

Enantioselektive Katalyse

VII *. Komplexe von $(P(R,S),3R,4R,P'(R,S))$ - 3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidinen. Die Darstellung optisch reiner 1,2-Bisphosphanliganden mit vier Stereozentren, die zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten

Ulrich Nagel *, Bernhard Rieger und Alexander Bublewitz

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 31. Oktober 1988)

Abstract

Diastereomeric mixtures of the palladium, the platinum, and the rhodium complexes were prepared from $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidine (**1a**). The phosphorus atoms in bis $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -1-(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidine-*P,P'*dihalogenopalladium (**2**) can be alkylated stereoselectively with iodomethane. The P–H bonds in **2** open epoxides, and add to Michael systems, to give new ligands, which can be split off from the palladium with cyanide. The three isomerically pure $[(PR,3R,4R,P'R)(PS,3R,4R,-P'S)(PR,3R,4R,P'S)]$ -1-(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidines were prepared via the neutral diiodopalladium complexes. $[(PS,3R,4R,P'S)1$ -(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidine-*P,-P'*]diiodopalladium(II) (**14-1**) was characterised by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Ausgehend von $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**1a**), einem Diastereomerengemisch, wurden Palladium-, Platin- und Rhodiumkomplexe dargestellt. Die Phosphoratome in Bis $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-*P,P'*dihalogenopalladium (**2**) können mit Methyljodid stereoselektiv alkyliert werden. Die P–H-Bindungen in **2** öffnen Epoxide. Außerdem addieren sie an Michaelssysteme, wobei neue Liganden

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

entstehen, die mit KCN vom Palladium abgespalten werden können. Die drei isomerenreinen [(PR,3*R*,4*R*,P'*R*)- bzw. (PS,3*R*,4*R*,P'*S*)- bzw. (PR,3*R*,4*R*,P'*S*)]-1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidine wurden über die neutralen Diiodopalladium-Komplexe dargestellt. [(PS,3*R*,4*R*,P'*S*)-1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P*, *P'*]-diiodopalladium(II) (**14-1**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Einleitung

In letzter Zeit haben wir uns mit der Darstellung von 3,4-Bis(alkylphenylphosphino)pyrrolidinen [2] und ihrer Verwendung als Liganden in Rhodiumkomplexen zur enantioselektiven katalytischen Hydrierung befaßt [1,3]. Diese Liganden enthalten vier aufeinander folgende Stereozentren im Molekül. Da sie bei der Koordination an ein Metall starre Fünfringchelate ausbilden, die vier Stereozentren im Ring enthalten, erlauben sie eine weitgehende Kontrolle der Stereochemie. Dadurch ermöglichen sie auch einen Einblick in den Mechanismus der Enantioselektion bei der katalytischen Hydrierung [1]. Für eine noch genauere Anpassung der Liganden an die jeweilige Katalyse ist es wünschenswert zusätzliche, schwach koordinierende Gruppen einzuführen [4,5]. Diese können vorübergehend an das Metall koordinieren, wodurch sie einen Übergangszustand stabilisieren, und danach leicht wieder abgelöst werden ("hemilabile ligand" [6,7], "Scheibenschereffekt" [8,9]). Dadurch könnte auch die Katalysatorlebensdauer vergrößert werden, da eine Vergrößerung der koordinativen Absättigung die Tendenz zur Spaltung von P-C-Bindungen des Liganden vermindert [10].

Bisher haben wir unsere Liganden durch Alkylierung der 3,4-Bis(Kalium/Lithium-phenylphosphido)pyrrolidine dargestellt. Die Alkylierung liefert nur dann gute Ausbeuten, wenn die Alkylierungsmittel nicht zur Eliminierung neigen. Außerdem werden nur funktionelle Gruppen toleriert, die gegen starke Nukleophile stabil sind [11]. Um diese Einschränkungen zu umgehen, haben wir nach anderen Darstellungsmethoden gesucht. Die Addition der P-H-Bindung in Palladiumkomplexen von Bis(phenylphosphino)pyrrolidinen an Michaelssysteme liefert neue Liganden mit funktionellen Gruppen und ist eine ideale Ergänzung der Alkylierung der Alkalimetallphosphide.

