

Chirale Tripod-Rhodium-Komplexe: Ligandsynthese, Komplexchemie, Katalyse¹

J. Scherer^a, G. Huttner^{a,*}, M. Büchner^a, J. Bakos^b

^a Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

^b Institute of Organic Chemistry, Veszprém University of Chemical Engineering, P.O. Box 28, H-8201 Veszprém, Hungary

Eingegangen den 22. Dezember 1995

Abstract

The reaction of epichlorohydrine ($\text{O}-\overline{\text{CH}_2-\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$) with lithium-diphenylphosphide ($\text{LiP}(\text{Ph})_2$) yields the alcohol ($\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2$) **1** in a stereochemically controlled reaction. To prove the constitution and coordination ability of **1**, the compound has been used to synthesise the homoleptic bisdiphosphine-rhodium complexes *trans/cis*- $\{(\text{1})_2\text{Rh}^1\}\text{B}(\text{Ph})_4$ **2a,b**. The X-ray structure of **2b** shows a significant tetrahedral distortion of the planar coordination geometry theoretically favoured for a tetracoordinate metal d^8 coordination compound. The diphosphino alcohol **1** easily reacts with chiral phosphorochloridites X_2PCI ($\text{X}_2 = 2R,4R-2,4$ -pentanedioxy- (**3a**); (\pm)- and *R*-2,2'-bi-1-naphthoxy- (**3b**)) to yield chiral-racemic as well as enantiomerically pure mixed donor group tripod ligands ($\text{X}_2\text{POCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2$) **5a,b** containing both phosphite and phosphine donor groups. The identity of these compounds has been proven by ¹H-, ³¹P- and ¹³C-NMR spectroscopy, mass-spectra and microanalysis. The coordination capabilities of these novel tripod ligands are demonstrated by the synthesis and characterisation of the chiral rhodium-cyclooctadiene complexes $\{[(\text{5a,b})\text{Rh}^1(\text{COD})]\text{PF}_6\}$ **6a,b**, which show the typical hetero-bicyclooctane tripod metal cage of this type of tripod metal template. The rhodium complexes **6a,b** are catalysts for the hydrogenation of prochiral olefines. Their activity is not too high and the enantioselectivity is low. The trihapto-coordination of the tripod ligands is more of an impediment for this type of catalytic transformation.

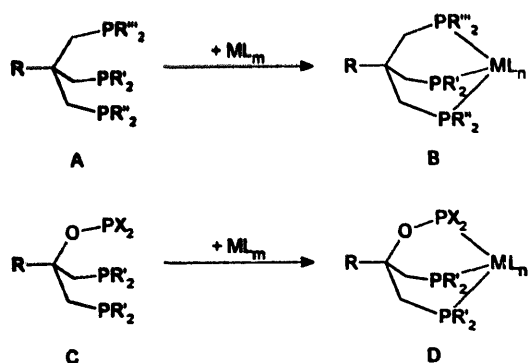
Zusammenfassung

Die Reaktion von Epichlorhydrin ($\text{O}-\overline{\text{CH}_2-\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$) mit Lithium-Diphenylphosphid ($\text{LiP}(\text{Ph})_2$) ergibt in einer stereochemisch kontrollierten Reaktion den Alkohol ($\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2$) **1**. Zum Beweis seiner Konstitution und Koordinationsfähigkeit wurde **1** zur Synthese der homoleptischen Bisdiphosphan-Rhodiumkomplexe *trans/cis*- $\{(\text{1})_2\text{Rh}^1\}\text{B}(\text{Ph})_4$ **2a,b** eingesetzt. Die Röntgenstruktur von **2b** zeigt eine signifikante tetraedrische Verzerrung der von Metall d^8 -Komplexen theoretisch bevorzugten planar quadratischen Koordinationsgeometrie. Der Diphosphanylalkohol **1** reagiert bereitwillig mit chiralen Phosphorochloriditen X_2PCI ($\text{X}_2 = 2R,4R-2,4$ -Pentandioxy- (**3a**); (\pm)- und *R*-2,2'-bi-1-naphthoxy- (**3b**)) zu chiral-racemischen oder auch enantiomerenreinen Tripod-Liganden ($\text{X}_2\text{POCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_2$) **5a,b**, die sowohl Phosphit- als auch Phosphan-Donorgruppen enthalten. Die Identität dieser Verbindungen wurde durch ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektren und Elementaranalysen nachgewiesen. Die Koordinationsfähigkeit dieser neuartigen Tripod-Liganden wird durch die Synthese und Charakterisierung der chiralen Rhodium-Cyclooctadienkomplexe $\{[(\text{5a,b})\text{Rh}^1(\text{COD})]\text{PF}_6\}$ **6a,b** demonstriert, die das für diese Art von Tripod-Metall-Templaten typische Heterobicyclooctan-Gerüst aufweisen. Die Rhodiumkomplexe **6a,b** sind Katalysatoren für die Hydrierung von prochiralen Olefinen. Ihre Aktivität ist nicht besonders hoch und ihre Enantioselectivität ist niedrig. Die Trihapto-Koordination der Tripod-Liganden ist für diese Art von katalytischer Transformation eher ein Hindernis.

Keywords: Cleavage of epichlorohydrine; Chiral tripod ligands; Chiral phosphite ligands; Chiral rhodium complexes; Enantioselective hydrogenations

* Corresponding author.

¹ In memory of Professor Dr. H. Takaya.



R, R', R'', R''' = H, Alkyl, Aryl; M = Übergangsmetall; L = Ligand

X₂ = R-2,4-Pentandioxy-, (±)- und R-1,1'-Bi-2-naphthoxy-

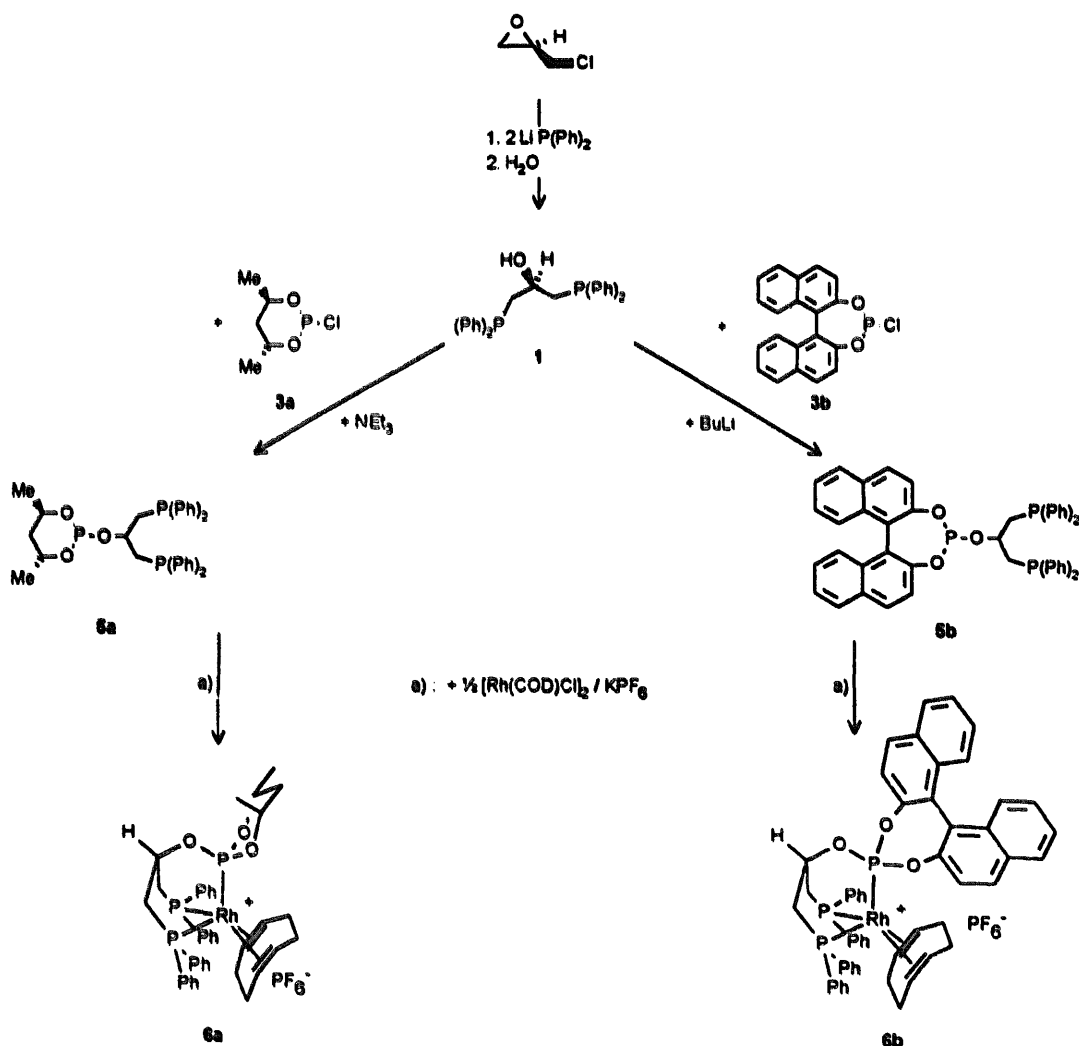
Schema 1.

1. Einleitung

Die Tripod-Liganden der allgemeinen Konstitution RC(CH₂PR'₂)(CH₂PR''₂)(CH₂PR'''₂) (Schema 1, A) komplexieren geeignete Übergangsmetalle in einem fa-

cialen Koordinationsmodus unter Bildung von Tripod-Metall-Käfigen mit Heterobicyclooctan-Gerüst (Schema 1, B). Für die Stammverbindung dieser Verbindungs-klasse, "Triphos" (R = Me; R', R'', R''' = Ph), wurde eine breite Koordinations- [1] und Katalysechemie [2] entwickelt. Die katalytische Aktivität der Triphos-Komplexe läßt die Synthese von chiralen Tripod-Liganden sinnvoll erscheinen, da diese bei enantioselektiver Reaktionsführung aufgrund ihrer starren Koordinations-geometrie eine effektive Chiralitätsübertragung vom Li-ganden auf das Substrat zulassen sollten. Tatsächlich ist es gelungen, chirale, enantiomerenreine Tripod-Li-ganden sowohl mit drei gleichen Phosphor-Donorgruppen (C₃-Symmetrie) [3] als auch mit drei verschiedenen Phosphor-Donorgruppen (C₁-Symmetrie) [4] herzu-stellen. Allerdings können die enantiomerenreinen Li-ganden nur durch aufwendige, vielstufige Synthese-Strategien erhalten werden.

