

Journal of Organometallic Chemistry, 268 (1984) 175–183
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

RHODIUMKOMPLEXE DER *N,N*-BIS(DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL)-AMINOSÄUREN; DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG IHRER AKTIVITÄT IN ENANTIOSELEKTIVEN HYDRIERUNGEN

K. KELLNER, W. HANKE, A. TZSCHACH*,

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg DDR-4020 Halle (Saale)
(Deutsche Demokratische Republik)

Zs. NAGY-MAGOS und L. MARKÓ

Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Veszprém
(Ungarische Volksrepublik)

(Eingegangen den 15. Dezember 1983)

Summary

The reaction of *N,N*-bis(diphenylphosphinomethyl)amino acid derivatives with $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ yields six-membered chelate-rhodium complexes, which in hydrogenation reactions achieve optical yields of about 30% of α -acetamidocinnamic acid derivatives, independently of the amino acid used. The synthesis of the pre-catalysts and NMR studies of the in situ preparation show complex formation corresponding to the various solvents used. In polar solvents active catalysts are formed.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)aminosäurederivaten mit $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ führt zur Bildung von Rhodium-6-Ring-chelatkomplexen. Diese ergeben bei der Hydrierung von α -Acetamidozimtsäureester unabhängig von den eingesetzten Aminosäuren optische Ausbeuten um 30%. Die Darstellung der Präkatalysatoren sowie NMR-Studien zur in situ-Präparation zeigen, dass bei Einsatz von $[\text{Rh}(\text{dien})\text{Cl}]_2$ in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel verschiedenartige Komplexe resultieren. Die Bildung aktiver Species ist an polare Lösungsmittel gebunden.

Enantioselektive Reaktionen sind seit vielen Jahren von beträchtlichem Interesse. Die Nutzung katalytischer Prozesse mit chiralen Metallkomplexe ist dabei eine Entwicklung der jüngeren Zeit, die sich noch im weiteren Ausbau befindet [1]. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass auf der Basis optisch aktiver Aminosäuren in einer

modifizierten Mannich-Reaktion C-chirale Phosphine [2,3], Arsine und Sulfide [4] in einfacher Weise zugänglich sind. Orientierende Untersuchungen zeigten am Beispiel der Alanin- und Valin-*N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-derivate, dass diese als Liganden in Form ihrer Natrium- oder Triethylammoniumsalze mit Rhodium als Zentralatomkomplexe ergeben, die enantioselektive Hydrierkatalysatoren darstellen [2].

Im folgendem berichten wir über Untersuchungen zur enantioselektiven Wirksamkeit der Hydrierkatalysatoren sowie über die Aufklärung der Formierungsreaktionen des Präkatalysators. Weiterhin war es von Interesse, den Einfluss des Asymmetriezentrums der eingesetzten Bisphosphine zu charakterisieren. Als Modellreaktion wählten wir die rhodiumkatalysierte enantioselektive Hydrierung von (*Z*)- α -Acetamidozimtsäure und deren Ester. Derartige Hydrierungen werden fast ausschliesslich mit 1,2- bzw. 1,4-Bisphosphinen als Liganden durchgeführt, wobei die Koordination des Phosphins am Metall zu Präkatalysatoren mit 5- bzw. 7-Ringchelaten mit relativ starren Molekülgerüsten führt. Die Asymmetriezentren des Liganden befinden sich üblicherweise in α - oder β -Stellung zum Phosphor bzw. es handelt sich um P-chirale Ligandensysteme [5,6,7].

Abweichend von diesen Ligandentypen haben die von uns dargestellten chiralen Bisphosphine die Phosphoratome in 1,3-Position. Bei der Komplexbildung resultieren daher 6-Ringsysteme mit exocyclischer Position des Chiralitätszentrums. Arbeiten zu homogenen asymmetrischen Hydrierkatalysatoren mit 6-Ringchelaten am Rhodium waren zu Beginn unserer Untersuchungen nahezu unbekannt [8], sie stellen auch heute noch ein wenig bearbeitetes Gebiet dar [9,10,11].