Die Stereozentren (3*R*,4*R*) an den beiden Kohlenstoffatomen des Pyrrolidininges fixieren den Chelatring in der λ -Konformation. Dies führt dazu, daß zwei der vier Reste an den Phosphoratomen eine axiale, zwei eine equatoriale Anordnung einnehmen (vgl. Schema 5). Die Stereozentren an den Phosphoratomen legen dann fest, welcher Rest axial und welcher equatorial steht (vgl. Schema 5). Da jedes Phosphoratom je eine Phenylgruppe trägt und das Kohlenstoffgerüst C₂-symmetrisch ist, ergeben sich drei Diastereomere. Wenn nichts anderes erwähnt ist, sind die im Text angesprochenen Verbindungen ein Gemisch dieser drei Diastereomere. Reine Diastereomere werden durch eine einem Bindestrich nachgestellte Ziffer bezeichnet [12*].

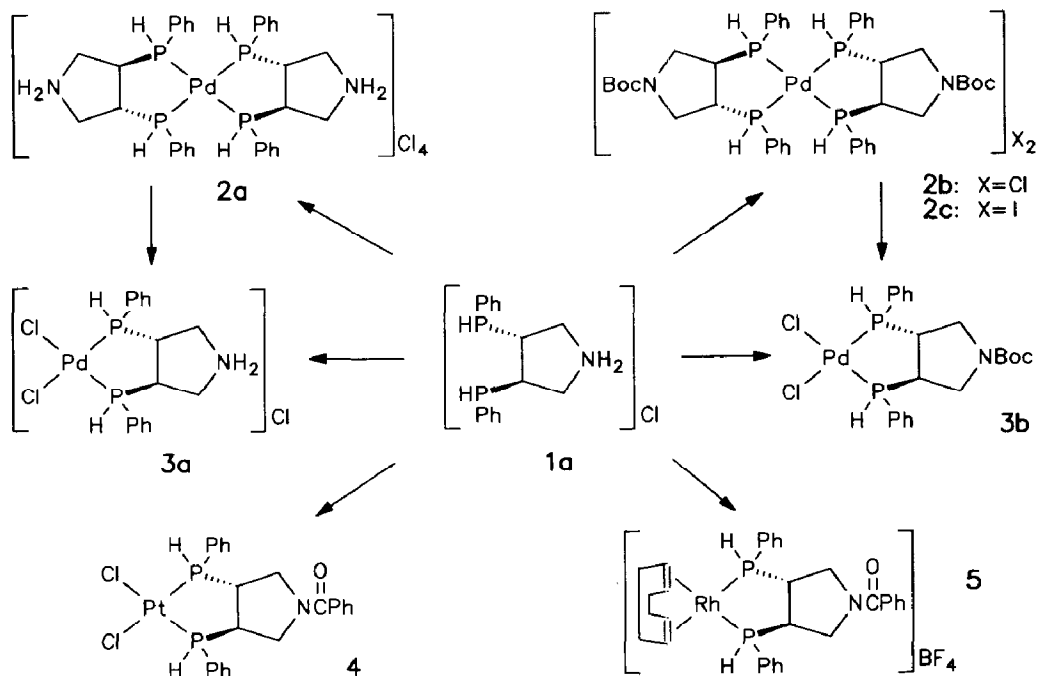
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Ergebnisse und Diskussion

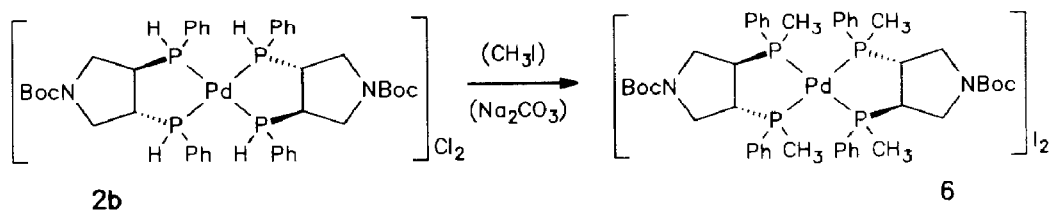
Darstellung einiger Komplexe, ihre Alkylierung