Zudem sind bis jetzt nur chirale Tripod-Liganden benutzt worden, die ausschließlich Phosphan-Donor-gruppen enthalten. Die Variation der elektronischen



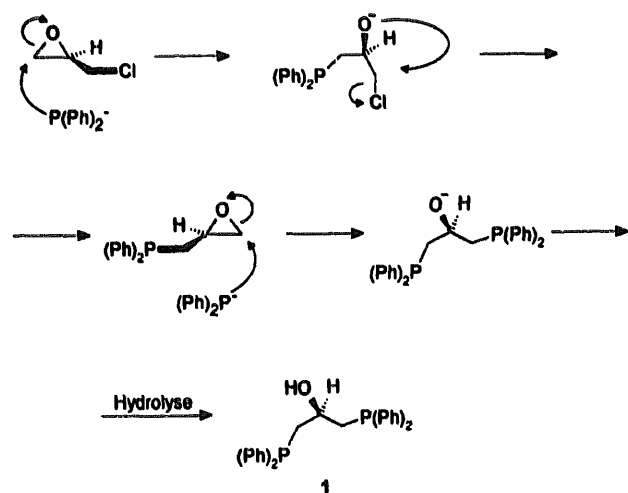
Schema 2.

Eigenschaften der Donorgruppen sollte eine weitere Möglichkeit darstellen, die Komplex- und Katalysechemie dieser Verbindungen zu steuern.

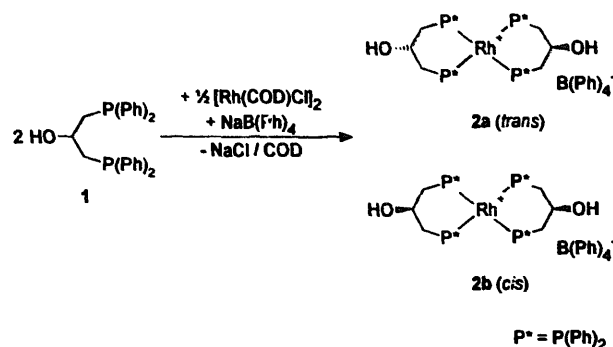
Wir berichten hier von einer Synthese (Schema 2), die es möglich macht, chiral-racemische und enantiomerenreine Tripod-Liganden in zwei Stufen in hoher Ausbeute herzustellen, die neben zwei Phosphan-Donorgruppen eine Phosphit-Donorgruppe besitzen (Schema 1, C) (alternative Methode [5]). Die Liganden unterscheiden sich von den Liganden des Typs A in Schema 1 durch die Ersetzung eines Methylene-“Henkels” durch einen Sauerstoff-“Henkel” (Schema 1, C), und sollten mit Übergangsmetallen zu den Verbindungen des Typs B analoge Komplexe D bilden. Tatsächlich reagieren diese Liganden mit geeigneten Rhodium-Salzen zu stabilen Tripod-Rhodium-Komplexen (Schema 2), die in der Hydrierung funktionalisierter Olefine katalytische Aktivität zeigen.

2. Bildung und Komplexierungseigenschaften des Diphosphans 1

Der Diphosphanyl-Alkohol 1 entsteht bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit zwei Äquivalenten Lithium-Diphenylphosphid in hohen Ausbeuten (Schema 3). Das erste Äquivalent des Phosphids greift hierbei am endständigen Kohlenstoffatom des Epoxidringes unter Bildung des 1-Chlor-3-diphenylphosphanyl-2-propanolats an. Die Alkoholatfunktion des Intermediates reagiert hierauf in einer S_N2 -Reaktion mit der CH_2Cl -Gruppe unter Ringschluß zum Diphenyl-(2,3-epoxy-1-propyl)-phosphan. Dieses setzt sich mit einem zweiten Äquivalent des Phosphid zum 1,3-Bis-diphenylphosphanyl-2-propanolat um, aus dem 1 nach Hydrolyse erhalten wird [5]. Die Konstitution des als zähes Öl vorliegenden 1 ist durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch sein



Schema 3.



Schema 4.

Massenspektrum eindeutig bewiesen (Experimenteller Teil).

Zum röntgenstrukturanalytischen Beweis seiner Konstitution und Komplexierungs-Eigenschaften wurden vier Äquivalente von 1 mit einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ unter Zugabe von $\text{NaB}(\text{Ph})_4$ umgesetzt (Schema 4): Es bilden sich hierbei zwei zueinander isomere, homoleptische Bisdiphosphan-Rhodium-Komplexe 2a,b. Die beiden Diastereomere 2a (*trans*, bei planar quadratischer Koordinationsgeometrie Symmetriegruppe C_{2h}) und 2b (*cis*, C_{2v}) liegen im Gemisch vor, wie sich mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigen läßt (Experimenteller Teil): Das Spektrum zeigt jeweils ein Duplett bei $\delta = 13.0$ ($^1J(\text{Rh},\text{P}) = 132$ Hz, rel. Intensität: 1.0) und $\delta = 10.8$ ($^1J(\text{Rh},\text{P}) = 135$ Hz, rel. Intensität: 2.2). Da sich das Verhältnis der beiden Isomere auch nach Umkristallisieren aus Aceton oder Dichlormethan/THF/Ethanol/Diethylether nicht ändert, läßt sich nicht entscheiden, welches der Signale welcher der beiden Verbindungen 2a oder 2b zuzuordnen ist. Bei der Umkristallisation aus Dichlormethan/THF/Ethanol/Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse [6] geeignet waren. Die Konstitution der Verbindung im vermessenen Kristall entspricht dem in Schema 4 aufgeführten Isomer 2b (Abb. 1).

Keine der Bindungslängen weicht signifikant von den theoretisch zu erwartenden Werten ab (Tabelle 1). Interessant ist hier die Verzerrung der Koordinationsgeometrie am Rhodiumatom. Sie ist nicht, wie für einen vierfach koordinierten Rhodium- d^8 -Komplex erwartet, regulär planar-quadratisch. Die Phosphoratome P1 und P3 sind aus der gedachten Ebene des unverzerrten Koordinationsquadrats um 34.5 bzw. 33.4 pm nach unten und die Atome P2 und P4 um 68.1 bzw. 69.8 pm nach oben verschoben, so daß eine tetraedrische Verzerrung der Koordinationsebene vorliegt (Abb. 2). Aufgrund dieser Verzerrung besitzt die Verbindung im Kristall noch nahezu C_2 -Symmetrie. Die Koordinationsgeometrie der Verbindung 2b im Festkörper liegt somit zwischen der regelmäßigen planar-quadratischen im homologen $[(\text{diphos})_2\text{Rh}]\text{ClO}_4$ [7] ($\text{diphos} = (\text{Ph})_2\text{PCH}_2$ -

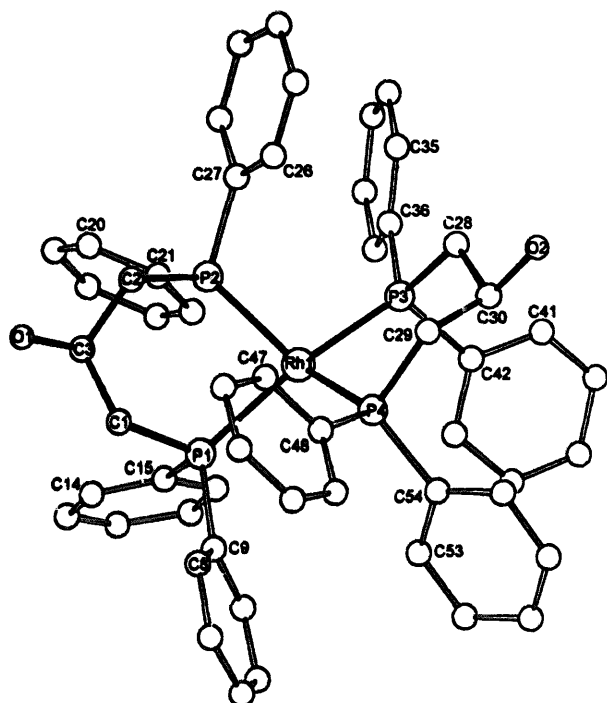


Abb. 1. Struktur des Kations von 2b.

$\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$) und der tetraedrischen in $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Rh}]\text{Cl}$ [8].

3. Synthese der Phosphorchloridite 3a,b

Phosphorchloridite (= Phosphorsäurediestermono-chloride, $(\text{RO})_2\text{PCI}$) können allgemein durch Veresterung der entsprechenden Alkohole mit Phosphor(III)chlorid unter Zugabe von Triethylamin erhalten werden [9]. Verwendet man hierbei chirale Dirole, so entstehen chirale Phosphorchloridite (Schema 5, R^{1-4} = organische Reste). Da hierbei ein Phosphor(III)chlorid-Derivat mit drei verschiedenen Resten am zentralen Phosphoratom entsteht, wird gleichzeitig ein Asymmetriezentrum am Phosphoratom gebildet. Da die Synthese nicht grundsätzlich stereoselektiv verlaufen muß, ist bei Verwendung chiraler Dirole die Bildung von Diastereomeren-Gemischen möglich, bei denen sich die verschiedenen Komponenten durch ihre Konfiguration am Phosphoratom unterscheiden (Schema 5, A, B). Dieses Problem wird bei Benutzung eines C_2 -symmetrischen Diols umgangen: In den so erhaltenen Phosphor(III)chlorid-Derivaten C ist das Phosphoratom kein Chiralitätszentrum, es entsteht somit ein einheitliches Produkt C.

Die Verbindungen 3a,b werden durch Veresterung der entsprechenden C_2 -symmetrischen Alkohole mit Phosphor(III)chlorid unter Zugabe von Triethylamin erhalten (Schema 6). Die bekannte Verbindung 4*R*,6*R*-3a entsteht so aus dem Alkohol 2*R*,4*R*-2,4-Pentandiol [10].

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] der Verbindung 2b

Rh1–P4	229.4(3)	P4–Rh1–P2	145.0(1)
Rh1–P2	229.6(3)	P4–Rh1–P3	88.5(1)
Rh1–P3	231.3(3)	P2–Rh1–P3	96.7(1)
Rh1–P1	232.1(3)	P4–Rh1–P1	97.8(1)
P1–C9	183(1)	P2–Rh1–P1	87.2(1)
P1–C1	182(1)	P3–Rh1–P1	163.1(1)
P1–C15	184(1)	C9–P1–C1	100.6(5)
P2–C21	182(1)	C9–P1–C15	100.7(5)
P2–C27	182(1)	C1–P1–C15	104.5(5)
P2–C2	184(1)	C9–P1–Rh1	122.6(3)
P3–C28	183(1)	C1–P1–Rh1	116.3(4)
P3–C42	184(1)	C15–P1–Rh1	109.8(4)
P3–C36	183(1)	C21–P2–C27	104.1(5)
P4–C48	180(1)	C21–P2–C2	102.3(5)
P4–C54	182(1)	C27–P2–C2	97.8(5)
P4–C29	183(1)	C21–P2–Rh1	124.3(4)
O1–C3	143(1)	C27–P2–Rh1	114.5(4)
O2–C30	144(1)	C2–P2–Rh1	110.0(3)
C1–C3	152(1)	C28–P3–C42	101.6(5)
C2–C3	151(2)	C28–P3–C36	102.0(5)
C28–C30	154(1)	C42–P3–C36	100.4(5)
C29–C30	149(2)	C28–P3–Rh1	116.4(4)
		C42–P3–Rh1	112.3(4)
		C36–P3–Rh1	121.2(3)
Rh1–P1–C1–C3	55.8	C48–P4–C54	103.1(5)
P1–C1–C3–C2	–60.1	C48–P4–C29	95.7(5)
C1–C3–C2–P2	69.9	C54–P4–C29	105.1(5)
C3–C2–P2–Rh1	–70.2	C48–P4–Rh1	112.0(4)
C2–P2–Rh1–P4	–50.5	C54–P4–Rh1	126.6(4)
P2–Rh1–P4–C29	–54.5	C29–P4–Rh1	109.8(4)
Rh1–P4–C29–C30	–68.8	C3–C1–P1	116.5(7)
P4–C29–C30–C28	74.2	C3–C2–P2	117.0(7)
C29–C30–C28–P3	–64.6	O1–C3–C2	108.2(8)
C30–C28–P3–Rh1	57.9	O1–C3–C1	104.9(8)
C28–P3–Rh1–P1	–156.9	C2–C3–C1	114.0(8)
P3–Rh1–P1–C1	–150.1	C30–C28–P3	114.0(7)
P1–C1–C3–O1	–178.4	C30–C29–P4	118.4(8)
P4–C29–C30–O2	–167.3	O2–C30–C29	110.2(9)
		O2–C30–C28	106.5(9)
		C29–C30–C28	112.2(9)

