

Journal of Organometallic Chemistry, 368 (1889) 213–221
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09827

Synthese von Derivaten des chiralen Ferrocenphosphan-Chelatliganden (BPPFA)

Rolf Sihler, Udo Werz* und Hans-Albert Brune

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)
 (Eingegangen den 12. Januar 1989)

Abstract

Derivatives of the chiral ferrocenylphosphane ligand BPPFA (= *N,N*-dimethyl-1-[1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamine were synthesized by modification of the diphenylphosphino group and replacement of the *N,N*-dimethylaminoethyl group with the hydroxyethyl, ethylacetate and vinyl groups. The synthesis of the *N,N*-dimethylaminoethyl-ferrocene which is a central intermediate in the synthesis of the ferrocenyl ligands has been improved.

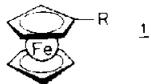
Zusammenfassung

Derivate des chiralen Ferrocenylphosphanliganden BPPFA (= *N,N*-Dimethyl-1-[1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin wurden durch Modifizieren der Diphenylphosphino-Gruppe und Austausch der *N,N*-Dimethylaminoethyl-Gruppe gegen die Hydroxyethyl-, Ethylacetat- und Vinyl-Gruppe synthetisiert. Die Synthese der für die Synthese der Ferrocenyliganden zentralen Ausgangsverbindung *N,N*-Dimethylaminoethyl-ferrocen wurde verbessert.

Die chiralen Ferrocenylphosphanliganden **BPPFA 2** und **BPPFOH 3** sind als wirkungsvolle Liganden für rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierungen un-

Tabelle 1

Vorstufen 1 der Ferrocenligand-Synthesen mit deren Bezeichnungen

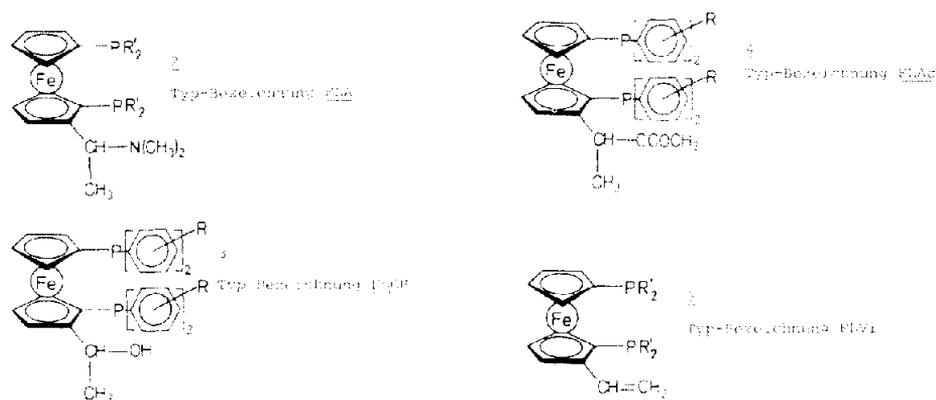


R	Bezeichnung
Acetyl	FAc
1-Hydroxy-ethyl	FOH
1-Acetoxy-ethyl	FAC
1- <i>N,N</i> -Dimethylamino-ethyl	FA

gesättigter Verbindungen bekannt [1]. Wir modifizierten die Liganden durch Einführen von Substituenten in die Phenylreste der Bisphenylphosphino-Gruppe in verschiedenen Positionen zum Phosphor und Ersetzen der Phenyl- gegen Cyclohexylreste. Anstelle der chiralen *N,N*-Dimethylaminoethyl-Gruppe wurde die chirale Hydroxyethyl-, Ethylacetat- und die nicht chirale Vinyl-Gruppe eingeführt. Die synthetisierten Liganden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Synthetisierte Ferrocenphosphan-Liganden des Typs **FLA2**, **FLOH 3**, **FLAc 4** und **FLVi 5** und deren Bezeichnungen