Die von uns aus $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**1a**), dessen Darstellung schon beschrieben wurde [2], erhaltenen Übergangsmetallkomplexe **2–5** sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Zur Darstellung der am N-Atom acylierten Komplexe gibt es zwei Möglichkeiten, zuerst Umsetzung mit dem Metall in Form eines Halogenides oder Olefinkomplexes und anschließend Acylierung des Stickstoffatoms oder die umgekehrte Reihenfolge. Wir haben meist den zweiten Weg bevorzugt. Wie die freien Liganden **1** sind auch die Komplexe **2–5** an den Stereozentren, die durch die Phosphoratome gebildet werden, nicht konfigurationsstabil. Die drei möglichen Diastereomeren lagern sich im Laufe weniger Minuten ineinander um. Umlagerungen der Konfiguration sekundärer Phosphane, die an Palladium komplexiert waren, wurden bereits beobachtet [13]. Aus diesem Grund erscheinen die Komplexe **2–5** als enantioselektive Katalysatoren weniger interessant. Zudem ist die Aktivität des Rhodiumkomplexes **5** als Katalysator für die Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure außerordentlich gering. Dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, daß Rhodium-Phosphankomplexe durch Spaltung der P–C-Bindung und anschließende Bildung von Clustern desaktiviert werden [10]. Die Spaltung der P–C-Bindung ist in **5** schon vorweggenommen. Nach Abhydrieren des 1,5-Cyclooctadien-Liganden dürfte sofort die Bildung von Clustern einsetzen. Die Dihalogenokomplexe **3, 4** sind gegen Basen – es genügt schon Hydrogencarbonat – instabil. Es bilden sich dann



Schema 1. Dargestellte Komplexe.



Schema 2. Alkylierung.

dunkle Lösungen, aus denen keine definierten Verbindungen isoliert werden konnten. Wahrscheinlich verlieren die gebildeten anionischen Phosphidokomplexe ein oder zwei Halogenidionen und es kommt zur Bildung von Clustern. Diese Labilität ist vermutlich auch der Grund, daß bei diesen Komplexen keine ^{31}P -NMR-Signale gefunden werden konnten.

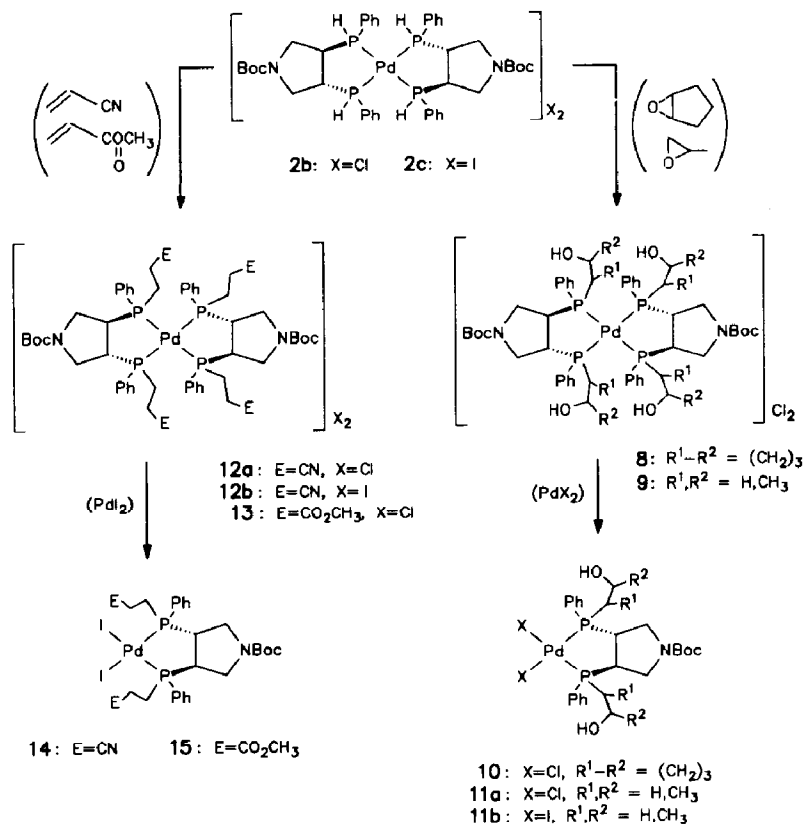
Anders verhalten sich die kationischen Palladiumkomplexe **2**. Die in ihnen enthaltenen an Phosphoratome gebundenen Wasserstoffatome sind durch Basen, wie zum Beispiel Carbonat, leicht abzuspalten. Trotzdem zersetzen sich diese Komplexe nicht, da sie keine Halogenoliganden als Abgangsgruppen enthalten. **2b** läßt sich mit Methyljodid und Natriumcarbonat in Methanol alkylieren.