1. Asymmetrische Hydrierungen

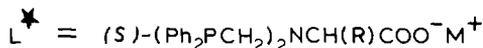
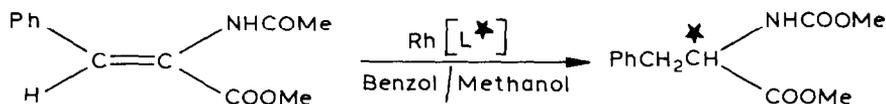
Zum Studium des Substituenteneffektes am Chiralitätszentrum wurden verschiedene *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)- α -aminosäuren in Form ihrer Salze [2] in der homogenkatalytischen Hydrierung von Olefinen mit Rhodium(I)-Komplexen erprobt. Die Katalysatoren wurden "in situ" aus $[\text{Rh}(1,5\text{-Hexadien})\text{Cl}]_2$ und den Phosphinen in Lösung (Methanol/Benzol) hergestellt.

Die Enantioselektivität der erhaltenen Katalysatoren wurde mit (*Z*)- α -Acetamidozimtsäuremethylester als Substrat bestimmt. Die erzielten optischen Ausbeuten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Erzielung hoher Reaktionsgeschwindigkeiten erweist es sich als günstig, die Rhodium-Dien-Komplexe zunächst in Methanol mit den Liganden umzusetzen und nachfolgend die jeweilige Menge Benzol zuzugeben. Die Notwendigkeit dieses Algorithmus zeigt, dass lösungsmittelabhängig bei der Katalysatorformierung verschiedene Produkte gebildet werden, die nicht miteinander im Gleichgewicht stehen.

Die Ergebnisse in Tabelle 1 lassen erkennen, dass die optischen Ausbeuten weitgehend unabhängig von den jeweils eingesetzten Aminosäuren und dem verwendeten Kation sind (Tab. 1, Pos. 1–6) und erst sterisch anspruchsvollere Substituenten (Valin, Leucin, Pos. 7 und 8) eine geringere Selektivität bewirken. Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist ohne Einfluss auf die Enantioselektivität der Umsetzung. Ein Effekt der Carboxylgruppe auf den Enantiomerenüberschuss ist nicht nachweisbar. Hydrierungen unter Zusatz von 3 mol bzw. 100 mol Essigsäure pro mol *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)-alanin zeigen lediglich eine veränderte Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichbleibender optischer Ausbeute (Pos. 9 und 10).

TABELLE 1

ASYMMETRISCHE HYDRIERUNGEN MIT RHODIUMKOMPLEXEN VERSCHIEDENER AMINOSÄURE-BISPHOSPHINE (in situ)



R	M	opt. Ausbeute (%)	Umsatzzahl (mol H ₂ mol Rh ⁻¹ min ⁻¹)
1 Me	Na	32 (+)-(S)	4.6
2 Me	NHEt ₃	30 (+)-(S)	2.7
3 NaO ₂ CCH ₂	Na	29 (+)-(S)	5.6
4 NaO ₂ C(CH ₂) ₂	Na	27 (+)-(S)	4.1
5 PhCH ₂	NHEt ₃	27 (+)-(S)	3.9
6 HOCH ₂	NHEt ₃	26 (+)-(S)	4.9
7 Me ₂ CHCH ₂	NHEt ₃	21 (+)-(S)	3.2
8 Me ₂ CH	NHEt ₃	17 (+)-(S)	1.1
9 Me + 3 MeCOOH	Na	31 (+)-(S)	4.6
10 Me + 100 MeCOOH	Na	30 (+)-(S)	3.3

Eine Koordination der Carboxylatgruppe an das Metall im katalytisch aktiven Komplex ist somit weitgehend auszuschließen.

Die Untersuchungen zur Optimierung der Katalysatorbildung werden mit *N,N*-bis-phosphinomethyliertem Alaninmethylester bzw. Natriumsalz durchgeführt. Dazu werden die Katalysatoren entweder in situ dargestellt oder als isolierte Komplexe eingesetzt. Die erhaltenen Resultate bei der asymmetrischen Hydrierung von (*Z*)- α -Acetamidozimtsäure bzw. -methylester sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Sie zeigen, dass kationische Rhodium(I)-Komplexe mit *N,N*-Bis(diphenylphosphino-methyl)-alanin bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten optische Ausbeuten bis 35% ergeben.