Die Verbindung 3b wurde schon vereinzelt erwähnt [11–13], jedoch liegt nur eine ausgearbeitete Synthesvorschrift vor [13], die allerdings oft Produktgemische

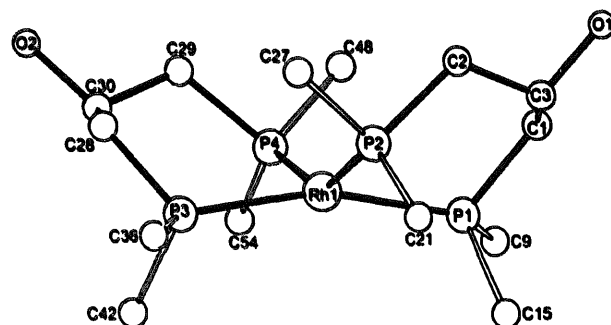
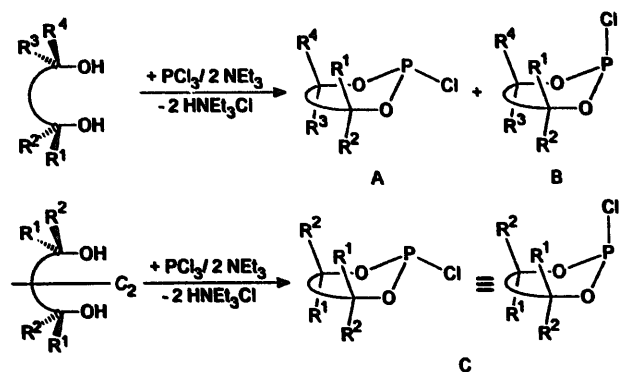
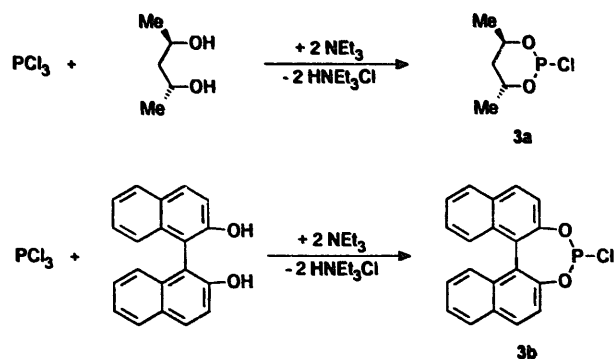


Abb. 2. Struktur des Kations von 2b (Phenylsubstituenten nicht dargestellt, Auslenkung der Phosphoratome aus der gedachten Ebene des unverzerrten Koordinationsquadrates, Blick parallel zur optima-len Ebene von Rh1, P1, P2, P3, P4).



Schema 5.



Schema 6.

liefert. Da die Verbindung **3b** aufgrund ihrer Hydrolyse-Neigung nicht mit den üblichen Methoden gereinigt werden kann, mußte eine Synthese entwickelt werden, die **3b** in so reiner Form ergibt, daß das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet werden kann.

Bestimmend für die Art des entstehenden Produktgemisches ist das Verhältnis von 1,1'-Bi-2-naphthol zu Phosphor(III)chlorid. Bei Verhältnissen, in denen das Phosphor(III)chlorid überwiegt, entsteht ausschließlich **3b** (Schema 6). Liegt dagegen das Diol im Überschuß vor (z.B. durch teilweise Hydrolyse des Phosphor(III)chlorids durch Feuchtigkeitsreste), entstehen als Neben-

oder sogar Hauptprodukte die aromatischen Diphosphite **4a–c** (Abb. 3).

Bei der Verwendung des racemischen 1,1'-Bi-2-naphthols erhält man auf diese Weise ein Gemisch der zueinander diastereomeren Diphosphite (\pm)-**4a–c**, während mit dem enantiomerenreinen *R*-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol nur das bekannte Diphosphit *RRR*-**4a** (Abb. 3, Ref. [11a]) entsteht. Die Identifizierung der verschiedenen Diastereomere ist durch ihre ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig möglich (Abb. 3). In den beiden C_2 -symmetrischen Diphosphiten *RRR/SSS*-**4a** und *RSR/SRS*-**4b** sind die Phosphoratome äquivalent und ergeben jeweils nur ein Singulettsignal bei $\delta = 142.8$ (**4a**) bzw.

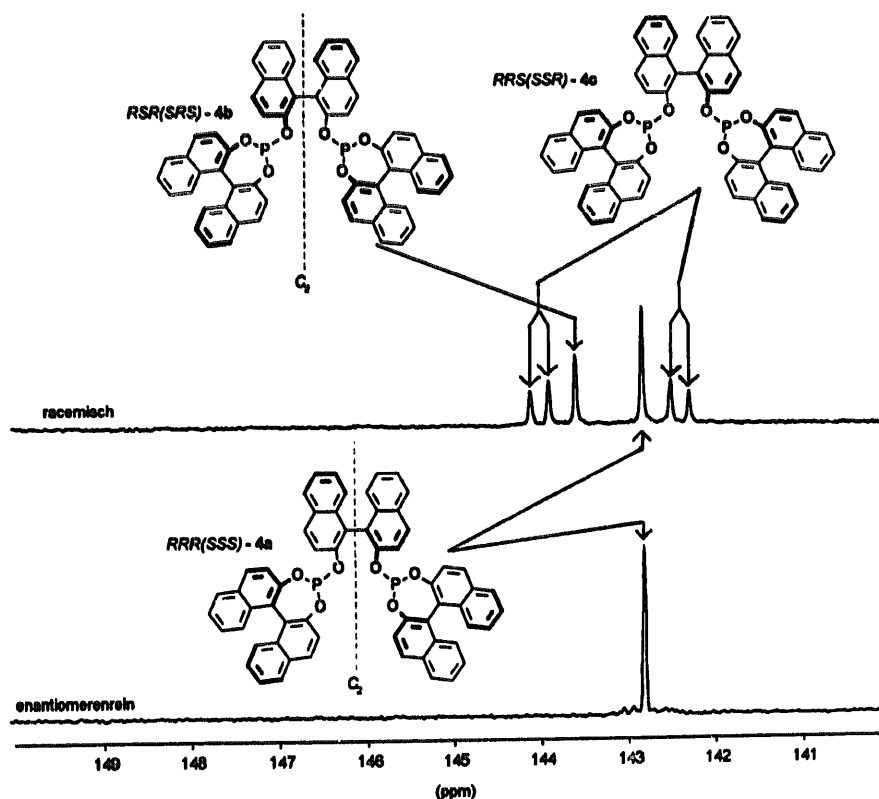
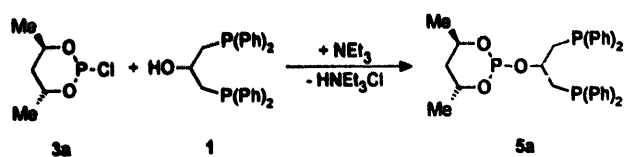


Abb. 3. ^{31}P -NMR-Spektren der Diphosphite **4a–c** bei Verwendung von racemischem (oben) und enantiomerenreinem 1,1'-Bi-2-naphthol (unten).



Schema 7.

$\delta = 143.6$ (4b). Im asymmetrischen *RRS/SSR*-4c sind dagegen die beiden Phosphoratome nicht äquivalent und erzeugen zwei Signale bei $\delta = 144.0$ und 142.4 , die jeweils durch die sehr große ${}^7J(\text{P,P})$ -Kopplung von 17 Hz zu Dupletts aufgespalten sind [14]. Gemäß den Intensitäten der ${}^{31}\text{P}$ -Signale entstehen die Verbindungen 4a, 4b, 4c bei Verwendung von (\pm)-1,1'-Bi-2-naphthol im Verhältnis von 1.2 : 0.8 : 2.0. Hier liegt offensichtlich eine diastereoselektive Reaktion vor, da bei statistisch gleicher Bildungswahrscheinlichkeit die drei Isomere im Verhältnis 1 : 1 : 2 entstehen müßten.

Bei Einsatz eines ausreichenden Überschusses an Phosphor(III)chlorid kann die Bildung der ungewollten Seitenprodukte 4a–c zugunsten der Entstehung von 3b zurückgedrängt werden. Man legt hierzu 1.3 Äquivalente Phosphor(III)chlorid zusammen mit Triethylamin vor und tropft ein Äquivalent des gut vorgetrockneten 1,1'-Bi-2-naphthols langsam zu (Schema 6, Experimenteller Teil).

4. Synthese der chiralen Tripod-Liganden 5a,b

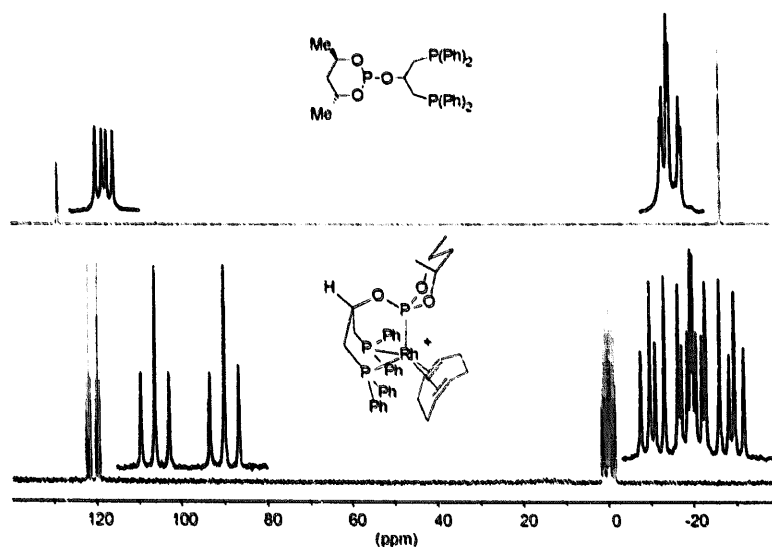
Setzt man das Diphosphan 1 mit dem Phosphorochloridit 4*R,6R*-3a unter Zugabe von Triethylamin als Base um, so erhält man nach Abfiltrieren des entstandenen $\text{HN}(\text{Et})_3\text{Cl}$ und anschließender Reinigung durch Säulenchromatographie den Tripod-Liganden 4*R,6R*-

