Lösungen als auch die rasche Desaktivierung der in situ-Systeme bei höheren Überschüssen der Liganden **3–7** können zwanglos auf die Bildung stabiler Bis(chelat)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{P} \cap \text{PR}_2)_2]^+$ [4] zurückgeführt werden, zumal solche bei der Synthese der $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}$

Tabelle 2

Enantioselektive Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin mit in situ-Katalysatoren aus $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]_3\text{O}_3\text{SCF}_3$ und Bis(phosphonigsäurediester) — bzw. Bis(phosphonigsäurediamid) — Liganden in Methanol bei Raumtemperatur unter 1.1 bar H_2 (Rhodium/Substrat-Verhältnis 1:76; Enantiomerenüberschüsse bei Hydriergraden $< 85\%$ nicht bestimmt)

Ligand	Rh/Ligand	Hydriergrad (%)	ee (%)	Reaktionszeit (h)	Konfiguration
3	1:1.1	96.5	66.7	3	(R)-(–)
	1:2.2	21.6		20	
	1:5.5	0		20	
4	1:1.1	100	78.3	4	(R)-(–)
	1:2.2	6.0		19	
	1:5.5	0		20	
5	1:1.1	100	75.4	3.5	(R)-(–)
	1:2.2	24.0		16	
	1:5.5	0		18	
6	1:1.1	100	60.9	3	(R)-(–)
	1:2.2	8.9		20	
	1:5.5	0		20	
7	1:1.1	88.2	30.4	6	(R)-(–)
	1:2.2	25.5		20	
	1:5.5	2.0		20	

(1*S*,2*S*) $\}_2^+$ -Katalysatoren regelmässig als offensichtlich günstige Endprodukte des Ligandenaustauschs beobachtet wurden.

Mit Ausnahme des Bis(phosphonigsäurediamid)-Komplexes **Rh-7** bzw. der in situ-Kombination aus $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]_3\text{O}_3\text{SCF}_3$ und **7** im Molverhältnis 1:1.1 liessen die 1:1.1 in situ-Katalysatoren gegenüber den isolierten Komplexen generell eine leicht gesteigerte Hydrieraktivität bei deutlich verbesserten *ee*-Werten erkennen. Dies ist möglicherweise auf die Gegenwart der (wie unter 2.1 ausgeführt) nicht vollständig abtrennbaren Reste des achiralen Hydrierkatalysators [5] $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]_3\text{O}_3\text{SCF}_3$ in den verwendeten Substanzproben der isolierten Komplexe zurückzuführen. Denkbar ist allerdings auch, dass der geringe Ligandenüberschuss in den fraglichen in situ-Systemen die eigentlichen Katalysator-Komplexe gegenüber Spuren eingeschleppten Sauerstoffs stabilisiert [6], ohne dabei eine vermehrte Bildung katalytisch inaktiver kationischer Bis(chelat)-Derivate zu induzieren.

3. Bewertung

Die mit den hier verwendeten Bis(phosphonigsäurediester)- und Bis(phosphonigsäurediamid)-Liganden bei der Rh(I)-katalysierten Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure beobachteten optischen Ausbeuten liegen im unteren bis mittleren Bereich der mit einer Vielzahl ganz unterschiedlicher Steuerliganden erreichten optischen Induktionen [7]. Vergleicht man sie allerdings mit den nahe bei 100% liegenden Enantiomerenüberschüssen, die bei Einsatz strukturell verwandter optisch aktiver Bis(phosphane) erzielt wurden [8–10], so fallen

die in dieser Arbeit benutzten P_2 -Liganden deutlich ab. Dies ist nicht gänzlich unerwartet, da das in der Reihe $\text{PR}_3 < \text{PR}_2\text{OR} < \text{PR}(\text{OR})_2 < \text{P}(\text{OR})_3$ zunehmende π -Akzeptorvermögen die Anbindung des α -Acetamidozimtsäure-Moleküls an den $[\text{R}_{2-n}(\text{RO})_n\text{P} \cap \text{P}(\text{OR})_n \text{R}_{2-n}]\text{Rh}^+$ -Rumpf zunehmend schwächt. In diesem Zusammenhang ist auch ein Vergleich mit den Enantioselektivitäten von lediglich 2–10% *ee* angebracht, die bei katalytischen Homogenhydrierungen in Gegenwart optisch aktiver Bis(phosphit)rhodium(I)-Kationen des Typs $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{RO})_2\text{PO} \cap \text{OP}(\text{OR})_2\}]^+$ erreicht wurden [11].