Dabei bildet sich in sehr langsamer Reaktion der bereits früher beschriebene [2] kationische Palladiumkomplex **6**, der zwei 3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-Liganden **7** enthält. Um das Mischungsverhältnis der drei möglichen diastereomeren Liganden **7-1**, **7-2**, **7-3** in diesem Komplex bestimmen zu können, muß er, wie bereits beschrieben, mit Palladiumiodid und Kaliumiodid in ein Gemisch der neutralen Diiodopalladiumkomplexe überführt werden. Dieses Gemisch läßt sich nun trennen [2] oder ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisieren. **6** enthält allerdings nicht alle drei möglichen Diastereomere des koordinierten Liganden **7**. Im Gegensatz zur Alkylierung der Alkalimetallphosphide bilden sich die Diastereomeren **7-1**, **7-2**, **7-3** bei der Alkylierung des Palladiumkomplexes **2b** nicht im statistischen Verhältnis 1/1/2, sondern im Verhältnis 4/0/6. Das Isomer **7-2** des Liganden **7**, dessen Palladiumkomplexe beide Phenylgruppen in equatorialer Stellung enthalten (vergleiche **14-2** in Schema 5), bildet sich nicht. Wahrscheinlich ist in dem quadratisch planaren Palladium-Komplex **2b** bei der Alkylierung eine Anhäufung von sperrigen Phenylgruppen in der Equatorebene ungünstig, da die vier equatorialen Gruppen sich sehr nahe kommen.

Ohne Basenzusatz wird der kationische Palladiumkomplex **2b** durch Cyclopentoxid oder (*S*)-Propenoxid alkyliert. Die Vollständigkeit der Reaktion ist am Verschwinden der P–H-Bande bei 2240 cm^{-1} im IR-Spektrum und dem Auftauchen der P-Alkylbande bei 1385 cm^{-1} erkennbar. Die gebildeten Komplexe **8**, **9** konnten zwar in die neutralen Dihalogenopalladiumkomplexe **10**, **11** übergeführt werden, diese zeigten jedoch keine identifizierbaren ^{31}P -NMR-Signale. Eine Abspaltung der Liganden vom Palladiumkomplex durch eine Cyanidlösung gelang nicht. Wahrscheinlich koordinieren die Hydroxygruppen der Liganden in der basischen Cyanidlösung unter Abgabe eines Protons und verhindern so die Abspaltung.

Reaktion mit Michaelssystemen

Die Addition von Verbindungen des Typs R_2PH an aktivierte Olefine ist bekannt. Sie verläuft unter Säure- oder Basenkatalyse. Meist verwendet man AIBN

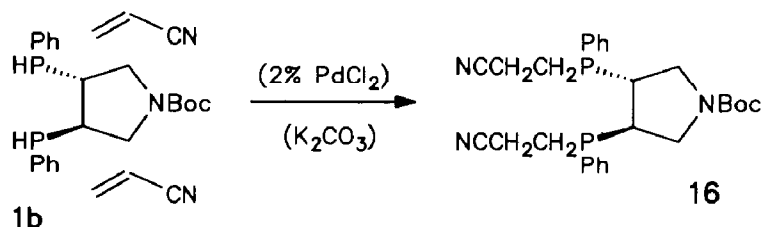


Schema 3. Additionsreaktionen.

als Radikalstarter. Ausbeuten um 80% sind typisch [14]. Es gibt vereinzelte Hinweise auf eine Katalyse dieser Reaktion durch Übergangsmetallkomplexe [15].

Die Reaktion der Verbindung **1b** mit Acrylnitril und KOH oder K₂CO₃ als Base ergibt die gewünschte Additionsverbindungen **16** nur zu 30–40%. Das Hauptprodukt ist ein Gemisch verschiedener Phosphorderivate, die nicht identifiziert werden konnten.