Typ	R bzw. R'	Bezeichnung
FLA	Phenyl	BPPFA
FLA	2-Methylphenyl	B(2-Me)PPFA
FLA	3-Methylphenyl	B(3-Me)PPFA
FLA	4-Methylphenyl	B(4-Me)PPFA
FLA	4-Methoxyphenyl	B(4-MeO)PPFA
FLA	2-Trifluoromethylphenyl	B(2-CF ₃)PPFA
FLA	3-Trifluormethylphenyl	B(3-CF ₃)PPFA
FLA	4-Trifluormethylphenyl	B(4-CF ₃)PPFA
FLA	4-Fluorphenyl	B(4-F)PPFA
FLA	2,4,6-Trimethylphenyl	B(2,4,6-Me)PPFA
FLA	Cyclohexyl	B(Cy)PFA
FLOH	H	BPPFOH
FLOH	4-Fluor	B(4-F)PPFOH
FLOH	2-Trifluormethyl	B(2-CF ₃)PPFOH
FLOH	3-Trifluormethyl	B(3-CF ₃)PPFOH
FLOH	4-Trifluormethyl	B(4-CF ₃)PPFOH
FLAc	H	BPPFAc
FLAc	4-Fluor	B(4-F)PPFAc
FLAc	2-Trifluormethyl	B(2-CF ₃)PPFAc
FLAc	3-Trifluormethyl	B(3-CF ₃)PPFAc
FLAc	4-Trifluormethyl	B(4-CF ₃)PPFAc
FLVi	2-Methyl	B(2-Me)PPFVi
FLVi	2,4,6-Trimethyl	B(2,4,6-Me)PPFVi
FLVi	Cyclohexyl	B(Cy)PFVi

Die Synthese der Liganden erfolgte durch Modifikation der Literaturangaben gemäß Schema 1.

1. Syntheseweg zur Darstellung von *N,N*-Dimethylamino-1-ferrocenyl-ethylamin (Bezeichnungen siehe Tab. 1) [2]

Ferrocen + Acetylchlorid → **FAc** (88%)

FAc + Natrium-(dihydrido-bismethoxy-ethoxyaluminat)(Red-Al) → **FOH** (85%)

FOH + Acetanhydrid → **FAc** (99.6%)

FAc + Dimethylamin → **FA** (76%)

Racematspaltung von **FA** mit Weinsäure

Schema 1. Eingeschlagener Syntheseweg zur Darstellung der verschiedenen Ligandentypen.

2. Synthesen der Ferrocenylligand-Derivate (Bezeichnungen siehe Tab. 2) [3]

FA + Butyllithium/Tetramethylethyldiamin + Cl-PR₂ bzw. Cl-PR₂' (R bzw. R' siehe Tabelle 2) → **FLA 2**

FLA 2 + Acetanhydrid → **FLAc 4** + **FLVi 5**

FLA 4 + Butyllithium → **FLOH 3**

Die in der Literatur [3] beschriebene Synthese von **FA** wurde im ca. 2 Molmaßstab durchgeführt. Das Acetylferrocen mußte zur Entfernung von Dichlormethanresten sublimiert werden, da sonst die anschließende Reduktion zu **FOH** mit Red-Al scheiterte.

Der limitierende Schritt nach der Literaturvorschrift [2] war die Veresterung von **FOH** mit Essigsäure. Die klassische Methode der säurekatalysierten azeotropen Veresterung führte in beträchtlich schwankenden Ausbeuten (30–50%) zu stark verunreinigten Produkten. Durch den Einsatz des Acylierungskatalysators 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) [4] konnte diesen Reaktionsschritt wesentlich verbessert werden. Ein Zusatz von 2 mol-% DMAP beschleunigte die Reaktion derart, daß nach 10 min nur noch Spuren des Edukts nachgewiesen werden konnten. Das Produkt fiel mit befriedigender Reinheit nahezu quantitativ an. Die Gesamtausbeute an **FA** bezogen auf Ferrocen konnte auf 57% gesteigert werden; dies kommt in etwa einer Verdoppelung der Literaturausbeute gleich.

Bei der Synthese des **BPPFA** gemäß der Literaturvorschrift [3] wurde festgestellt, daß der für die Lithiierung eingesetzte Diethylether unbedingt frisch absolutiert und destilliert eingesetzt werden mußte, da sonst die Lithiierung nicht reproduzierbar verlief. Die Reinigung der **FLA**-Liganden war z.T. problematisch. Das DC der Rohprodukte zeigte bis zu 10 Bestandteile an, von denen zwei oder drei die typische braune Farbe der Ferrocenderivate zeigten. Es handelte sich dabei um nicht umgesetztes **FA**, den gewünschten Liganden und das dreifach phosphorylierte Ferrocenderivat. Als weitere Bestandteile konnten meistens das dem eingesetzten Chlorphosphan entsprechende Diphosphan (+ dessen Oxide), die Phosphinige Säure