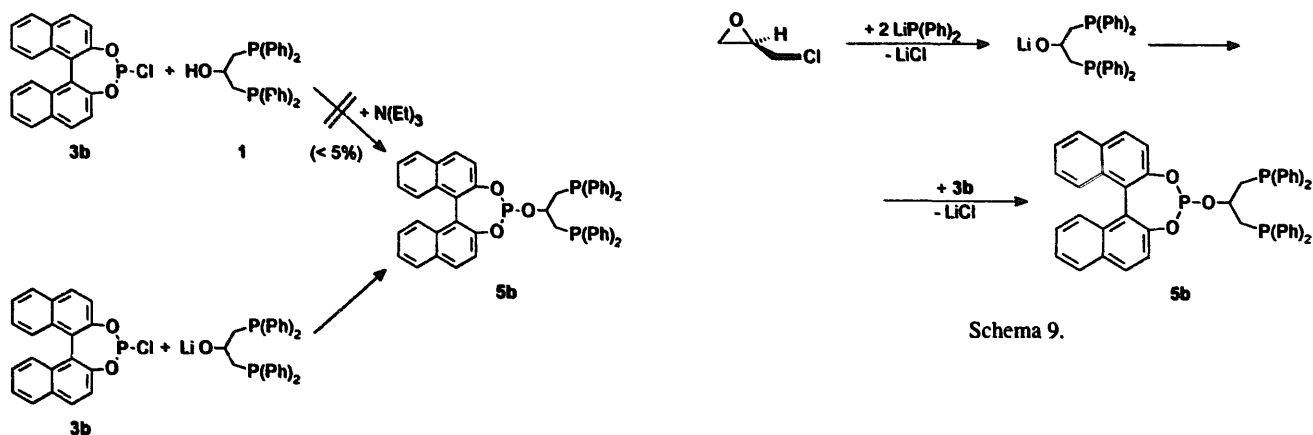
(+)-5a analysenrein in Form eines farblosen, hydrolyseempfindlichen Öls (vgl. Schema 7), dessen Konstitution durch die ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ -, ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und durch das Massenspektrum eindeutig bewiesen ist.

Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 4*R,6R*-(+)-5a zeigt drei Signalgruppen für die drei unterschiedlichen Phosphoratome des Moleküls (Abb. 4). Das Signal der Phosphit-Donorgruppe bei $\delta = 128.7$ ist durch die zwei verschiedenen großen ${}^4J(\text{P,P})$ -Kopplungen (6 u. 10 Hz) zu den beiden diastereotopen Diphenylphosphanyl-Phosphoratomen zu einem Duplett von Duplett aufgespalten. Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphanyl-Phosphoratome sind, obwohl mit $\delta = -25.7$ u. -25.8 sehr ähnlich, noch gut zu unterscheiden (Abb. 4). Die beiden Phosphanyl-Phosphoratome koppeln miteinander mit einer kleinen Kopplung von ${}^4J(\text{P,P}) = 2$ Hz. Zusammen mit den Kopplungen zum Phosphit-Phosphoratom ergeben sich somit für die beiden Phosphanylphosphor-Signale zwei Dupletts von Dupletts, die sich teilweise überlagern. Die Diastereotopie der beiden Diphenylphosphanyl-Reste wird auch im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deutlich. Hier erhält man für die vier Paare diastereotoper C_o -Atome der Phenylreste vier Dupletts mit einer Kopplung von jeweils ${}^2J(\text{P,C}) = 20$ Hz. Das komplexe ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum läßt sich mit Hilfe des Spektrums der Ausgangsverbindung 4*R,6R*-3a aufklären [10].

Die Synthese der zu 4*R,6R*-(+)-5a analogen Verbindung (\pm)-5b aus 1 und (\pm)-3b unter Zugabe von Triethylamin als Base gelingt nur in geringen Ausbeuten ($> 5\%$, Schema 8). Dies muß seine Ursache in der sterischen Überladung des 1,1'-Bi-2-naphthylphosphorochloridits 3b haben, da das zu 3b elektronisch sehr ähnliche 1,1'-Bi-2-phenylphosphorochloridit mit 1 unter den genannten Bedingungen glatt reagiert [5].

Benutzt man als Base nicht Triethylamin, sondern deprotoniert 1 mit Butyllithium zum Alkoholat und setzt

Abb. 4. ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 5a (oben) und des Kations von 6a (unten).



dieses mit (\pm)-**3b** um, so kann nach Abtrennen des entstandenen Lithiumchlorids und chromatographischer Reinigung die Verbindung (\pm)-**5b** in hohen Ausbeuten erhalten werden (Schema 8).

Da bei der oben (Schema 3) beschriebenen Synthese von **1** intermediär dessen Alkoholat entsteht, kann die Herstellung von (\pm)-**5b** leicht zu einer Eintopf-Synthese ausgebaut werden (Schema 9). Man versetzt hierzu eine THF-Lösung von Epichlorhydrin bei 0°C mit zwei Äquivalenten $\text{LiP}(\text{Ph})_2$, läßt auf 20°C aufwärmen und tropft die so entstandene Lösung nach 30 minütigem Rühren zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von (\pm)-**3b** zu.

Der Tripod-Ligand (\pm)-**5b** besitzt ein zu dem von $4R,6R$ -(+)-**5a** ähnliches ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 5): Das Signal des Phosphit-Phosphoratoms erscheint bei $\delta = 144.0$ und ist durch die beiden $^4J(\text{P,P})$ -Kopplungen von 10 Hz und 16 Hz zu einem Duplett von Duplett

aufgespalten. Die Signale der beiden Diphenylphosphanyl-Phosphoratom sind mit $\delta = -25.2$ und -25.9 in ihren Verschiebungen deutlich stärker differenziert als die Signale der entsprechenden Phosphoratom von $4R,6R$ -(+)-**5a**. Da hier die $^4J(\text{P,P})$ -Kopplungen zwischen beiden Atomen mit 1.5 Hz kleiner ist als in $4R,6R$ -(+)-**5a**, kann die Duplett von Duplett Struktur in Abb. 5 nicht mehr erkannt werden.

Die Anwesenheit von drei Phosphoratomem in einem Molekül der Verbindung **5b** läßt sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gut erkennen, hier ist das Signal des Methin-Kohlenstoffatoms durch die Kopplung zum Phosphit-Phosphoratom ($^2J(\text{P,C}) = 13$ Hz) und zu den beiden Phosphan-Phosphoratomem ($^2J(\text{P,C}) = 18$ Hz) zu einem Duplett von Triplet aufgespalten (Experimenteller Teil).

Wegen der Diastereotopie der beiden Methylen-“Henkel” sind alle vier Methylen-Protonen diastereotop. Sie erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum vier sich teilweise überlagernde Signalmultiplikts bei $\delta = 2.75$, 2.70, 2.62 und 2.52, die jeweils durch eine große

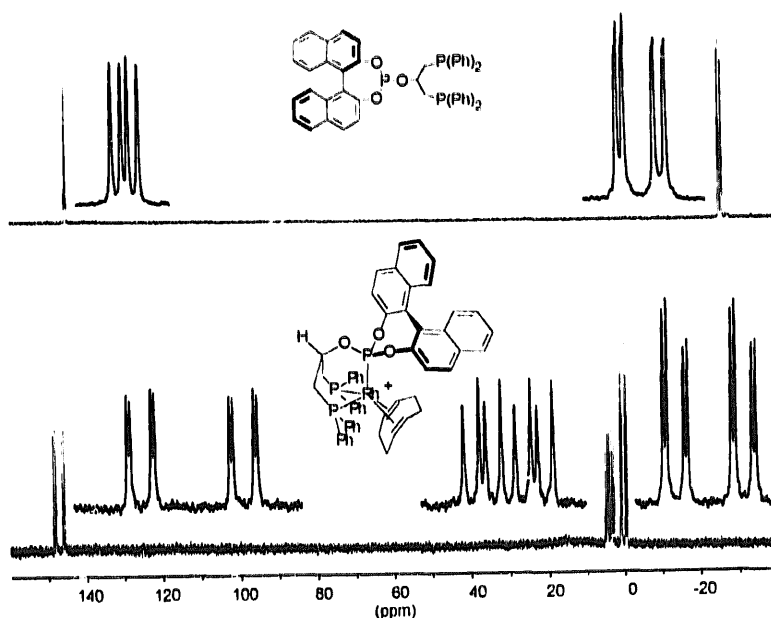


Abb. 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von R -(-)-**5b** (oben) und des Kations von R -(-)-**6b** (unten).

$^2J(\text{H,H})$ - und eine kleinere $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung zu Dupletts von Dupletts aufgespalten sind (Experimenteller Teil).

Verwendet man zur Synthese von **5b** statt des racemischen (\pm)-**3b** das enantiomerenreine *R*-**3b**, so erhält man das optisch aktive *R*-(-)-**5b**, das die gleichen NMR- und massenspektroskopischen Eigenschaften wie das Racemat (\pm)-**5b** besitzt. Der optische Drehwert ist mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -165.1$ deutlich größer als der von *4R,6R*-(+)-**5a** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +60.03$ (Experimenteller Teil).

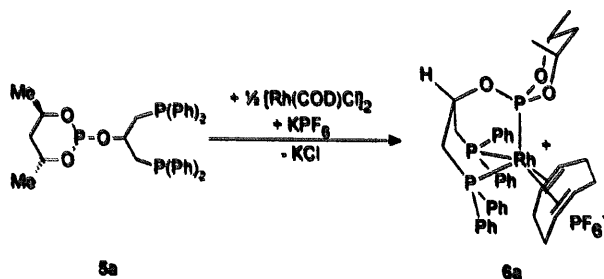
Die Verbindungen **5a,b** besitzen drei potentielle Donorgruppen zur Koordination mit Übergangsmetallen. Während zwei der Donorgruppen identische Phosphan-Funktionen sind, ist die dritte eine Phosphit-Donorfunktion, die aufgrund tiefliegender $\sigma^*(\text{P-O})$ -Orbitale ein besserer π -Akzeptor ist als die Phosphan-funktion [15]. Es liegt nahe, **5a,b** zu einer systematischen Untersuchung des elektronischen Einflusses der Liganden auf Koordinations- und Katalysechemie von Übergangsmetall-Komplexen heranzuziehen. Da **5a,b** chirale Tripod-Liganden sind, sollten sie sich besonders zur Untersuchung Korrelation zwischen Donoreigenschaften und Enantioselektivität in der enantioselektiven Katalyse eignen. Für zweizählige Liganden konnte dieser Effekt bereits nachgewiesen werden [16].