Setzt man eine Lösung der kationischen Bis[bis(phenylphosphino)pyrrolidin]palladium-Komplexe **2b**, **2c** in Methylenchlorid mit einem Michaelssystem um, lagert sich über Nacht an alle vier P–H-Bindungen der Komplexe **2b**, **2c** ein Molekül des Michaelsystems an. Die neutralen Dihalogenopalladiumkomplexe **3,4** reagieren nicht. Durch Zusatz von etwas Methanol und einer katalytischen Menge Kaliumcarbonat



Schema 4. Katalytische Variante der Michaeladdition.

wird die Reaktion stark beschleunigt und ist dann in weniger als zwei Stunden abgeschlossen.

Die Reaktion wird durch eventuell anwesenden Pyrokohlensäure-t-butylester unterdrückt. Wahrscheinlich werden durch dieses Säureanhydrid Basenspuren neutralisiert, die für eine Reaktion erforderlich sind. Die Addition der P–H-Bindung des Phosphans **1b** an Acrylnitril läßt sich auch ohne vorherige Darstellung eines Komplexes mit katalytischen Mengen eines Palladiumsalzes, wie zum Beispiel 2 mol% Palladiumchlorid, durchführen und ist dann über Nacht abgeschlossen. In allen Fällen ist die Umsetzung quantitativ. Als Michaelssystem haben wir vor allem Acrylnitril und Acrylsäuremethylester verwendet. In Vorversuchen war die Reaktion auch mit Acrolein und Atropasäure durchführbar, die Produkte wurden von uns bisher nicht näher untersucht.

Die kationischen Komplexe **12**, **13** zeigen sehr komplizierte ^{31}P -NMR-Spektren, sie enthalten wahrscheinlich Anteile aller sieben möglichen Kombinationen zweier Diastereomere an einem Palladiumatom. Dazu kommt noch die gehinderte Rotation des N-t-Butoxycarbonyl-Restes. Das Mischungsverhältnis der jeweils gebildeten drei diastereomeren Liganden **16**, **17**, die in den Komplexen **12**, **13** enthalten sind, kann leicht festgestellt werden. Zu diesem Zweck werden die Komplexe **12**, **13** analog, wie oben bei der Methylierung beschrieben, in die Neutralkomplexe **14** und **15** umgewandelt. Sowohl bei der Umsetzung mit Acrylnitril als auch mit Acrylsäuremethylester bilden sich die diastereomeren Liganden **16-1**, **16-2**, **16-3** und **17-1**, **17-2**, **17-3** im Verhältnis 4/1/5. Die Bildung des Isomers **16-2** oder **17-2**, das in seinen Komplexen die sperrigen Phenylgruppen equatorial trägt (vergleiche Schema 5), ist offensichtlich ungünstig. Wahrscheinlich ist wie bei der Alkylierung von **2b** mit Methyljodid in den quadratisch planaren Palladium-Komplexen **12** und **13** bei der Anlagerung der Michaelssysteme eine Anhäufung von vier sperrigen Phenylgruppen in der Equatorebene ungünstig.

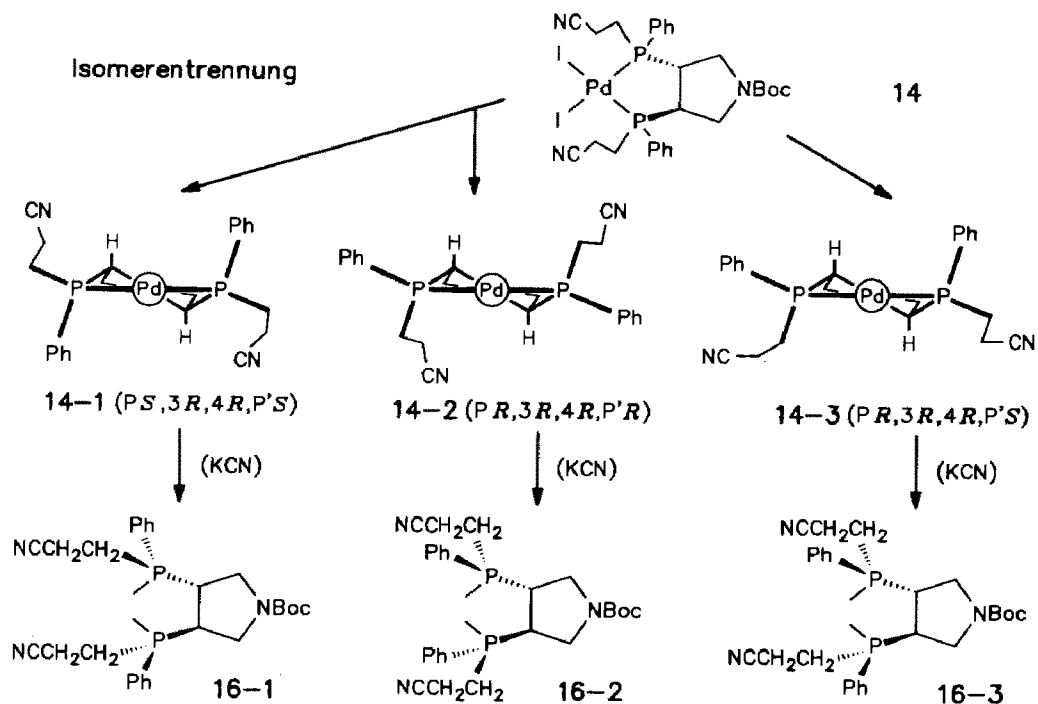
Trennung der drei diastereomeren [P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis-[(2-cyanoethyl)-phenylphosphino]pyrrolidine