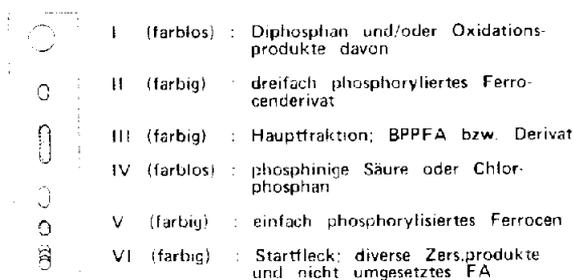


Fig. 1. Typischen DC-Chromatogramm der rohen **FLA**.

und Chlorphosphan identifiziert werden. Figur 1 zeigt ein typisches DC-Chromatogramm.

Eine quantitative Trennung der Rohprodukte war meist ziemlich problematisch. In jedem Fall wurde zunächst eine Umkristallisation versucht. Gelingt damit keine befriedigende Reinigung, dann wurde mittels SC getrennt, wobei eine Fraktion, die die Komponenten II, III, IV und wenig V enthielt (siehe Fig. 1), isoliert werden konnte. Diese Fraktion wurden dann einer weiteren SC-Trennung unterworfen. Das so erhaltene Produkt wurde, wenn möglich, umkristallisiert. Gelingt dies nicht, dann wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Im allgemeinen erleichterten elektronenziehende Substituenten in den Phenylringen die SC-Reinigung.

Die Reaktion von α -Ferrocenyl-alkylaminen mit Estern bzw. mit Anhydriden zu α -Ferrocenyl-alkylestern (Nesmejanov-Reaktion) ist in Literatur [5] beschrieben. Die Acetat-Liganden **FLAc** wurden analog durch Umsetzung der **FLA** mit Acetanhydrid erhalten. Die Synthese von **BPPFAc** ist bekannt [3]. Es stellte sich heraus, daß der Reaktionsverlauf von den Substituenten an den Phenylringen abhing. Alle mit elektronenziehenden Substituenten versehenen **FLA** reagierten unabhängig von der Stellung der Substituenten unter Bildung der gewünschten **FLAc**. Elektronenziehende Substituenten und die Cyclohexyl-Gruppe dagegen führten zur Bildung der **FLVi**, die wahrscheinlich Oligomere bildeten. Die Zusammensetzung der Rohprodukte war bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen von den Substituenten und deren Stellung abhängig. **B(2-Me)PPFAc** fiel mit **B(2-Me)PPFVi** mit Verhältnis von ca. 2/1 an. Bei der notwendigen SC (Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe III) konnte nur noch **B(2-Me)PPFVi** eluiert werden. Anstelle von **B(3-Me)PPFAc** und **B(4-MeO)PPFAc** konnte vermutlich nur polymeres Material erhalten werden (die

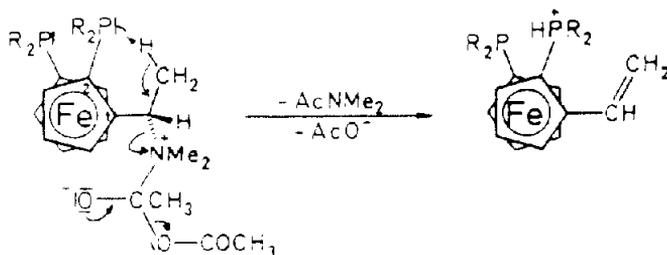


Fig. 2. Denkbarer Mechanismus zur Eliminierungsreaktion der **FLA 2** zu den **FLVi 5** mittels Acetanhydrid. Die Abhängigkeit der Reaktion von der Basizität der Phosphinogruppen wird durch diesen Mechanismus ersichtlich.

Rückstände wurden nicht näher untersucht). **B(Cy)PFAc** konnte nicht isoliert werden, dafür aber das entstandene **B(Cy)PFVi**. Die erhaltenen Ergebnisse sprechen dafür, daß Nesmejanov-Reaktionen mit **FLA** sehr empfindlich von der Elektronendichte an den Phosphoratomen abhängen. Vermutlich ist die erhöhte Basizität des Phosphors verantwortlich für die ablaufende Eliminierung. Denkbar wäre hier ein anchimerer Effekt. In Fig. 2 ist ein möglicher Mechanismus dargestellt.