Dabei spielt die Substitution an der Carboxylgruppe keine Rolle (Pos. 1 bis 3). Werden die kovalenten Rhodium-Halogen-Komplexe eingesetzt, so hängt deren Wirksamkeit wesentlich vom verwendeten Lösungsmittel ab. Während die Hydrierungen von Acetamidozimtsäureester mit [(NBD)Rh(Bisphosphin)Cl] in Methanol/Benzol (1/10) extrem langsam verläuft, ist im Lösungsmittelgemisch 1/1 mit dem gleichen Katalysator eine raschere Wasserstoffübertragung zu beobachten. In reinem Methanol liegt der Komplex nahezu vollständig dissoziiert vor und ist in der Reaktionsgeschwindigkeit mit ionischen Komplexen IV (Pos. 2 und 5) vergleichbar. Gleiche Resultate ergeben Hydrierungen der Acetamidozimtsäure mit isolierten oder in situ dargestellten Komplexen (Pos. 7 und 8).

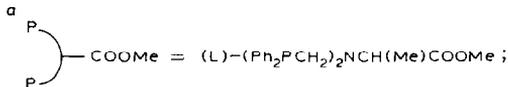
2. NMR-Studien zur Bildung des katalytischen Systems und Präparation der Komplexe

Das generelle komplexchemische Verhalten der untersuchten Bisphosphine gegenüber Rhodium(I)-Verbindungen wird durch deren Reaktion gegenüber

TABELLE 2

HYDRIERUNG VON (Z)- α -ACETAMIDOZIMTSÄURE UND -ZIMTSÄUREMETHYLESTER MIT Rh(dien)P₂X-KOMPLEXEN

Katalysator	Substrat ^b		
	Zimtsäureester opt Ausbeute (%)	Umsatzzahl (mol H ₂ mol Rh ⁻¹ min ⁻¹)	Lösungsmittel
1 $[\text{Rh}(\text{NBD})\left(\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array}\right)\text{-COOMe}]^+ \text{BF}_4^-$ ^a	(a) 28.9 (+)-(S)	13.5	MeOH/Benzol (1/1)
2 $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]^+ \text{BF}_4^- + \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{-COOMe}$	(b) 29.8 (+)-(S)	24.9	MeOH
3 $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]^+ \text{BF}_4^- + \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{-COONa}$	(b) 34.7 (+)-(S)	35.9	MeOH
4 $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{NBD})\left(\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array}\right)\text{-COOMe}$	(a) 31.2 (+)-(S)	5.5	MeOH/Benzol (1/1)
5 $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{NBD})\left(\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array}\right)\text{-COOMe}$	(a) 31.7 (+)-(S)	24.7	MeOH
6 $[\text{Rh}(15\text{-HD})\text{Cl}]_2 + \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{-COOMe}$	(b) 29.5 (+)-(S)	13.3	MeOH/Benzol (5/1)
<u>Zimtsäure</u>			
7 $[\text{Rh}(\text{NBD})\left(\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array}\right)\text{-COOMe}]^+ \text{BF}_4^-$	(a) 25.2 (+)-(S)	6.4	MeOH
8 $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]^+ \text{BF}_4^- + \begin{array}{c} \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \end{array} \text{-COONa}$	(b) 30.0 (+)-(S)	14.6	MeOH



NBD = Norbornadien, ^b (a) Isolierter Komplex, (b) in situ Komplex.

[Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ charakterisiert. Die Umsetzungen des Ethylenkomplexes mit phosphinomethyliertem Alaninmethylester in Aceton im Verhältnis Rh/P (1/1) führt unter Ethylenentwicklung zur Species A (Tab. 3). Ca. 10% des eingesetzten Phos-

phins lassen sich unter diesen Bedingungen bereits der Verbindung C zuordnen. Bei einem Molverhältnis Rh/P (1/2) verschwinden die Signale der Verbindung A und es erscheinen die der Species B. Gleichzeitig lassen sich ca. 30% des eingesetzten Phosphins als Tetrakisphosphin-Komplex C nachweisen. Überschüssiger Ligand führt zur vollständigen Bildung dieser Verbindung.