Zur Trennung der diastereomeren Liganden führt man die kationischen Komplexe **12** durch Zusatz von PdI_2 und eventuell KI in ein Gemisch der drei diastereomeren, neutralen Diiodopalladiumkomplexe **14** über. Dieses Gemisch läßt sich durch Chromatographie an Kieselgel sehr leicht in zwei Fraktionen zerlegen. Die erste enthält ein Gemisch der beiden C_2 -symmetrischen Komplexe **14-1**, **14-2**, die zweite das reine unsymmetrische Isomer **14-3**. Benutzt man eine sehr leistungsfähige Trennsäule (präparative HPLC) werden auch die beiden C_2 -symmetrischen Komplexe **14-1** und **14-2** getrennt. Man kann sie jedoch auch leicht durch Umkristallisieren trennen, das Isomer mit den axialen Phenylgruppen **14-1** ist etwa dreißig mal besser in Ethanol löslich als das Isomer mit den equatorialen Phenylgruppen **14-2**.

Beim Behandeln einer Methylenchloridlösung der Komplexe **14-1**, **14-2**, **14-3** mit einer wässrigen Cyanidlösung werden die isomerenreinen Liganden **16-1**, **16-2** und **16-3** in nahezu quantitativer Ausbeute freigesetzt.

Röntgenstrukturanalyse

Zur sicheren Festlegung der Konfiguration aller dreier Diastereomere des Liganden **16** war es notwendig eine Kristallstrukturanalyse eines C_2 -symmetrischen



Schema 5. Diastereomerentrennung. Die drei diastereomeren Palladiumkomplexe **14-1**, **14-2**, **14-3** sind zur Verdeutlichung ihrer räumlichen Struktur als Projektionen entlang der Achse Pd–Pyrrolidin-N-Atom gezeichnet. Das N-Atom, der Boc-Rest und die Iod-Atome sind in diesen Formeln weggelassen.

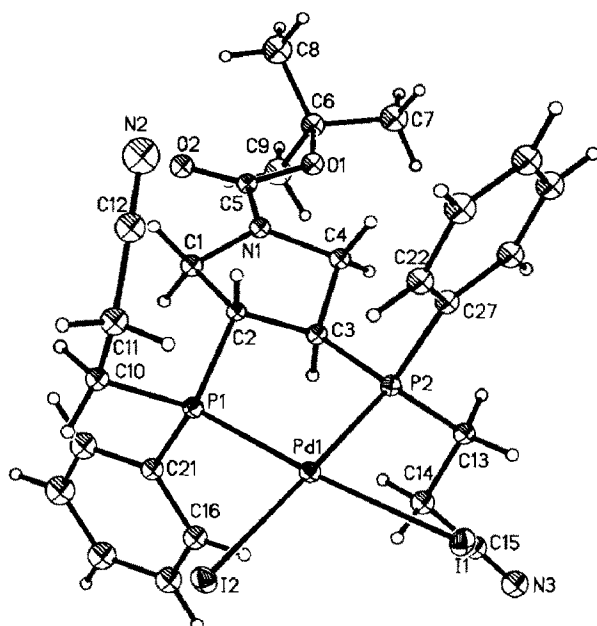


Fig. 1. Molekülstruktur von **14-1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **14-1**