Aus den **FLAc** konnten die **FLOH** mittels Butyllithium analog zur Literaturvorschrift [3] dargestellt werden. Als eine im geringen Ausmaß ablaufende Nebenreaktion wurde in einem Fall die Abspaltung einer Bisarylphosphino-Gruppe beobachtet.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian EM 360 L (60 MHz)-Spektrometer, die Massenspektren (FD und EI) auf einem Varian MAT 711-Massenspektrometer aufgenommen. Die Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer 241-Polarimeter bestimmt. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (70–200 mesh) der Firma Merck, Darmstadt und Aluminiumoxid (100–125 mesh) neutral der Firma Fluka, Neu-Ulm durchgeführt. Die Gele wurden auf die Aktivitätsstufe III nach Brookmann [6] eingestellt und mit 1% Fluoreszenzindikator F 254 versetzt. Als Laufmittel dienten Toluol und Dichlormethan, denen Ethanol bzw. Isopropanol in verschiedenen Konzentrationen zugemischt wurde. Die Chlorphosphane ClPR_2 bzw. ClPR'_2 (R und R' siehe Tabelle 2) wurden durch Umsetzen von Diethylphosphit mit Grignard-Reagenz zu den entsprechenden Phosphinigen Säuren [7] und anschließende Halogenierung mit Phosphortrichlorid erhalten [8]. Die Darstellung von *N,N*-Dimethyl-1-ferrocenyl-ethylamin (**FA**) wurde bis auf die im Text angegebenen Modifikationen nach [2] durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden, soweit notwendig, nach laborüblichen Methoden absolutiert [9].

Darstellung der Diethylamino-Ferrocenylliganden (FLA)

Die allgemeine Arbeitsvorschrift ist [3] entnommen. Die Reaktionen wurden mit gut getrocknetem und unter Schutzgas aufbewahrt *N,N*-Dimethyl-1-ferrocenyl-ethylamin, frisch destilliertem, absolutem Diethylether und TMEDA durchgeführt und ausgeheizte Reaktionsgefäße verwendet.

Man bereitet eine ca. 0,5–1 millimolare Lösung von x mol **FA** in Diethylether. Dazu tropft man unter Schutzgas bei Raumtemperatur $1,2x$ mol einer 1,5 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan und rührt 1 h. Die Innentemperatur sollte während der Prozedur 25°C nicht überschreiten. Man gibt anschließend eine Mischung von $1,3x$ mol Butyllithium und $1,2x$ mol TMEDA hinzu und rührt 5 h. Der Ansatz wird dann mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und langsam mit $3x$ mol Chlorphosphan versetzt. Feste Chlorphosphane werden in Diethylether oder Tetrahydrofuran gelöst zugegeben. Nach der Zugabe wird das Kühlbad entfernt und der Ansatz über Nacht gerührt. Die erhaltene Suspension wird zur Hydrolyse in eine gesättigte Lösung von Natriumhydrogencarbonat gegossen. Die wässrige Phase wird zweimal mit 50–100 ml Benzol oder Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird isoliert und mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das anfal-

lende Rohprodukt kann in günstigen Fällen aus Ethanol umkristallisiert werden. Meistens wird aber eine säulenchromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte notwendig sein.

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **BP-PFA**; brauner Feststoff; Ausbeute 53%; Schmp. 138–139 °C (139–140 °C [3]); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +325^{\circ}$ (*c* 0.41, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.7\text{--}7.0$ (20H, m), 4.4–4.2 + 4.1–3.8 + 3.7–3.4 (7H + 1H, je m); 1.70 (6H, s), 1.15 (3H, d); MS (EI): $m/e = 625$ (M^+); Analyse: gef.: C, 72.88; H, 5.91; N, 2.32. $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{FeNP}_2$ (625.5) ber.: C, 72.97; H, 5.96; N, 2.24%.

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-2-methyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(2-Me)PPFA**; brauner Feststoff, Ausbeute 48%; Schmp. 215–218 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +211^{\circ}$ (*c* 0.5, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.4\text{--}6.6$ (16H, m); 4.5–3.5 (7H + 1H, m); 2.93 + 2.48 + 2.42 + 2.10 (je 3H, s), 1.72 (6H, s), 1.05 (3H, d); Analyse: Gef.: C, 73.96; H, 7.43; N, 2.05. $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{FeNP}_2$ ber.: C, 74.01; H, 6.65; N, 2.05%.