Die Bildung der Verbindungen A bis C zeigt, dass die phosphinomethylierten Aminosäuremethylester in ihrem Koordinationsverhalten den 1,3-Bisphosphinen gleichen [12]. Bemerkenswert ist die bevorzugte Bildung des tetrakoordinierten Rhodium-Komplexes C bereits bei niedrigerem Verhältnis Rh/P.

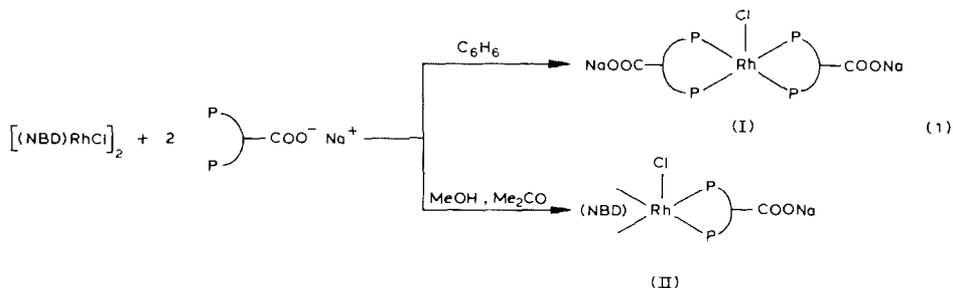
Die Umsetzung von $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ mit dem Natriumsalz des *N,N*-Bis(diphenylphosphinomethyl)alanins führt in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu verschiedenen Produkten. In Methanol oder Aceton lässt sich der entsprechende Olefin-Phosphin-Komplex (II) isolieren (Gl. 1), dagegen wird in benzolischer Lösung bei einem molaren Verhältnis Rh/P (1/2) das Tetrakisphosphino-Rhodiumchlorid (I) als

TABELLE 3

^{31}P -NMR-DATEN DER REAKTIONSPRODUKTE DER UMSETZUNG VON $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ MIT $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOMe}$ IN ACETON

		^{31}P -NMR-Daten	
		δ (ppm)	$^1J(\text{RhP})$ (Hz)
$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$	+ 0.5	-26.6	
↓			
	(A)	31.5	186.8
↓ + 0.5 L			
	(B)	30.5	183.8
↓ + L			
	(C)	6.5	130.9

Hauptprodukt gebildet, welches auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Benzol während der Reaktion ausfällt. Damit ist der notwendige Algorithmus der in situ Präparation der Hydrierkatalysatoren zu erklären.



Die chemische Verschiebung des Phosphors im ^{31}P -NMR-Spektrum der Rh-(NBD)Bisphosphin-Komplexe vom Typ II wird durch kovalente oder ionische Strukturen wenig beeinflusst, wie Messungen am Halogenkomplex III in verschiedenen Lösungsmitteln, an Carboxylat(II) bzw. ionischen Tetrafluoroborat-Verbindungen (IV) ausweisen. Lediglich an der Erhöhung der Rh-P-Kopplungskonstante lässt sich der Übergang von kovalenten zu ionischen Komplexen verfolgen (Tab. 4(a)) [12]. Die Verbindungen II bis IV sind damit als Präkatalysatoren der enantioselektiven Hydrierung gesichert. Der synthetische Zugang dieser Verbindun-