5. Synthese der Tripod-Rhodium-Komplexe **6a,b**

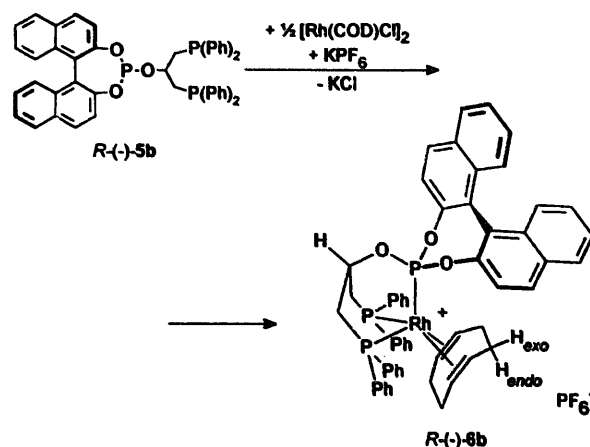
Setzt man den Tripod-Liganden *4R,6R*-(+)-**5a** mit einem halben Äquivalent $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ unter Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat um, so erhält man nach Abtrennen des entstandenen Kaliumchlorids den Tripod-Rhodium-Komplex $[(\mathbf{5a})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$ *4R,6R*-(+)-**6a** in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Pulvers (Schema 10). Analog erhält man mit den Liganden (\pm)-**5b** oder *R*-(-)-**5b** die Komplexe $[(\pm)\text{-}\mathbf{5b})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$, (\pm)-**6b**, bzw. $[(R\text{-}\mathbf{5b})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$, *R*-(-)-**6b** (Schema 11).

Die trihaptische Koordination der chiralen Liganden über die drei nichtäquivalenten Phosphoratome manifestiert sich in den ^{31}P -NMR-Spektren (Abb. 4, 5).

Das Signale der beiden Phosphan-Donorgruppen in



Schema 10.



Schema 11.

4R,6R-(+)-**6a** erscheinen aufgrund einer für Phosphane typischen, positiven Koordinationsverschiebung [17] von $\Delta\delta = +26.5$ und $+26.3$ bei den chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.8$ und 0.5 (Abb. 4). Auch hier ist, wie im freien Liganden *4R,6R*-(+)-**5a**, der Unterschied der chemischen Verschiebungen beider Phosphan-Phosphoratome zwar nicht groß, aber noch deutlich zu erkennen. Die skalaren, homonuklearen $J(\text{P,P})$ -Kopplungen zum Phosphit-Phosphoratom sind für beide Phosphan-Phosphoratome gleich groß und betragen mit 36 Hz ein Mehrfaches der entsprechenden Kopplungen im freien Liganden **5a**, was beweist, daß im Komplex **6a** der $^2J(\text{P,P})$ -Anteil der Kopplung über das Metall gegenüber dem $^4J(\text{P,P})$ -Anteil über das Ligand-Rückgrat dominiert. Das gleiche gilt für die $J(\text{P,P})$ -Kopplung der beiden Phosphan-Phosphoratome untereinander mit 23 Hz. Die Signale sind zusätzlich durch eine Rhodium-Phosphor-Kopplung von $^1J(\text{Rh,P}) = 94$ Hz zu einem Duplett von Duplett von Duplett weiter aufgespalten. Das Signal des Phosphoratoms der Phosphit-Donorgruppen ist entsprechend durch die $^2J(\text{P,P})$ -Kopplung zu einem Triplet aufgespalten. Aufgrund einer Rhodium-Kopplung von $^1J(\text{Rh,P}) = 175$ Hz entsteht insgesamt für dieses Signal ein Duplett von Triplet. Auffällig ist seine Lage bei $\delta = 120.8$, die eine negative Koordinationsverschiebung von $\Delta\delta = -7.9$ andeutet (Abb. 5, Experimenteller Teil). Solche negativen Koordinationsverschiebungen treten normalerweise nur bei sehr starken π -Akzeptor-Liganden, wie den Phosphor(III)halogeniden, auf [17].

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **6b** ist die Differenzierung der chemischen Verschiebungen der beiden Phosphan-Phosphoratome noch stärker (Abb. 5): So ergeben sich für deren Signale wiederum zwei Dupletts von Dupletts von Dupletts, die aber mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.9$ und 0.2 deutlich voneinander getrennt erscheinen, so daß keine Überlagerung der Signalmultipletts mehr auftritt.

Besonders fällt hier auf, mit welcher deutlich unterschiedlichen $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungen die beiden Atome mit dem Phosphit-Phosphoratom koppeln. Während eine der Kopplungen mit 43 Hz die erwartete Größe besitzt, ist die zweite mit 5 Hz kleiner als beide entsprechenden Kopplungen im freien Liganden **5b**. Eine daraus ableitbare Vermutung, eine der beiden Phosphanyl-Donorgruppen koordiniere nicht an das Rhodium-Kation wird außer durch die Signallage bei $\delta = 0.2$ auch noch durch die große $^2J(\text{P,P})$ -Kopplung zum zweiten Phosphan-Phosphoratom und die für beide Phosphan-Phosphoratome gleichgroße Rhodium-Kopplung von $^1J(\text{Rh,P}) = 101$ Hz widerlegt.

Durch die verschiedenen Kopplungsgrößen der beiden Phosphan-Phosphoratome mit dem Phosphit-Phosphoratom ergibt sich für dessen Signal bei $\delta = 147.2$ ($\Delta\delta = 3.2$) mit $^1J(\text{Rh,P}) = 181$ Hz insgesamt ebenfalls ein Duplett von Duplett von Duplett.

Im Ganzen ist somit die erwartete, trihaptische Koordination der Liganden **5a,b** im ^{31}P -NMR-Spektrum durch die drei unabhängigen Parameter $^2J(\text{P,P})$, $^1J(\text{Rh,P})$ und $\delta(\text{P})$ nachgewiesen (Experimenteller Teil).

Mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums kann der Nachweis der tetrahaptischen Koordination des Cyclooctadien-Liganden erbracht werden (Experimenteller Teil). Untersuchungen an den zu den Verbindungen **6a,b** isostrukturellen Verbindungen [(Triphos) $\text{M}(\text{COD})$] $\text{B}(\text{Ph})_4$ ($\text{M} = \text{Rh}$ [18], Ir [19]) zeigen, daß in Verbindungen dieses Typs die Koordinationsgeometrie des Kations verzerrt trigonal bipyramidal ist. Eine der beiden Olefin-Funktionen nimmt hierbei eine axiale, die zweite eine äquatoriale Position ein. Die Energiebarriere für eine Pseudorotation des COD-Liganden nach dem "Turnstile"-Mechanismus ist so gering, daß bereits bei -80°C ein im Vergleich zur NMR-Zeitskala schneller Austausch der Olefin-Gruppen stattfindet. Für **6a,b** ist deshalb bei Raumtemperatur eine schnelle Rotation des COD-Liganden anzunehmen. Die vier diastereotopen Protonen an den koordinierten Olefingruppen erzeugen ein breites Singulett bei $\delta = 3.83$ (**6a**) bzw. 3.90 (**6b**), entsprechend einer Koordinations-Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = -1.73$ bzw. -1.66 . Die acht Methylen-Protonen des Cyclooctadien-Liganden zerfallen in zwei Gruppen von jeweils vier *endo*- bzw. *exo*-ständigen Protonen (Schema 11). Sie erzeugen im Spektrum zwei breite Multipletts, die im Fall der Verbindung **6a** mit $\delta = 2.61$ und 2.32 deutlich getrennt voneinander sind, im Spektrum von **6b** überlagern sie sich mit $\delta = 2.37$ und 2.11 dagegen teilweise. Mit Hilfe des Spektrums von **6b** ist die eindeutige Zuordnung der Methylenprotonen-Signale zu einer der beiden Gruppen (*endo/exo*) möglich. Während für **6a** beide Signale die gleiche Intensität (4:4) besitzen, beobachtet man für **6b** ein Intensitätsverhältnis von 6:2. Diese Beobachtung läßt sich dann deuten, wenn zwei der *exo*-ständigen Methylenprotonen in den entschirmenden Bereich des

Anisotropie-Kegels eines der beiden Naphthylreste geraten (dieser Effekt wurde in Tripod-Komplexen schon mehrfach nachgewiesen [20]). Dieser Effekt bleibt auch bei der schnellen Rotation des COD-Liganden wirksam. Es ist plausibel anzunehmen, daß ein solcher Effekt nur für ein *exo*-ständiges Proton auftreten kann. Damit ist auch in Verbindung **6a** die Signalgruppe bei hohem Feld ($\delta = 2.61$) den *exo*-ständigen Protonen zuzuordnen. Dieser Anisotropie-Effekt ist so stark, daß er auch noch in den ^{13}C -NMR-Spektren nachzuweisen ist. Während die Olefin-Kohlenstoffatome und die Methylen-Kohlenstoffatome des COD-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6a** jeweils nur ein Singulett bei $\delta = 86.1$ bzw. 32.9 erzeugen, treten im Spektrum von **6b** jeweils zwei Singulets für die Olefin-Kohlenstoffatome ($\delta = 86.2$ und 85.5) und die Methylen-Kohlenstoffatome ($\delta = 34.3$ und 31.6) auf.

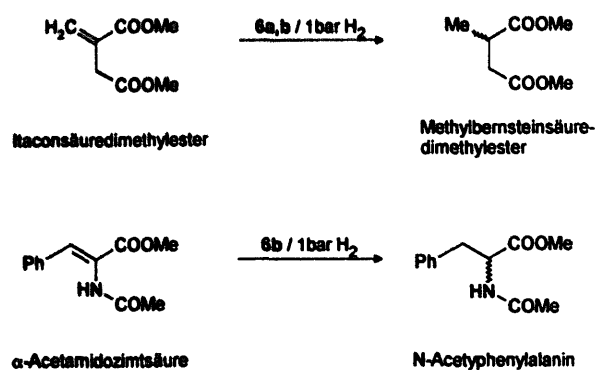
Das Methin-Proton im Brückenkopf der Tripod-Liganden zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.66$ (**6a**) bzw. 5.77 (**6b**) ein breites Multiplett, das annähernd Quartettstruktur besitzt (Experimenteller Teil). Es entsteht durch die sehr große $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung von 23.9 Hz mit den drei Phosphoratomen, wie es von den Rhodium-Komplexen achiraler Tripod-Liganden mit Phosphit- [18] oder Phosphinit-Donorgruppe [5] und von Eisenkomplexen des zu **5a,b** isoelektronischen und isostrukturellen Tripod-Liganden $\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_3$ [21] bekannt ist. Für die Größe der Kopplung ist es offenbar gleichgültig, ob im Gerüst ein Methylen- oder Sauerstoff-"Henkel" vorhanden ist.

Die hohe Stabilität des Tripod-Rhodium-Fragmentes wird in den Massenspektren der Komplexe **6a,b** deutlich. Hier haben die Peaks bei den Massen der Kationen $[(\mathbf{6a})\text{Rh}(\text{COD})]^+$ und $[(\mathbf{6a})\text{Rh}]^+$, bzw. $[(\mathbf{6b})\text{Rh}(\text{COD})]^+$ bzw. $[(\mathbf{6b})\text{Rh}]^+$ die weitaus größten Intensitäten (Experimenteller Teil).

Im Gegensatz zu den hydrolyseempfindlichen Liganden **5a,b** sind die Rhodiumkomplexe **6a,b** so unempfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation, daß sie ohne Zersetzung, längere Zeit an der Luft und auch in protischen Lösungsmitteln gehandhabt werden können. Die gute Zugänglichkeit und aufgrund der hohen Stabilität einfache Handhabungsmöglichkeit der Komplexe **6a,b** macht sie zu idealen Anwärtern für Präkatalysatoren für die homogene, metallorganische Katalyse.