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-3-methyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(3-Me)PPFA**; braunes Öl, Ausbeute 20%; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +236^{\circ}$ (*c* 0.5, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.6\text{--}6.6$ (16H, m), 4.4–4.3 + 4.1–3.8 + 3.7–3.5 (7H + 1H, je m); 2.27 + 2.22 + 2.18 (je 3H, s); 1.77 (6H, s); 1.13 (3H, s); MS(FD): $m/e = 681$ (M^+).

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-4-methyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(4-Me)PPFA**; das Produkt erstarrte nach einiger Zeit glasartig, kein def. Schmp.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +227^{\circ}$ (*c* 0.49, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.7\text{--}6.8$ (16H, m), 4.2–4.5 + 4.2–3.8 + 3.7–3.4 (7H + 1H, je m), 2.3 (12H, verbreitertes Singulett), 1.75 (6H, s), 1.17 (3H, d); MS(FD): $m/e = 681$ (M^+).

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-4-methoxy-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(4-MeO)PPFA**; braunes Öl, Ausbeute 32%; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +250^{\circ}$ (*c* 0.51, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.7\text{--}6.5$ (16H, m), 4.4–3.8 (5H + 1H, m); 3.77 + 3.74 + 3.70 (je 3H, s), 3.4–3.7 (3H + 2H, m); 1.71 (6H, s); 1.13 (3H, d); MS(FD): $m/e = 745$ (M^+).

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-2-trifluormethylphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(2-CF₃)PPFA**; brauner Feststoff, Ausbeute 45%; Schmp. 218 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +161^{\circ}$ (*c* 0.51, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.9\text{--}6.9$ (16H, m); 4.6–4.4 + 4.3–4.1 + 4.1–3.8 + 3.7–3.5 (7H + 1H, je m), 1.60 (6H, s), 1.00 (3H, d); MD (FD): $m/e = 897$ (M^+); Analyse: gef.: C, 56.13; H, 4.22; N, 1.80. $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{FeNP}_2$ (897.5) ber.: C, 56.21; H, 3.71; N, 1.56%.

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-3-trifluormethylphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(3-CF₃)PPFA**; das Produkt fiel als glasartig erstarrter Feststoff an, Ausbeute 53%; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +183^{\circ}$ (*c* 0.55, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 8.0\text{--}7.1$ (16H, m), 4.6–4.3 + 4.2–3.8 + 3.6–3.4 (7H + 1H, je m), 1.67 (6H, s), 1.10 (3H, d); Analyse: gef.: C, 56.06; H, 3.70; N, 1.54. $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{FeNP}_2$ ber.: C, 56.21; H, 3.71; N, 1.56%.

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(bis-4-trifluormethylphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(4-CF₃)PPFA**; das Produkt fiel als glasartig erstarrter, brauner Feststoff an, Ausbeute 42%; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +183^{\circ}$ (*c* 0.55, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 8.0\text{--}7.0$ (16H, m), 4.5–4.3 + 4.2–4.0 + 3.7–3.5 (7H + 1H, je m), 1.70 (6H, s), 1.12 (3H, d); MS(FD): $m/e = 897$ (M^+); Analyse: gef.: C, 56.12; H, 4.07; N, 1.54. $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{FeNP}_2$ (897.5) ber.: C, 56.21; H, 3.71; N, 1.56%.

(*R*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*S*)-1',2-bis-(di-4-fluor-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylamin **B(4-F)PPFA**; brauner Feststoff, Ausbeute 39%; Schmp. 120–122 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -270^{\circ}$ (*c* 0.49, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.7\text{--}6.6$ (16H, m), 4.6–4.4 + 4.4–3.9 + 3.6–3.3 (7H + 1H, je m), 1.70 (6H, s), 1.13 (3H, d); Analyse: gef.: C, 65.43; H, 4.76; N, 2.15. $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{F}_4\text{FeNP}_2$ (697.5) ber.: C, 65.44; H, 4.77; N, 2.01%.

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)]1',2-bis-(bis-2,4,6-trimethylphenylphosphino)ferrocenyl]-ethylamin **B(2,4,6-Me)PPFA**; brauner Feststoff, Ausbeute 36%; Schmp. 187–191 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +206^{\circ}$ (*c* 0.54, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.0\text{--}6.4$ (8H, m), 4.5–4.3 + 4.2–4.0 + 3.9–3.7 (7H + 1H, je m), 2.20 + 2.16 + 2.20 (36H, je s), 1.75 (6H, s), 1.13 (3H, d); MS (FD): $m/e = 793$ (M^+).