TABELLE 4

^{31}P -NMR-DATEN VON DIOLEFIN-BISPHOSPHIN-RHODIUMKOMPLEXEN UND IHRER HYDRIERTEN DERIVATE

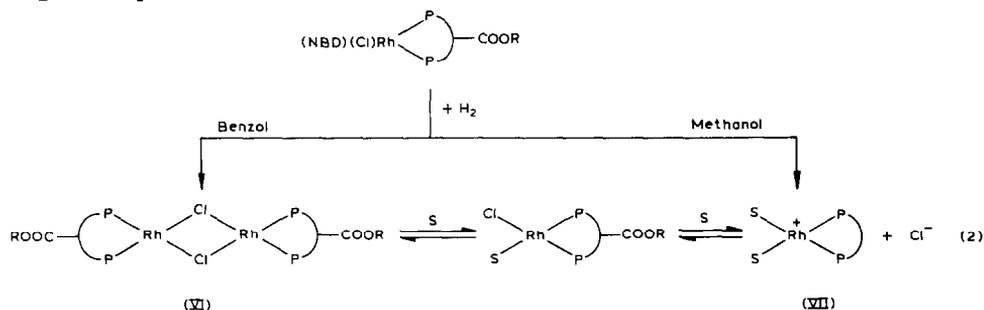
Verbindung	(a) Olefinkomplex δ (ppm) J (PRh) (Hz)		(b) Solvenskomplex δ (ppm) J (PRh) (Hz)		Lösungsmittel
$\left[\text{Rh(NBD)} \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{COO}^- \right]^+$ (II)	11.4	150	29.8	182	MeOH
$\text{Rh(Cl)(NBD)} \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{COOMe}$ (III)	11.5	136	31.2	183	Benzol
$\text{Rh(Cl)(NBD)} \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{COOMe}$	11.5	135	30.6 c	182	Benzol/MeOH (1/1)
$\text{Rh(Cl)(NBD)} \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{COOMe}$	11.1	143	29.6	177	MeOH
$\left[\text{Rh(NBD)} \begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array} \text{COOMe} \right]^+ \text{BF}_4^-$ (IV)	11.9	145	30.3	182	MeOH

gen wird im experimentellen Teil beschrieben. Die Umsetzung mit Wasserstoff führt zu den aktiven Species (NMR-Daten Tab. 4(b)).

Wird diese Reaktion an III in Donorsolventien wie Methanol durchgeführt, so entstehen olefinfreie solvensstabilisierte Rhodium-Phosphin-Komplexe. Behandelt man den Komplex II in Methanol mit Wasserstoff, so scheidet sich aus konzentrierter Lösung ein brauner Feststoff ab, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum ein stark strukturiertes Multiplett bei ca. 32 ppm zeigt. Bei zunehmender Verdünnung zeichnet sich ein klares Dublett bei 29.8 ppm ($^1J(\text{RhP})$ 182 Hz) ab, welches dem Signal des hydrierten Komplexes IV in Methanol sehr ähnlich ist. Wir deuten diese Befunde im Falle der Komplexe III und IV mit der Bildung von Species der Zusammensetzung $[(\text{MeOH})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphin})]^+$ und bei Komplex II mit der Bildung oligomerer carboxylatoverbrückter Rhodiumverbindungen in konzentrierten Lösungen (Tab. 4(b)) [13].

Dagegen wird bei der Umsetzung von III mit Wasserstoff in Benzol ein chlorverbrücktes Dimeres VI erhalten (^{31}P : δ 31.2 ppm, $^1J(\text{RhP})$ 183 Hz), welches sich als hydrierinaktiv erweist. Zusatz von Methanol zur Lösung bzw. völliger Wechsel des Lösungsmittels führt unter Spaltung der Chlorbrücken zum solvensstabilisierten Monomeren des Typs VII (Gl. 2) und damit zum hydrieraktiven Komplex.

Um aus den kovalenten $(\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Cl})\langle \text{P} \rangle\text{-COOR})$ -Komplexen nach der Reaktion mit Wasserstoff aktive Hydrierkatalysatoren zu erhalten, ist es notwendig, eine Dissoziation der Rhodium-Chlor-Bindung zu erreichen, und die Dimerisierung zu VI zu verhindern. In Lösung liegen nach Wasserstoffaufnahme Gleichgewichte folgender Spezies vor:



Zunehmende Polarität des verwendeten Lösungsmittels (S) verschiebt das Gleichgewicht nach rechts. In reinem Methanol liegt vorwiegend der dissoziierte Komplex VII vor, was durch vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydrierung von Acetamidozimäureestern gegenüber den ionischen Tetrafluoroboratkomplexen bestätigt wird. Zugabe von Benzol verschiebt das Gleichgewicht nach links. Ein Teil des Rhodiums liegt hier in der inaktiven Form VI vor, was zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. In reinem Benzol schliesslich liegt das Gleichgewicht auf Seite des schon erwähnten Dimerkomplexes, der hydrierinaktiv ist.