6. Katalytische Hydrierung

Tripod-Rhodium-Komplexe wurden schon vereinzelt als Katalysatoren für katalytische Hydrierungen von Alkenen eingesetzt [2a–d,3b]. Der Tripod-Komplex $[(\text{Triphos})\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (Triphos = $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Ph})_2$) $_3$) erwies sich hierbei bei der Hydrierung des einfachen Olefins 1-Hexen als sehr reaktiver Katalysator [2a,c].



Schema 12.

Bei der Benutzung der enantiomerenreinen Tripod Komplexe $4R,6R$ -(+)-**6a** und R -(-)-**6b** liegt es nahe, zusätzlich neben der Reaktivität auch die Enantioselektivität bei der Hydrierung prochiraler Substrate zu untersuchen (Schema 12). In der katalytischen Hydrierung des Standardsubstrats [22] Itaconsäuredimethylester zu Methylbernsteinsäuredimethylester erreicht man bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar bei Reaktionsdauern von 5 Tagen vollständige Umsetzung. Bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf 30 bar kann die Reaktionszeit jedoch auf 36 h reduziert werden. Bei Verwendung des Standardsubstrates [22] α -Acetamidozimtsäure (Schema 12) zeigt R -(-)-**6b** eine vergleichbare Aktivität (1 bar H_2), während $4R,6R$ -(+)-**6a** unter gleichen Bedingungen keinen Umsatz bewirkt. Die geringe Aktivität der Rhodium-Komplexe mit dreizähligen Phosphan-Liganden gegenüber α -Acetamidozimtsäure und Itaconsäuredimethylester ist schon von Burk et al. beobachtet worden [3b]. Der Grund für die gegenüber dem System [(Triphos)RhH(C₂H₄)]/1-Hexen [2a,c] verringerte Aktivität könnte dadurch bedingt sein, daß α -Acetamidozimtsäure und Itaconsäuredimethylester neben der Olefinfunktion zusätzlich eine koordinierende Carbonylfunktion aufweisen. Während dieser Chelateffekt bei Rhodiumkatalysatoren mit zweizähligen Liganden ausschlaggebend für deren hohe Enantioselektivität ist [22], könnte er im Fall der Tripod-Liganden durch Blockade einer freien Koordinationsstelle des Katalysator-Substrat-Komplexes mitverantwortlich für die geringen Umsatzraten sein.

Die Enantiomeren-Überschüsse der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester mit $4R,6R$ -(+)-**6a** und R -(-)-**6b** sind mit $ee = 2\%$ (*S*) bzw. 3% (*R*) sehr klein, aber eindeutig nachweisbar. Bei der Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure mit R -(-)-**6b** erhält man R -(-)-*N*-Acetylphenylalanin mit einem Enantiomeren-Überschuß von $ee = 11.8\%$.

7. Schlußfolgerung

Oggleich in den aufgeführten katalytischen Hydrierungen die mit **6a,b** erreichten Reaktivitäten und

Enantioselektivitäten nicht hoch sind, erscheint die Chemie der chiralen Tripod-Liganden mit Phosphit-Donorgruppe auch weiterhin ein lohnendes Forschungsobjekt. Zum einen zeigen Tripod-Komplexe in anderen katalytischen Reaktionen, wie der allylischen Alkylierung [2g], der Hydroformylierung [2a,c] und der Acetalisierung [2e,f] gute Aktivitäten. Zum anderen sind in letzter Zeit zweizählige Chelatliganden, die eine oder zwei Phosphit-Donorgruppen enthalten, erfolgreich für die enantioselektive Hydrocyanierung [11a,23], und Hydroformylierung [12,24] eingesetzt worden. Hierbei ist besonders die Arbeit von Takaya et al. [12] zu erwähnen, die mit gemischten Phosphit-Phosphan-Liganden in der in der Hydroformylierung von Styrolen bis dahin unerreichte Enantiomeren-Überschüsse von bis zu $ee = 95\%$ erzielten. Die schnelle und in guten Ausbeuten durchführbare Synthese der Tripod-Liganden $4R,6R$ -(+)-**5a** und R -(-)-**5b**, eröffnet die Möglichkeit chirale Tripod-Liganden in großen Mengen herzustellen. Die Verbindungen eignen sich somit als Prototypen, mit Hilfe derer es lohnend erscheint, den Einfluß eines dreizähligen Koordinationsmodus eines Liganden auf die Katalysechemie des komplexierten Metalles zu untersuchen.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Stickstoff als Schutzgas in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten, absoluten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether, Toluol: Na-Metall; CH₂Cl₂, Petroether: CaH₂; Methanol: Mg-Metall). Die Dosierung kleiner Flüssigkeitsmengen (100–200 μ l) erfolgte mit einer Eppendorf-Pipette.

Das Triethylamin wurde über KOH getrocknet, destilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Phosphor(III)chlorid und Aceton wurden vor der Verwendung frisch destilliert. Das käufliche Epichlorhydrin wurde durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Das käufliche (\pm)-1,1'-Bi-2-naphthol wurde aus Toluol umkristallisiert. Käufliches *R*-1,1'-Bi-2-naphthol wurde in 50 ml eines Dichlormethan/Toluol-Gemisch gelöst und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abgezogen, das zurückbleibende, trockene *R*-1,1'-Bi-2-naphthol wird direkt eingesetzt. Die käuflichen Reagenzien Itaconsäuredimethylester (ITA), α -Acetamidozimtsäure (AAZ) und KPF₆ wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Acetat-Puffer wurde durch Lösen von 136 g Natriumacetat \cdot 3H₂O und 57 ml Essigsäure in 250 ml entgastem Wasser hergestellt. Für die Deprotonierungen wurde eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan benutzt. Die Herstellung von Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-

cyclooctadien)dirhodium(I) [25], 4*R*,6*R*-2-Chlor-4,5-dimethyl-1,3-dioxa-2-phosphorinan (4*R*,6*R*-3*a*) [10], Diphenylphosphan [26] und 1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propanol (**1**) [5] erfolgte gemäß Literatur.

NMR-Spektren: Bruker AC-200 ($T = 298$ K) (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) relativ zu TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Alle Messungen erfolgten in CDCl_3 als Lösungsmittel. Massenspektren: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300. Ionisierung: Elektronenstoß-Ionisation (EI, 70 eV), Fast-Atom-Bombardement (FAB), Xenon, Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol; die m/z -Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. Optische Rotation: Polarimeter DIP-370 (Firma Jasco), 10 cm-Mikroküvette, Natrium-D-Linie ($\lambda = 589$ nm). Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 (Firma Gallenkamp), Werte nicht korrigiert. GC-MS: HP 5890II (GC) gekoppelt mit HP 5981 (MS) (Firma Hewlett Packard), Kapillarsäule FS Lipodex E (Macherey-Nagel): γ -Cyclodextrin (25 m \times 0.32 mm). Detektor: EI (70 eV). Temperaturprogramm: Injektor 200°C; (für ITA) Start 70°C (18 min), Rate 15°C min^{-1} , Ende 150°C; (für AAZ) isotherm 135°C; Trägergas Helium (30 ml min^{-1}). Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg.

8.2. *trans* / *cis*-[Di(1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propanol)Rhodium(I)]tetraphenylborat (**2a,b**)

In einem Schlenkkolben mit Septum werden 283 mg (0.57 mmol) Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)dirhodium(I) in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu gibt man die in ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 1.002 g (2.33 mmol) **1** und 400 mg (1.17 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 ml Aceton zu. Man läßt 5 min rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach rotbraun verfärbt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 25 ml Aceton aufgenommen und von dem unlöslichen Natriumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Aceton um. **2a,b** · Aceton wird in Form von 1.02 g (67%) eines orange-farbenen, mikrokristallinen Pulvers erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2a,b** · THF · Ethanol werden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan/THF/Ethanol-Lösung der Substanz erhalten.

2a,b · Aceton, Schmelzpunkt: 154°C. Gef.: H, 6.36; C, 71.46; P, 8.56. $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{BO}_2\text{P}_4\text{Rh} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (1337.12) ber.: H, 5.88; C, 72.76; P, 9.27%. MS (FAB), m/z (%) [Frag.]: 959(100) [$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}^+$], 531(25) [$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Rh}^+$]. ^1H -NMR: $\delta = 7.47$ – 6.80 (m, 60H, arom. H), 3.65 (m, 2H, C-2), 2.70–1.95 (m, 8H, CH_2 -P).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 137.6$ – 123.3 (m, arom. C), 65.7 (m, C-2) 38.3 (m, C-1 u. C-3). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 13.0$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 132$ Hz), 10.8 (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 135$ Hz). Röntgenstrukturanalyse: Ref. [6].

8.3. (\pm)-2-Chlor-dinaphtho[2,1*d*:4,3*f*]-1,3-dioxa-2-phosphepin ((\pm)-3*b*)

In einem silanisierten Schlenkkolben mit Septum werden 2.00 ml (3.13 g, 22.8 mmol) PCl_3 in 20 ml THF vorgelegt. Dazu spritzt man unter Eiskühlung 5.40 ml (3.90 g, 38.5 mmol) Triethylamin. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 5.00 g (17.5 mmol) trockenes (\pm)-1,1'-Bi-2-naphthol in 50 ml THF gelöst und durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck in 30 min zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens bei 0°C zugetropft. Die entstehende Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt; danach wird das entstandene Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach dem Einengen des Filtrates bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum wird der weiße Rückstand zweimal in Diethylether aufgenommen und wieder eingeengt. Das Produkt (5.52–5.71 g; 90–93%) bleibt nach dem Abziehen des Ethers als weißes, sehr hydrolyseempfindliches Pulver zurück.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{PCl}$ (350.74). ^1H -NMR: $\delta = 8.06$ – 7.95 (m, 4H), 7.56–7.27 (m, 8H). ^{31}P -NMR: $\delta = 176.4$ (s).

8.4. *R*-2-Chlor-dinaphtho[2,1*d*:4,3*f*]-1,3-dioxa-2-phosphepin (*R*-3*b*)

Vgl. Herstellung von (\pm)-3*b*. Als Ausgangsverbindung dient *R*-(+)-1,1'-Bi-2-naphthol. *R*-3*b* fällt als weißes, hydrolyseempfindliches Pulver an. Die NMR-Spektren entsprechen denen des (\pm)-3*b*.

8.5. 4*R*,6*R*-(+)-2-(1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propyloxy)-4,6-dimethyl-1,3-dioxa-2-phosphorinan (4*R*,6*R*-(+)-5*a*)

In einem Schlenkkolben mit Septum werden 0.68 g (4.0 mmol) 4*R*,6*R*-(+)-5*a* in 30 ml THF vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 1.69 g (3.9 mmol) **1** und 0.555 ml (4.0 mmol, 0.40 g) Triethylamin in 30 ml THF gelöst und durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens in 30 min bei 0°C zugetropft. Die entstehende Suspension wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach das entstandene Triethylammoniumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl an Kieselgel blitzchromatographiert [27] (Säulenmaße: 4.5 \times 30 cm^2 , Eluent: Petrolether(40/60)/THF/Triethylamin im Verhältnis 79:20:1, R_F : 0.47). Das Produkt bleibt

nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölpumpenvakuum als 1.48 g (67%) eines farblosen Öls zurück.