(*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-[(*R*)-1',2-bis-(dicyclohexylphosphino)ferrocenyl]-ethylamin **B(Cy)PFA**; braunes Öl, Ausbeute 52%; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17.8^{\circ}$ (*c* 0.63, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 4.4\text{--}3.9$ (7H + 1H, m), 2.10 (6H, s), 2.0–0.7 (47H, m).

Darstellung der Ethylacetat-Liganden (FLAc)

Die Reaktionen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift von Yamamoto und Mitarbeiter [3] durchgeführt. Das eingesetzte Acetanhydrid wurde durch Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat absolutiert und durch Anlegen von Vakuum entgast. Das Reagenz wurde unter Argon aufbewahrt.

Pro mmol umzusetzendes FLA nimmt man 3 ml Acetanhydrid, gibt die Komponenten in einen kleinen Rundkolben, evakuiert und erhitzt bei 100 °C Badtemperatur. In Einzelfällen fielen die Produkte aus dem überschüssigen Acetanhydrid aus, wenn man die Ansätze auf –20 °C abkühlte. War dies nicht der Fall so wurde das Acetanhydrid unter Anlegen von Vakuum möglichst vollständig entfernt, der verbliebene Rückstand in Dichlormethan gelöst, 10%-ige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben und intensiv gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die erhaltenen Rohprodukte wurden durch SC (Kieselgel) gereinigt. Das Kieselgel mußte zuvor durch Zugabe von Wasser desaktiviert werden, da die Acetate leicht Essigsäure eliminieren.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylacetat **BPPFAc**; brauner Feststoff, Ausbeute 88%; Schmp. 122 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +315^{\circ}$ (*c* 0.52, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.6\text{--}6.9$ (20H, m), 6.10 (1H, zwei Quartetts, $^4J[\text{P,H}] = 2.4$ Hz), 4.6–4.3 + 4.2–4.0 + 3.7–3.5 (7H, je m), 1.50 (3H, d), 1.13 (3H, s); MS (EI): $m/e = 640$ (M^+); Analyse: gef.: C, 71.20; H, 5.29. $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (640.5) ber.: C, 71.26; H, 5.35%.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-2-trifluormethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylacetat **B(2-CF₃)PPAc**; brauner Feststoff, Ausbeute 60%; Schmp. 207–210 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +124^{\circ}$ (*c* 0.47, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 8.0\text{--}6.9$ (16H, m), 5.95 (1H, dq, $^4J[\text{P,H}] = 2.8$ Hz), 4.7–4.5 + 4.4–4.3 + 4.1–4.0 + 3.9–3.8 + 3.7–3.6 (7H, je m), 1.37 (3H, d), 1.13 (3H, s); Analyse: gef.: C, 56.26; H, 4.17. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (912.5) ber.: C, 55.28; H, 3.31%.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-3-trifluormethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylacetat **B(3-CF₃)PPFAc**; braunes Öl, Ausbeute 56%; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +202^{\circ}$ (*c* 0.55, Chloroform); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 7.9\text{--}7.0$ (16H, m), 6.13 (1H, dq, $^4J[\text{P,H}] = 2.5$ Hz), 4.7–4.3 + 4.2–4.0 + 3.7–3.5 (7H, je m), 1.53 (3H, d), 1.20 (3H, s); MS (EI): $m/e = 912$ (M^+); Analyse: gef.: C, 55.70; H, 3.29. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (912.5) ber.: C, 55.28; H, 3.31%.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-4-trifluormethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethylacetat **B(4-CF₃)PPFAc**; brauner Feststoff, Ausbeute 64%; Schmp. 87–90 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} =$

+ 207° (*c* 0.39, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.8–7.0 (16H, m), 6.10 (1H, dq, ⁴J[P,H] = 2.8 Hz), 4.7–4.4 + 4.3–4.1 + 3.8–3.5 (7H, je m); MS (FD): *m/e* = 912 (*M*⁺); Analyse: gef.: C, 54.59; H, 4.07. C₄₂H₃₀F₁₂FeO₂P₂ (912.5) ber.: C, 55.28; H, 3.31%.