Atom	x	y	z	U
Pd(1)	9135(1)	5000	5161(1)	25(1) ^a
I(1)	11126(1)	5907(1)	4712(1)	39(1) ^a
I(2)	8721(1)	6013(1)	6915(1)	37(1) ^a
P(1)	7472(2)	4113(1)	5418(2)	25(1) ^a
C(16)	9195(4)	3300(4)	7144(5)	37(2)
C(17)	9585	2693	8039	46(2)
C(18)	8694	2125	8408	55(2)
C(19)	7411	2164	7882	60(3)
C(20)	7021	2771	6987	47(2)
C(21)	7912	3339	6618	31(2)
C(10)	5977(7)	4612(5)	5698(6)	30(2)
C(11)	5407(9)	5325(7)	4809(8)	42(2)
C(12)	4721(9)	4956(8)	3703(8)	49(2)
N(2)	4177(11)	4620(9)	2851(10)	74(3)
P(2)	9452(2)	4110(1)	3668(2)	25(1) ^a
C(22)	8202(6)	5355(4)	2170(4)	39(2)
C(23)	7750	5738	1083	51(2)
C(24)	8084	5377	65	48(2)
C(25)	8871	4634	133	47(2)
C(26)	9323	4251	1220	42(2)
C(27)	8988	4611	2238	33(2)
C(13)	11044(7)	3617(5)	3724(6)	30(2)
C(14)	11503(8)	3245(6)	4938(7)	37(2)
C(15)	12820(8)	2944(6)	5137(7)	36(2)
N(3)	13863(8)	2726(7)	5316(7)	51(2)
C(1)	6327(7)	2609(5)	3931(6)	30(2)
C(2)	7115(6)	3479(5)	4044(6)	23(1)
C(3)	8383(7)	3165(5)	3728(6)	27(1)
C(4)	7994(7)	2565(5)	2665(6)	29(1)
N(1)	6805(6)	2183(4)	2951(5)	28(1)
C(5)	6337(7)	1377(5)	2540(6)	29(1)
O(2)	5417(5)	1029(5)	2881(5)	40(1)
O(1)	6982(5)	1064(4)	1742(5)	36(1)
C(6)	6738(8)	187(6)	1243(7)	41(2)
C(7)	7696(11)	127(9)	426(10)	59(3)
C(8)	5391(11)	117(10)	558(10)	62(3)
C(9)	7030(11)	-508(9)	2191(10)	60(3)
Cl(1)	7992(3)	7712(2)	9253(2)	59(1) ^a
Cl(2)	5366(3)	7636(3)	9683(4)	82(1) ^a
C(28)	6393(11)	7667(9)	8582(11)	63(3)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Diastereomer anzufertigen. Wir haben die Struktur von [(PS,3*R*,4*R*,*P*'*S*)-1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P*,*P*']diiodopalladium (**14-1**) bestimmt. Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 gezeigt. Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten, Tabelle 2 die Bindungsabstände und Winkel. Wie in der Projektion entlang der C_2 -Achse (Fig. 2) zu sehen ist, handelt es sich um das Isomer mit den axialen Phenylgruppen. Dieses Isomer zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum relativ zum Isomer **14-2** mit den equatorialen Phenylgruppen eine Tieffeldverschiebung. In den beiden anderen bisher von uns untersuchten Fällen [1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in **14-1**