Gef. H, 5.39; C, 68.40; P, 16.48. $C_{32}H_{35}O_3P_3$ (560.55) ber.: H, 6.29; C, 68.57; P, 16.58%. MS (EI), m/z (%) [Frag.]: 560(17) [M^+], 483(12) [$M^+ - Ph$], 428(49) [(MH) $^+$ -(Phosphorinan)], 411(32) [$M^+ - (O - Phosphorinan)$], 351(41) [(3-Ph) $^+$], 183(68) [(Dibenzophospholyl) $^+$]. 1H -NMR: $\delta = 7.50 - 7.29$ (m, 20H, arom. H), 4.48 (m, 1H, 4-H(Phosphorinan)), 4.30 (m, 2H, 2-H u. 6-H(Phosphorinan)), 2.73 (dd, 2H, $^2J(H,H) = 14.1$ Hz, $^3J(H,H) = 5.8$ Hz, 3- H_a u. 1- H_a), 2.63 (dd, 2H, $^2J(H,H) = 14.1$ Hz, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, 3- H_b u. 1- H_b), 1.93 u. 1.72 (m, 2H, 5- $H_{a,b}$ (Phosphorinan)), 1.44 (d, 3H, $^3J(H,H) = 6.8$, $CH_3 - C6$ (Phosphorinan)) 1.19 (d, 3H, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, $CH_3 - C4$ (Phosphorinan)). ^{13}C -NMR: $\delta = 138.6 - 137.7$ (m, C_i), 132.9 u. 132.7 u. 132.6 u. 132.4 (d, $^2J(P,C) = 20$ Hz, C_o), 128.6–127.8 (m, C_m u. C_p), 69.9 (dt, $^2J(P_{PO_3}, C) = 21$ Hz, $^2J(P_{P(Ph)_2}, C) = 18$ Hz, C-2), 68.6 (d, $^2J(P,C) = 7$ Hz, C-4(Phosphorinan)), 61.1 (s, C-6(Phosphorinan)), 39.2 (d, $^3J(P,C) = 7$ Hz, C-5(Phosphorinan)), 37.4 (m, C-1 u. C-3), 22.9 (s, (C-6)- CH_3 (Phosphorinan)), 22.6 (d, $^3J(P,C) = 2$ Hz, (C-4)- CH_3 (Phosphorinan)). ^{31}P -NMR: $\delta = 128.7$ (dd, 1P, $^4J(P,P) = 6$ Hz u. 10 Hz, O- PO_2), -25.7 (dd, 1P, $^4J(P,P) = 6$ Hz u. 2 Hz, P(Ph) $_2$), -25.8 (dd, 1P, $^4J(P,P) = 10$ Hz u. 2 Hz, P(Ph) $_2$). [α] $^{20}_D = +60.03 \pm 0.07$ ($c = 3.850$, CH_2Cl_2).

8.6. (\pm)-2-(1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dinaphthol[2,1d;4,3f]-1,3-dioxa-2-phosphopin ((\pm)-5b)

In einem Schlenkkolben mit Septum werden 0.416 ml (5.3 mmol, 0.49 g) Epichlorhydrin in 15 ml THF vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben mit Septum werden 2.06 g (11.1 mmol) Diphenylphosphan in 30 ml THF gelöst und nach Abkühlen auf -70°C durch Zuspritzen von 4.5 ml (11.3 mmol) n-Butyllithium-Lösung deprotoniert. Die so entstandene, rote Diphenylphosphid-Lösung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und spritzt sie bei 0°C zum Inhalt des ersten Schlenkkolbens zu. Nach beendetem Zuspritzen wird das Eisbad entfernt und die Lösung noch 1h bei Raumtemperatur gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben mit Septum werden 1.96 g (5.6 mmol) (\pm)-3b in 30 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wird der Inhalt des ersten Schlenkkolbens durch eine Stahlkapillare mit leichtem Stickstoffüberdruck in 30 min bei 0°C zugetropfelt. Die entstehende Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl in Dichlormethan aufgenommen und vom Lithiumchlorid durch Filtrieren über eine Umkehrfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird erneut abgezogen, und der Rückstand an Kieselgel blitzchromatographiert [27] (Säulenmaße: 4.5 × 1.5 cm 2 , Eluent: Petrolether(40/

60)/THF/Triethylamin im Verhältnis 79:20:1, R_F : 0.29). Das Produkt bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C im Ölpumpenvakuum als weißer Feststoff zurück (Ausbeute: 3.4 g g, 88%).

Schmelzpunkt: 88°C. Gef.: H, 5.63; C, 73.25. $C_{47}H_{37}O_3P_3$ (742.73) ber.: H, 5.02; C, 76.01% (enthält geringe Mengen an LiCl). MS (FAB), m/z (%) [Frag.]: 742(95) [M^+], 665(23) [$M^+ - Ph$], 427(16) [$M^+ - (Phosphopin)$], 411(100) [$M^+ - (O - Phosphopin)$], 315(16) [(Binaphthyl O_2P) $^+$]. 1H -NMR: $\delta = 7.99 - 7.19$ (m, 32H, arom. H), 4.44 (m, 1H, 2-H), 2.75 u. 2.52 (dd, $^2J(H,H) = 14.1$ Hz, $^3J(H,H) = 6.2$ Hz u. 6.7 Hz, 1- H_a u. 1- H_b), 2.70 u. 2.62 (dd, $^2J(H,H) = 9.5$ Hz, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz u. 6.6 Hz, 3- H_a u. 3- H_b), [2.75, 2.70, 2.62, 2.52, 4H], ^{13}C -NMR: $\delta = 148.3$ u. 147.2 (d, $^2J(P,C) = 10$ Hz u. 2 Hz, C-O u. C'-O(Phosphopin)), 138.0–137.5 (m, C_i (Ph)), 132.9 j. 132.7 u. 132.6 u. 132.3 (d, $^2J(P,C) = 20$ Hz, C_o), 128.4–128.1 (m, C_m u. C_p (Ph)), 131.3–128.6 u. 126.9–121.7 (m, C(Phosphopin)), 72.6 (dt, $^2J(P_{PO_3}, C) = 13$ Hz, $^2J(P_{P(Ph)_2}, C) = 18$ Hz, C-2), 37.6 (m, C-1 u. C-3). ^{31}P -NMR: $\delta = 144.0$ (dd, 1P, $^4J(P,P) = 10$ Hz u. 16 Hz, O- PO_2), -25.2 (dd, 1P, $^4J(P,P) = 10$ Hz u. 1.5 Hz, P(Ph) $_2$), -25.9 (dd, 1P, $^4J(P,P) = 16$ Hz u. 1.5 Hz, P(Ph) $_2$).

8.7. R-(-)-2-(1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dinaphthol[2,1d;4,3f]-1,3-dioxa-2-phosphopin(R-(-)-5b)

Vgl. (\pm)-5b. Als Ausgangsverbindung dient R-3b. R-(-)-5b fällt als weißer Feststoff an. Schmelzpunkt: 94°C. [α] $^{20}_D = -165.1 \pm 0.6$ ($c = 2.700$, CH_2Cl_2). Analytische Daten vgl. (\pm)-5b.

8.8. (+)-[(4R,6R-2-(2,3-Bisdiphenylphosphanyl-1-propyloxy)-4,5-dimethyl-1,3-dioxa-2-phosphorinan) Rhodium(I) η^4 -1,5-cyclooctadien] hexafluorophosphat (4R,6R-(+)-6a)

In einem Schlenkkolben mit Septum werden 145 mg (0.29 mmol) Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)dihydridium(I) in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben löst man 108 mg (0.59 mmol) Kaliumhexafluorophosphat unter Zugabe eines Tropfens entgastem Wassers in 5 ml Aceton. Diese Lösung wird zur orangefarbenen Lösung des Rhodiumkomplexes zugespritzt. Das Gemisch wird 5 min gerührt, wobei unter Verblässen der Lösung ein farbloser Kaliumchlorid-Niederschlag ausfällt. Man gibt die 330 mg (0.59 mmol) 4R,6R-(+)-5a, in 5 ml Dichlormethan gelöst, zu und läßt 20 min rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach rotorange verfärbt. Man zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, trocknet über Natriumsulfat und filtriert durch eine Umkehrfritte vom Trockenmittel und dem Kaliumchlorid ab. Das Filtrat wird auf 5 ml eingeeengt und das Produkt durch Zugabe

von 20 ml Diethylether ausgefällt. Man erhält 4*R*,6*R*-(+)-**6a** in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Pulvers (Ausbeute: 513 mg, 95%).

Schmelzpunkt: 165°C. Gef.: H, 5.61; C, 51.49; P, 11.03. C₄₀H₄₇O₃F₆P₄Rh (916.60) ber.: H, 5.17; C, 52.42; P, 13.52%. MS (FAB), *m/z*(%) [Frag.]: 711(100) [((**6a**)Rh(COD))⁺], 663(80) [((**6a**)Rh)⁺]. ¹H-NMR: δ = 7.62–7.06 (m, 20H, arom. H), 5.66 (pseudo q, 1H, ⁴J(P,H) = 23.9 Hz, 2-H), 4.80 (m, 1H, 4-H(Phosphorinan)), 4.54 (m, 1H, 6-H(Phosphorinan)), 3.83 (s, 4H, Olefin-H(COD)), 3.05 (m, 2H, 3-H_a u. 1-H_a), 2.87 (m, 2H, 3-H_b u. 1-H_b), 2.61 (m, 4H, Methylen-H_{endo}(COD)), 2.32 (m, 4H, Methylen-H_{exo}(COD)), 2.10 u. 1.89 (m, 2H, 5-H_{a,b}(Phosphorinan)), 1.43 (d, 3H, ³J(H,H) = 6.7 Hz, C-H₃-C-6(Phosphorinan)) 1.22 (d, 3H, ³J(H,H) = 6.2 Hz, C-H₃-C-6(Phosphorinan)). ¹³C-NMR: δ = 135.1–127.7 (aromat. C), 86.1 (m, C_{Olefin}(COD)), 74.3 (d, ²J(P,C) = 12 Hz, C-4(Phosphorinan)), 73.8 (s, C-2), 67.4 (d, ²J(P,C) = 9 Hz, C-6(Phosphorinan)), 37.9 (d, ³J(P,C) = 8 Hz, C-5(Phosphorinan)), 32.9 (m, C_{Methylen}(COD)), 32.3 (m, C-1 u. C-3), 21.8 (s, -CH₃). ³¹P-NMR: δ = 120.8 (dt, 1P, ¹J(P,Rh) = 175 Hz, ²J(P,P) = 36 Hz, PO₃), 0.8 u. -0.5 (ddd, 1P, ¹J(Rh,P) = 94 Hz, ²J(P_{PO₃},P) = 36 Hz, ²J(P_{P(Ph)₂},P) = 23 Hz, P(Ph)₂), -146.1 (sep, 1P, ¹J(P,F) = 712 Hz, PF₆⁻). [α]_D²⁰ = +4.0 ± 0.1 (c = 1.550, CH₂Cl₂).