(*R*)-1-[(*S*)-1',2-Bis-(bis-4-fluor-phenylphosphinoferrocenyl)-ethylacetat **B(4-F)PPFAC**; brauner Feststoff, Ausbeute 75%; Schmp. 135–136° C; [α]_D²⁰ = –267° (*c* 0.5, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.5–6.6 (16H, m), 6.10 (1H, dq, ⁴J[P,H] = 3 Hz), 4.7–4.0 + 3.7–3.0 (7H, je m), 1.50 (3H, d), 1.25 (3H, s); MS (EI): *m/e* = 712 (*M*⁺); Analyse: gef.: C, 64.25; H, 4.32. C₃₈H₃₀F₄FeO₂P₂ (712.5) ber.: C, 64.06; H, 4.24%.

Darstellung der Vinyl-Liganden (FLVi)

Diese Verbindungen fielen bei der Darstellung der FLAc als Nebenprodukte und z.T. auch als Hauptprodukte an. Eine Reindarstellung war meist durch die Polymerisationsneigung der Vinylverbindungen nicht möglich. Es werden hier nur diejenigen Verbindungen beschrieben, bei denen größere Mengen mit befriedigender Reinheit durch SC isoliert werden konnten. Die Arbeitsvorschrift entspricht den Angaben zur Darstellung der FLAc.

1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-2-methyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethen **B(2-Me)PPFVi**; brauner Feststoff, Ausbeute 54%; Schmp. 221–223° C; [α]_D²⁰ = +222° (*c* 0.56, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.7–6.6 (16H, m), 6.40 (1H, dd, ³J[H,H] *cis/trans* = 11/18 Hz), 5.13 (1H, d), 4.87 (1H, d), 4.6–4.5 + 4.4–4.3 + 4.2–3.9 + 3.9–3.5 (7H, je m), 2.77 + 2.33 + 2.03 (3H + 6H + 3H, s); MS (FD): *m/e* = 636 (*M*⁺); Analyse: gef.: C, 75.33; H, 6.09. C₄₀H₃₈FeP₂ (636.5) ber.: C 75.48; H, 6.02%.

1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-2,4,6-trimethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]ethen **B(2,4,6-Me)PPFVi**; brauner Feststoff, Ausbeute 29%; Schmp. 204–208° C; [α]_D²⁰ = +110° (*c* 0.57, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.1–6.3 (8H + 1H, m), 5.17 (1H, d, ³J[H,H] *trans* = 18 Hz), 4.93 (1H, d, ³J[H,H] *cis* = 10 Hz), 4.7–4.4 + 4.3–4.0 + 3.9–3.7 (7H, je m), 2.43 + 2.30 + 1.90 (36H, verbreiterte Singulets).

1-[(*R*)-1',2-Bis-(dicyclohexylphosphino)-ferrocenyl]-ethen **B(Cy)PFVi**; braunes Öl, Ausbeute 30%; [α]_D²⁰ = –271° (*c* 0.63, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 6.90 (1H, d, ³J[H,H] *trans* = 19 Hz), 5.07 (1H, d, ³J[H,H] *cis* = 11 Hz), 4.7–4.5 + 4.4–3.9 (7H, je m), 2.4–0.7 (44H, m); MS (FD): *m/e* = 604 (*M*⁺); Analyse: gef.: C, 70.58, H 9.91, C₃₆H₅₄FeP₂ (604.6) ber.: C, 71.51; H, 9.00%.

Darstellung der Hydroxyl-Liganden (FLOH)

Die Reaktionen wurden nach den Angaben von Yamamoto und Mitarbeiter [3] durchgeführt. *X* mmol FLAc werden in 20 x ml absolutem Diethylether suspensiert, der Ansatz auf –5° C abgekühlt und tropfenweise mit 2.25 x mmol Butyllithium versetzt. Das Kältebad wird nach dem Zutropfen entfernt und der Ansatz 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf einem Eisbad abgekühlt und mit Wasser hydrolysiert. Die etherische Phase wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die abgetrennte Etherphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Der Rückstand wird entweder aus Ethanol umkristallisiert oder zunächst über eine Säule gereinigt und dann umkristallisiert.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocenyl]-ethanol **BPPFOH**; brauner Feststoff, Ausbeute 91%; Schmp. 152–153° C (154–155° C [3]); [α]_D²⁰ = +288° (*c* 0.53, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.8–6.9 (20H, m), 4.90 (1H, q), 4.6–4.3 +