3. Schlussfolgerungen

Die bisphosphinomethylierten Aminosäurederivate bilden mit Rh-Dien-Verbindungen stabile 6-Ring-Chelatsysteme. Im Gegensatz zu den bekannten chiralen

1,3-Bisphosphinen befindet sich in den von uns dargestellten Komplexen das Asymmetriezentrum relativ weit vom Metallatom entfernt in exocyclischer Position.

Der bei der Komplexbildung resultierende 6-Ring wird durch die Substitution am Ringatom 4 bevorzugt die chair-Konformation als stabilste Form einnehmen, wobei anhand von Modelluntersuchungen das asymmetrische C-Atom zwangsläufig in equatorialer Position zu finden ist. Grosse Substituenten am Asymmetriezentrum begünstigen diese chair-Konformation, welche auf Grund einer Symmetrieebene achiral ist. Mit 1,3-Bisphosphinen lassen sich bei der Hydrierung von Aminosäurevorstufen nur dann hohe Enantiomerenüberschüsse erreichen, wenn durch Ringsubstituenten eine für die asymmetrische Induktion erforderliche Chiralität des Ringgerüsts als skew-Konformation erzielt wird. Die Hydrierungen von 2-Acetamidozimtsäure mit Skewphos * in 90%iger und mit Chairphos ** in 20%iger optischer Ausbeute belegen diese Aussagen nachdrücklich [9].

Unter den angeführten Gesichtspunkten sind die für die Mehrzahl der von uns untersuchten 1,3-Bisphosphine erzielten optischen Ausbeuten von 30–35% relativ hoch. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen steht der beobachtete Rückgang des Enantiomerenüberschusses bei Valin- und Leucin-Derivaten. Eine erhöhte asymmetrische Induktion durch Veränderungen am chiralen Zentrum ist wenig wahrscheinlich.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon durchgeführt. Die Darstellung der optisch aktiven Phosphine sowie die katalytischen Hydrierungen erfolgten nach den schon veröffentlichten Vorschriften [2]. Die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 bei 81.026 bzw. 50.327 MHz aufgenommen.

Die Ausgangskomplexe $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ und $[(\text{NBD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ wurden nach Literaturvorschriften präpariert [14,15].

Rh(Cl)[(Ph₂PCH₂)₂NCH(CH₃)COONa]₂ (I)

90 mg (0.19 mmol) $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ werden in 10 ml Benzol gelöst. Unter Rühren werden auf einmal 195 mg (0.38 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COONa}$ zugegeben. Im Verlaufe von 1 h bildet sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 140 mg (65% bezogen auf eingesetztes (Phosphin)). Fp: 248°C (Zers.). Elementaranalyse: ber.: C, 60.2; H, 4.8; N, 2.4, Cl, 3.1. $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Na}_2\text{ClRh}$ gef.: C, 58.5; H, 4.5; N, 2.1; Cl, 3.5%. ^{13}C -NMR (CD_3OD): CH_3 16.8 ppm; CH_2 69.3 ppm; CH 57.2 ppm (T); $^3\text{J}(\text{PCNC})$ 9 Hz; CO 179.7 ppm.

Wird die doppelte Menge Phosphin eingesetzt ($\text{Rh}/\text{P} = 1/4$), so bildet sich dieser Komplex quantitativ.

[(NBD)Rh(Cl)(Ph₂PCH₂)₂NCH(CH₃)COONa]

90 mg (0.19 mmol) $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ werden in 10 ml Methanol mit 195 mg (0.38 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COONa}$, gelöst in 5 ml Methanol, versetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich rotbraun. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum eingeeengt, der Komplex wird mit Ether gefällt.