8.9. (±)-[(2-(1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dinaphthol[2,1*d*:4,3*f*]-1,3-dioxa-2-phosphepin) Rhodium(I) η⁴-1,5-cyclooctadien] hexafluorophosphat ((±)-6b**)**

Die Darstellung erfolgt analog Verbindung **6a**. Ausgangsverbindungen: 227 mg (0.46 mmol) Di-μ-chlorobis(η⁴-1,5-cyclooctadien)dirhodium(I), 193 mg (1.05 mmol) Kaliumhexafluorophosphat, 776 mg (1.04 mmol) ((±)-**5b**).

Die Farbe der Rohlösung verfärbt sich nach braun-orange. Die Verbindung fällt in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Pulvers an (Ausbeute: 890 mg, 88%).

Schmelzpunkt: 240°C. Gef.: H, 4.61; C, 57.62; P, 10.99. C₅₅H₄₉O₃F₆P₄Rh (1098.78) ber.: H, 4.49; C, 60.12; P, 11.28%. MS (FAB), *m/z*(%) [Frag.]: 953(35) [((**6b**)Rh(COD))⁺], 845(100) [((**6b**)Rh)⁺]. ¹H-NMR: δ = 8.05–7.07 (m, 28H, arom. H), 5.77 (pseudo q, 1H, ⁴J(P,H) = 23.9 Hz, 2-H), 3.90 (s, 4H, Olefin-H(COD)), 3.34 (m, 2H, 3-H_a u. 1-H_a), 2.99 (m, 2H, 3-H_b u. 1-H_b), 2.37 (m, 6H, Methylen-H_{endo} u. 2 × H_{exo}(COD)) 2.11 (m, 2H, 2 × H_{exo}(COD)). ¹³C-NMR: δ = 147.5–120.0 (aromat. C), 86.2 u. 85.5 (m, C_{Olefin} u. C_{Olefin}(COD)), 75.9 (s, C-), 34.3 u. 31.6 (m, C_a u. C_b Methylen(COD)), 32.2–30.7 (m, C-1 u. C-3). ³¹P-NMR: δ = 147.2 (ddd, 1P, ¹J(P,Rh) = 181 Hz,

²J(P_{ap(Ph)₂},P) = 43 Hz, ²J(P_{bp(Ph)₂},P) = 5 Hz, PO₃), 3.9 (ddd, 1P, ¹J(Rh,P) = 101 Hz, ²J(P_{PO₃},P) = 43 Hz, ²J(P_{bp(Ph)₂},P) = 30.5 Hz, P_{ap(Ph)₂}), 0.2 (ddd, 1P, ¹J(Rh,P) = 100 Hz, ²J(P_{PO₃},P) = 5 Hz, ²J(P_{ap(Ph)₂},P) = 31 Hz, P_{bp(Ph)₂}), -145.9 (sep, 1P, ¹J(P,F) = 712 Hz, PF₆⁻).

8.10. R(-)-[(2-(1,3-Bisdiphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dinaphthol[2,1*d*:4,3*f*]-1,3-dioxa-2-phosphepin) Rhodium(I) η⁴-1,5-cyclooctadien] hexafluorophosphat (R(-)-6b**)**

Vgl. (±)-**6b**. Als Ausgangsverbindung dient R(-)-**5b**.

Schmelzpunkt: 227°C. [α]_D²⁰ = -26.2 ± 0.7 (c = 1.550, CH₂Cl₂). Analytische Daten vgl. (±)-**6b**.

8.11. Katalysen

Normaldruck (1 bar H₂): thermostatisierbare Hydrierapparatur nach Marhan (Fa. Normag). Hochdruck (30 bar H₂): 250 ml Labor-Autoklav (Fa. Berghof). Temperatur: 25°C. Substrate: 141 μl (158.5 mg, 1.00 mmol) Itaconsäuredimethylester (ITA) 210.0 mg (1.02 mmol) α-Acetamidozimtsäure (AAZ), Lösungsmittel: 25 ml Methanol (Autoklav: 50 ml) und 140 μl (1 mmol) N(Et)₃ für ITA bzw. 280 μl (2 mmol) N(Et)₃ für AAZ, Katalysatoren: 8.0 mg (8.7 μmol) 4*R*,6*R*-(+)-**6a**, 8.0 mg (7.3 μmol) R(-)-**6b**.

Aufarbeitung (ITA): Einengen der Reaktionslösung auf 0.5 ml und Säulenchromatographie mit 50 ml Diethylether (SiO₂, 1 cm × 3 cm). Analytik: GC-MS (Umsatz), NMR mit Eu(hfc)₃ als Shift-Reagenz zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse [28].

Aufarbeitung (AAZ): Nach dem Einengen der Reaktionslösung auf 0.5 ml werden die AAZ und das entstandene N-Acetyl-Phenylalanin durch Zugabe von 10 ml konz. methanolischer HCl verestert. Nach Stehenlassen (30 min) bei Raumtemperatur werden 30 ml Diethylether zugegeben. Die wäßrige Phase wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, auf ein Volumen von 0.5 ml eingengt und chromatographiert (SiO₂, 1 cm × 3 cm, 50 ml Diethylether). Analytik: NMR (Umsatz), GC-MS (Enantiomerenüberschüsse).

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Graduierten-Kolleg: "Selektivität in der organischen und metallorganischen Synthese und Katalyse"), dem Fonds der chemischen Industrie, dem

Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Stiftung Volkswagenwerk. J.S. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für die Gewährung eines Fonds-Stipendiums. Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir der Belegschaft des Mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) L. Sacconi und F. Mani, in G.A. Melson und B.N. Figgis (eds.), *Transition Metal Chemistry*, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, 1982, p. 179. (b) M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 330. (c) P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli und A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 3181. (d) A. Barth, G. Huttner, M. Fritz und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 929. (e) S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai und R. Kremer, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 325; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 303.
- [2] (a) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, Y. Fujiwara, T. Jintoku und H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 299. (b) C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J.A. Ramirez, P. Zanello und A. Vacca, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 4429. (c) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani und J.A. Ramirez, *Organometallics*, **9** (1990) 226. (d) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza und A. Albinati, *Organometallics*, **9** (1990) 2283. (e) J. Ott, G.M. Ramos Tombo, B. Schmid, L.M. Venanzi, G. Wang und T.R. Ward, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 6151. (f) J. Ott, B. Schmid, L.M. Venanzi, G. Wang, T.R. Ward und G.M. Ramos Tombo, *New J. Chem.*, **40** (1990) 495. (g) V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai und O. Walter, *J. Organomet. Chem.*, **453** (1993) C23.
- [3] (a) M.J. Burk und R.L. Harlow, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 1511; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1467. (b) M.J. Burk, J.E. Feaster und R.L. Harlow, *Tetrahedron: Asymm.*, **2** (1991) 569.
- [4] (a) H. Heidel und G. Huttner, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 1681. (b) H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel und G. Helmchen, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 271. (c) T. Seltz, A. Muth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1837.
- [5] J. Scherer, G. Huttner und M. Büchner, *Chem. Ber.*, **129** (1996) im Druck.
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo K α Graphit-Monochromator; Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELXS-86 (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986) und SHELX-93 (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). 2b: Monoklin, C₇₈H₇₂BO₂P₄Rh·1THF·0.5EtOH, Molmasse 1394.02; Raumgruppe C2/c (Nr. 15); a = 4241(2), b = 1216.1(4), c = 3113(3) pm, $\alpha = 90.00(0)$, $\beta = 110.08(5)$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, V = 15080 × 10⁶ pm³, Z = 8, $\rho_{\text{ber}} = 1.228 \text{ g cm}^{-3}$, Kristalldimension: 0.30 × 0.30 × 0.20 mm³, T = 200 K, 25 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Messbereich: 2.8° ≤ 2 θ ≤ 46.1°, Messverfahren: ω -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$, Scan-Geschwindigkeit: 5° min⁻¹ ≤ d ω /dt ≤ 29.3° min⁻¹, gemessene Reflexe: 10707, unabhängige Reflexe 10544, beobachtete Reflexe (I ≥ 2 σ) 5518, 903 verfeinerte Parameter, Maximale Restelektroendichte: 0.66 × 10⁻⁶ e pm⁻³, Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, exp. Absorptionskorrektur (ψ -scan, $\Delta\psi = 10^\circ$), Übereinstimmungsfaktoren: R₁ = 0.074, R₂ = 0.251 (F²-Verfeinerung); Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404698 angefordert werden.
- [7] M.C. Hall, B.T. Kilbourn und K.A. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2539.
- [8] R.A. Jones, F. Mayor Real, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 494.
- [9] K. Sasse, in *Methods Org. Chem.* Vol. 12/2, Houben-Weyl, 4th edn., 1964, p. 45.
- [10] (a) G. Szalontai, J. Bakos, I. Tóth, B. Heil, I. Pelczer und P. Sohár, *Magn. Reson. Chem.*, **24** (1986) 890. (b) G. Szalontai, J. Bakos, I. Tóth und B. Heil, *Magn. Reson. Chem.*, **25** (1987) 761.
- [11] (a) M.J. Baker und P.G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1292. (b) M.J. Baker und P.G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 314.
- [12] N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki und H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 7033.
- [13] N. Greene und T.P. Kee, *Synth. Commun.*, **23** (1993) 1651.
- [14] J(P,P)-Kopplungen konnten über bis zu neun Bindungen nachgewiesen werden: D.P. Rablen, H.W. Dodgen und J.P. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1771.
- [15] C.A. McAuliffe, in G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1987, p. 989.
- [16] (a) C. Hatat, N. Kokel, A. Mortreux und F. Petit, *Tetrahedron Lett.*, **32** (1990) 4139. (b) K. Yoshikawa, N. Yamamoto, M. Murata, K. Awano, T. Morimoto und K. Achiwa, *Tetrahedron: Asymm.*, **3** (1992) 13.
- [17] (a) S. Berger, S. Braun und H.O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Vol. 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1993. (b) K.R. Dixon, in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum, New York, 1987, p. 369.
- [18] J. Scherer, G. Huttner, O. Walter, B.C. Janssen und L. Zsolnai, in Vorbereitung.
- [19] J.F. Frazier und J.S. Merola, *Polyhedron*, **11** (1992) 2917.
- [20] H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 293.
- [21] B.C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 501.
- [22] M. Nogradi, *Stereoselective Synthesis*, VCH, Weinheim, 2nd edn, 1995.
- [23] M.J. Baker, K.N. Harrison, A.G. Orpen, P.G. Pringle und G. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 803.
- [24] (a) D.J. Wink, T.J. Kwok und A. Yee, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 5006. (b) G.J.H. Buisman, P.C.J. Kamer und P.W.N.M. van Leeuwen, *Tetrahedron: Asymm.*, **2** (1993) 1625.
- [25] G. Giordano und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 88.
- [26] (a) K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 1118. (b) K. Issleib und H.O. Fröhlich, *Z. Naturforsch.*, **14b** (1959) 349.
- [27] W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 2923.
- [28] Wegen des starken Tailings der Dimethylester werden mit GC-MS leicht zu hohe ee-Werte erhalten.