4.3–4.0 + 3.8–3.3 (7H, je m), 1.80 (1H, s), 1.38 (3H, d); MS (EI): $m/e = 598 (M^+)$; Analyse: gef.: C, 72.07; H, 5.44. $C_{36}H_{32}FeOP_2$ (598.5) ber.: C, 72.25; H, 5.39%.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-2-trifluormethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethanol **B(2-CF₃)PPFOH**; brauner Feststoff, Ausbeute 73%; Schmp. 237–239 °C; $[\alpha]_D^{20} = +128^\circ$ (*c* 0.50, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) $\delta = 7.9$ –6.9 (16H, m), 4.87 (1H, q), 4.7–4.2 + 4.1–3.8 + 3.7–3.5 (7H, je m), 1.53 (1H, s), 1.10 (3H, d); MS (FD): $m/e = 870 (M^+)$; Analyse: gef.: C, 55.19; H, 3.35. $C_{40}H_{28}F_{12}OP_2$ (870.4) ber.: C, 55.20; H, 3.24%.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-3-trifluormethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethanol **B(3-CF₃)PPFOH**; das Produkt fiel als glasartig erstarrendes Öl an, Ausbeute 69%; $[\alpha]_D^{20} = +182^\circ$ (*c* 0.52, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) $\delta = 8.0$ –7.0 (16H, m), 4.88 (1H, q), 4.5–4.4 + 4.3–4.1 + 3.7–3.4 (7H, m), 1.73 (1H, s), 1.37 (3H, d); MS (FD): $m/e = 870 (M^+)$; Analyse: gef.: C, 54.33; H, 3.88. $C_{40}H_{28}F_{12}FeOP_2$ (870.4) ber.: C, 55.20; H, 3.24%.

(*S*)-1-[(*R*)-1',2-Bis-(bis-4-trifluormethyl-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethanol **B(4-CF₃)PPFOH**; brauner Feststoff, Ausbeute 70%; Schmp. 213–215 °C; $[\alpha]_D^{20} = +198^\circ$ (*c* 0.60, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) $\delta = 7.8$ –6.9 (16H, m), 4.93 (1H, q), 4.6–4.4 + 4.3–4.1 + 3.7–3.5 (7H, je m), 1.70 (1H, s), 1.43 (3H, d); MS (FD): $m/e = 870 (M^+)$; Analyse: gef.: C, 55.08; H, 3.45. $C_{40}H_{28}F_{12}FeOP_2$ (870.4) ber.: C, 55.20; H, 3.24%.

(*R*)-1-[(*S*)-1',2-Bis-(di-4-fluor-phenylphosphino)-ferrocenyl]-ethanol **B(4-F)PPFOH**; brauner Feststoff, Ausbeute 69%; Schmp. 139–141 °C; $[\alpha]_D^{20} = -244^\circ$ (*c* 0.53, Chloroform); ¹H-NMR (CDCl₃) $\delta = 7.7$ –6.7 (16H, m), 4.87 (1H, q), 4.5–4.3 + 4.3–4.1 + 3.5–3.4 (7H, je m), 1.80 (1H, s), 1.40 (3H, d); MS (FD): $m/e = 670 (M^+)$; Analyse: gef.: C, 64.56; H, 4.25. $C_{36}H_{28}F_{12}FeOP_2$ ber.: C, 64.50; H, 4.21%.

Literatur

- 1 (a) T. Hayashi und M. Kumada, Acc. Chem. Res., 21 (1982) 395; (b) T. Hayashi, Asymmetric Syntheses Catalysed by Chiral Ferrocenylphosphine Transition Metal Complexes, in Proceedings of the IUPAC Symposium on organic Synthesis, 5th Freiburg (Br.) 1984, Blackwell, Oxford, 1985.
- 2 G.W. Gockel und I.K. Ugi, J. Chem. Educ., 49 (1972) 294.
- 3 T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matasumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto und M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 1138.
- 4 A. Hassner, L.R. Krepski und V. Alexanin, Tetrahedron, 34 (1978) 2069.
- 5 A.N. Nesmejanov, E.G. Perevolova, L.S. Shilovtseva und V.D. Tyurin, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd Khim., 11 (1962) 1997.
- 6 B. Loev und M.M. Goodman, Chem. Ind. (London), (1967) 2026.
- 7 Eugen Müller, in Methoden der Organischen Chemie, Bd. XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
- 8 R.E. Montgomery und L.D. Quin, J. Org. Chem., 30 (1965) 2395.
- 9 D.D. Perrin und W.L.F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford, 1980.