Die in der vorliegenden Arbeit erzielte maximale optische Induktion wurde mit 78.3% *ee* bei Anwesenheit von Phenoxy-Resten als P-terminalen Substituenten beobachtet. Das Abfallen der optischen Ausbeuten von 75.5% *ee* auf nur 60.9% *ee* beim Übergang vom **[Rh-5]**⁺-Kation als Hydrierkatalysator ($\text{P}(\text{OR})_2 = \text{P}[\text{OCH}(\text{Me})\text{Et}-(S)]_2$) auf den sterisch deutlich rigideren Katalysator-Komplex **[Rh-6]**⁺ ($\text{P}(\text{OR})_2 = \text{P}[2\text{-OC}_{10}\text{H}_6\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}-2'-(R)]$) ist unerwartet. Ob hier kontraproduktive 'mismatched'-Effekte [12,13] zwischen Gerüstchiralität und Substituentenchiralität im Spiel sind, werden Untersuchungen an Komplexen mit entsprechenden diastereomeren Liganden zeigen müssen. Solche sind ausgehend von dem aus *rac*- $\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCl}_2)_2$ [9] und (2*S*,3*S*)-(–)Weinsäurediisopropylester diastereomerenrein zugänglichen Bis(dioxaphospholan) (1*R*,2*R*)- $\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{OCH}(\text{CO}_2\text{Pr}^)-(S)-]_2\}_2$ [14] über (1*R*,2*R*)- $\text{C}_5\text{H}_8(\text{PH}_2)_2$ und (1*R*,2*R*)- $\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCl}_2)_2$ auf dem für die entsprechenden 1*S*,2*S*-konfigurierten Enantiomere gezeigten Wege zugänglich [1,2,15].

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Arbeiten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit.—NMR-Spektren (jeweils in Aceton- d_6): Bruker DPX 300 (300.1 MHz für ^1H , 121.5 MHz für ^{31}P); ^1H -Verschiebungen relativ zu einem internen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -Standard; Referenzierung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren gegen H_3PO_4 ext.; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen.—Optische Drehwerte: Schmidt & Haensch POLARTRONIC E.

4.2. Synthese der Komplexe

4.2.1. $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1\text{S},2\text{S})\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$

$[\text{PR}_2 = \text{P}(\text{OMe})_2$ (**Rh-3**), $\text{P}(\text{OPh})_2$ (**Rh-4**),

$\text{P}[\text{OCH}(\text{Me})\text{Et-}(S)]_2$ (**Rh-5**), $\text{P}[2\text{-OC}_{10}$ -

$\text{H}_6\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O-}2'\text{-}(R)]$ (**Rh-6**), $\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O-cyclo})_2$ (**Rh-7**)

Zu 0.2–0.4 mmol $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (**A**) [5,16,17], gelöst in 15 ml Aceton, tropfte man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.1 Äquivalenten des benötigten Bis(phosphonigsäurediester)- oder Bis(phosphonigsäurediamid)-Liganden **3–7** [1] in gleichfalls 15 ml Aceton, wobei sich die anfangs intensiv orange Lösung deutlich aufhellte. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen, ohne daß dabei erwärmt wurde. Die als ölig oder schaumartiger Rückstand verbleibenden Rohprodukte verfestigten sich beim Digerieren mit Pentan (2×5 ml) zu orangen Pulvern, die abfiltriert, mit 2×5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.—**Rh-3**: 108 mg (0.23 mmol) **A**, 64 mg (0.25 mmol) **3**. Ausb.: 100 mg (ca. 71%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 148.6$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 207.2$ Hz).—**Rh-4**: 192 mg (0.41 mmol) **A**, 227 mg (0.45 mmol) **4**. Ausb.: 230 mg (ca. 65%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 149.1$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 213.0$ Hz).—**Rh-5**: 134 mg (0.29 mmol) **A**, 135 mg (0.32 mmol) **5**. Ausb.: 150 mg (ca. 66%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 135.2$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 203.5$ Hz).—**Rh-6**: 102 mg (0.22 mmol) **A**, 122 mg (0.24 mmol) **6**. Ausb.: 130 mg (ca. 68%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 177.3$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 218.3$ Hz).—**Rh-7**: 130 mg (0.28 mmol) **A**, 146 mg (0.31 mmol) **7**. Ausb.: 160 mg (ca. 68%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 107.3$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 181.2$ Hz).

4.2.2. $[\text{Rh}\{[\text{P}(\text{OPh})_2]_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1\text{S},2\text{S})\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten in Analogie zur Synthese von $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\{(\text{P}(\text{OPh})_2\text{C}_5\text{H}_8\text{-}(1\text{S},2\text{S}))\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$ aus 140 mg (0.30 mmol) $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ unter Verdoppelung der relativen Stoffmenge des Liganden **4** auf 2.2 Äquivalente (330 mg, 0.66 mmol). Ausb.: 325 mg (86%) als braunes Pulver. Anal. Gef.: C, 56.26; H, 4.79; S, 2.11. $\text{C}_{59}\text{H}_{56}\text{F}_3\text{O}_{11}\text{P}_4\text{RhS}$ (1256.29) ber.: C, 56.39; H, 4.49; S,

2.55%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 156.9$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 176.7$ Hz).