* Skewphos = 2,4-Bis(diphenylphosphino)pentan.

** Chairphos = 1,3-Bis(diphenylphosphino)butan.

abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 191 mg (74% der Theorie). Fp: 218°C (Zers.). Elementaranalyse: ber.: C, 58.6; H, 4.9; N, 1.9. $C_{36}H_{36}NO_2P_2RhNaCl$ gef.: C, 56.3; H, 4.9; N, 1.8%. ^{13}C -NMR (CD_3OD): CH_3 17.2 ppm; CH_2 67.7 ppm; CH 69.5 ppm (T); $^3J(PCNC)$ 7 Hz; CO 180.0 ppm.

Behandelt man den Komplex mit einer Mischung aus Methylenchlorid und Wasser, so gelingt es, das NaCl zu entfernen. Die organische Phase enthält dann den chloridfreien Komplex (II).

[(NBD)Rh(Cl)(Ph₂PCH₂)₂NCH(CH₃)COOCH₃] (III)

90 mg (0.19 mmol) [(NBD)(RhCl)₂] werden in 10 ml Methanol gelöst, dazu gibt man unter Rühren 200 mg (0.4 mmol) (Ph₂PCH₂)₂NCH(CH₃)COOCH₃, gelöst in 5 ml Methanol. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Ether verrieben. Es resultiert ein rotbrauner Feststoff, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 236 mg (81% der Theorie). Fp. 140–145°C (Zers.). Elementaranalyse: ber.: C, 60.8; H, 5.3; N, 1.9. $C_{37}H_{39}NO_2P_2ClRh$ gef.: C, 58.7; H, 5.0; N, 1.8%.

[(NBD)Rh(Ph₂PCH₂)₂NCH(CH₃)COOCH₃]BF₄ (IV)

90 mg (0.19 mmol) [(NBD)(RhCl)₂] werden in 30 ml Aceton mit 80 mg (0.4 mmol) AgBF₄ versetzt. Danach wird vom AgCl-Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 200 mg (0.4 mmol) (Ph₂PCH₂)₂NCH(CH₃)COOCH₃, gelöst in 5 ml Aceton, unter Rühren versetzt. Es beginnt ein rotbrauner Feststoff auszufallen. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch auf –10°C gekühlt, der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 246 mg (79% der Theorie) Fp: 118–120°C (Zers.). Elementaranalyse: ber.: C, 56.8; H, 5.0; N, 1.8. $C_{37}H_{39}NO_2P_2BF_4Rh$ gef.: C, 55.1; H, 4.7; N, 1.7%.

Literatur

- 1 P. Pino und G. Consiglio in M. Tsutsui (Ed.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1979, p. 519.
- 2 K. Kellner, A. Tzschach, Zs. Nagy-Magos und L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 307.
- 3 K. Kellner, W. Hanke und A. Tzschach, *Z. Chem.*, im Druck.
- 4 K. Kellner, W. Hanke und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 21 (1981) 403.
- 5 V. Capler, G. Comisso und V. Sunjić, *Synthesis*, 2 (1981) 85.
- 6 L. Markó und J. Bakos in R. Ugo (Ed.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 4, D. Reidel Publ. Company, Dordrecht, 1981.
- 7 H.B. Kagan in G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 463.
- 8 H.B. Kagan, J.C. Fiaud, C. Hoornaert, D. Meyer und J.C. Poulin, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88 (1979) 923.
- 9 P.A. McNeil, N.K. Roberts und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2273.
- 10 J.M. Brown und B.A. Murrer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1982) 489.
- 11 J. Bakos, I. Tóth und L. Markó, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 5427.
- 12 D.A. Slack, I. Greveling und M.C. Baird, *Inorg. Chem.*, 11 (1979) 3125.
- 13 J.M. Brown, P.A. Chaloner, A.G. Kent, B.A. Murrer, P.N. Nicholson, D. Parker und P.J. Sidebottom, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 263.
- 14 E.W. Abel, M.A. Bennet und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.
- 15 R. Usón und L.A. Oro, *Trans. Met. Chem.*, 1 (1979) 55.