4.3. Durchführung der Hydrierungen von α -Acetamidozimtsäure

Alle Hydrierungen wurden in einem an eine Hempel'sche Gasbürette angeschlossenen Reaktionskolben bei Raumtemperatur unter einem H_2 -Druck von etwa 1.1 bar durchgeführt. Für die Hydrierreaktionen mit isolierten Katalysator-Komplexen wurden 32 μmol der benutzten Substanzprobe **Rh-3–7** unter Argon in 5 ml Methanol gelöst. Zur Herstellung der in situ-Katalysatoren wurden gleichermassen 32 μmol des Präkatalysators $[(1,5\text{-COD})_2\text{Rh}]\text{O}_3\text{SCF}_3$ in Gegenwart von 1.1, 2.2 oder 5.5 Äquivalenten des jeweiligen P_2 -Liganden in 5 ml Methanol gelöst und 10 min unter Inertgas gerührt. Anschliessend wurden die Lösungen aller untersuchten Katalysatorsysteme zu 500 mg (2.44 mmol) unter H_2 -Atmosphäre vorgelegter α -Acetamidozimtsäure (Aldrich) gegeben und der Verlauf der Reaktion bis zum Stillstand der H_2 -Aufnahme bzw. bis zur Abscheidung eines schwarzen Niederschlags aus der Lösung verfolgt.

Nach erfolgter Hydrierung wurden die Ansätze auf dem von Brunner und Wagenhuber angegebenen Weg [6] aufgearbeitet. Den jeweils erreichten Hydriergrad bestimmte man an Lösungen der erhaltenen Produkte in Trifluoressigsäure über die Höhen und Halbwertsbreiten der deutlich separierten ^1H -NMR-Signale der Acetylgruppen des Produkts und der beiden mesomerstabilisierten Formen des Edukts. Die erzielten optischen Induktionen wurden polarimetrisch an Lösungen in Ethanol ($c = 5\text{–}15$ g pro 100 ml) bei der Natrium-D-Linie gemessen und beziehen sich auf die in der Literatur [18–21] für die reinen Enantiomere von *N*-Acetylphenylalanin angegebene und hier reproduzierte spezifische Drehung $[\alpha]_D = \pm 46.8$ (± 0.5) ($c = 1$, Ethanol).

Anerkennung

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), vom Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main), von der Firma Degussa (Hanau) sowie von der Hoechst AG (Werk Vllissingen/NL) in grosszügiger Weise unterstützt.

Bibliographie

- [1] L. Dahlenburg, A. Kaunert, Eur. J. Inorg. Chem., im Druck.
- [2] C. Eckert, L. Dahlenburg, A. Wolski, Z. Naturforsch. 50b (1995) 1004.
- [3] M. Gouygou, O. Tissot, J.-C. Daran, G.G.A. Balavoine, Organometallics 16 (1997) 1008.

- [4] H.B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- [5] R.R. Schrock, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3089.
- [6] H. Brunner, L. Wagenhuber, *J. Organomet. Chem.* 525 (1996) 259.
- [7] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, VCH, Weinheim, 1993.
- [8] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, *J. Korp. Chem. Ber.* 114 (1981) 1137.
- [9] D.L. Allen, V.C. Gibson, M.L.H. Green, J.F. Skinner, J. Bashkin, P.D. Grebenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 895.
- [10] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3326.
- [11] D.J. Wink, T.J. Kwok, A. Yee, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5006.
- [12] S. Masamune, W. Choy, J.S. Peterson, L.R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1.
- [13] K. Burgess, M.J. Ohlmeyer, K.H. Whitmire, *Organometallics* 11 (1992) 3588.
- [14] L. Dahlenburg, A. Kaunert, *Acta Crystallogr. Sect. C* 54 (1998), im Druck.
- [15] L. Dahlenburg, *Ger. Pat. Appl.* 197 32 805.9 (1997).
- [16] T.G. Schenck, J.M. Downes, C.R.C. Milne, P.B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2334.
- [17] M.J. Burk, J.E. Feaster, W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10125.
- [18] W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2567.
- [19] G. Gelbard, H.B. Kagan, R. Stern, *Tetrahedron* 32 (1976) 233.
- [20] T.B. Dang, J.-C. Poulin, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 105.
- [21] R. Glaser, S. Geresh, J. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) 355.