Pd(1)–I(1)	263.9(2)	Pd(1)–I(2)	263.7(2)
Pd(1)–P(1)	227.3(2)	Pd(1)–P(2)	225.8(2)
P(1)–C(21)	181.7(6)	P(1)–C(10)	183.1(8)
P(1)–C(2)	184.1(7)	C(10)–C(11)	154.4(12)
C(11)–C(12)	147.3(13)	C(12)–N(2)	117.3(15)
P(2)–C(27)	181.2(5)	P(2)–C(13)	183.5(8)
P(2)–C(3)	183.2(8)	C(13)–C(14)	151.7(11)
C(14)–C(15)	144.9(12)	C(15)–N(3)	113.9(12)
C(1)–C(2)	155.4(11)	C(1)–N(1)	146.4(10)
C(2)–C(3)	152.5(10)	C(3)–C(4)	152.9(10)
C(4)–N(1)	147.2(10)	N(1)–C(5)	137.1(10)
C(5)–O(2)	122.8(10)	C(5)–O(1)	132.2(10)
O(1)–C(6)	145.4(11)	C(6)–C(7)	149.8(15)
C(6)–C(8)	151.8(13)	C(6)–C(9)	151.5(15)
Cl(1)–C(28)	174.5(11)	Cl(2)–C(28)	180.5(14)
I(1)–Pd(1)–I(2)	95.0(1)	I(1)–Pd(1)–P(1)	174.1(1)
I(2)–Pd(1)–P(1)	90.7(1)	I(1)–Pd(1)–P(2)	86.4(1)
I(2)–Pd(1)–P(2)	178.6(1)	P(1)–Pd(1)–P(2)	87.9(1)
Pd(1)–P(1)–C(21)	112.0(2)	Pd(1)–P(1)–C(10)	119.4(3)
C(21)–P(1)–C(10)	104.6(3)	Pd(1)–P(1)–C(2)	104.4(2)
C(21)–P(1)–C(2)	108.3(3)	C(10)–P(1)–C(2)	107.9(3)
P(1)–C(21)–C(16)	118.0(2)	P(1)–C(21)–C(20)	122.0(2)
P(1)–C(10)–C(11)	115.2(6)	C(10)–C(11)–C(12)	113.3(8)
C(11)–C(12)–N(2)	176.5(13)	Pd(1)–P(2)–C(27)	113.3(2)
Pd(1)–P(2)–C(13)	117.8(2)	C(27)–P(2)–C(13)	108.2(3)
Pd(1)–P(2)–C(3)	105.5(3)	C(27)–P(2)–C(3)	106.6(3)
C(13)–P(2)–C(3)	104.5(4)	P(2)–C(27)–C(22)	117.4(2)
P(2)–C(27)–C(26)	122.5(2)	P(2)–C(13)–C(14)	109.7(6)
C(13)–C(14)–C(15)	114.7(7)	C(14)–C(15)–N(3)	178.1(9)
C(2)–C(1)–N(1)	100.9(6)	P(1)–C(2)–C(1)	123.1(5)
P(1)–C(2)–C(3)	107.8(4)	C(1)–C(2)–C(3)	101.4(6)
P(2)–C(3)–C(2)	109.9(5)	P(2)–C(3)–C(4)	121.3(6)
C(2)–C(3)–C(4)	104.3(6)	C(3)–C(4)–N(1)	100.4(6)
C(1)–N(1)–C(4)	114.7(6)	C(1)–N(1)–C(5)	120.6(7)
C(4)–N(1)–C(5)	123.1(7)	N(1)–C(5)–O(2)	122.1(7)
N(1)–C(5)–O(1)	111.2(7)	O(2)–C(5)–O(1)	126.7(7)
C(5)–O(1)–C(6)	121.8(7)	O(1)–C(6)–C(7)	102.3(8)
O(1)–C(6)–C(8)	111.2(8)	C(7)–C(6)–C(8)	110.0(8)
O(1)–C(6)–C(9)	110.2(7)	C(7)–C(6)–C(9)	109.6(9)
C(8)–C(6)–C(9)	113.0(9)	Cl(1)–C(28)–Cl(2)	109.9(6)

bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-*P, P'*diiodopalladium [2] und [1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P, P'*]diiodopalladium [16] ist dies ebenso. Im Gegensatz zu diesen beiden Molekülstrukturen weicht nur eines der beiden Iodatome in **14-1** von der Pd,P(1),P(2)-Ebene ab. Es kommt nicht zu der sonst beobachteten, durch die equatorialen Gruppen an den Phosphoratomen bedingten Verdrehung beider Iodatome [2]. Diese Besonderheit in der Struktur von **14-1** beruht wahrscheinlich auf Packungseffekten im Kristall. Außer dem *t*-Butoxycarbonylrest sind auch noch die beiden Cyanoethylgruppen unsymmetrisch angeordnet. Diese Unsymmetrie überträgt sich auf die beiden Iodatome.

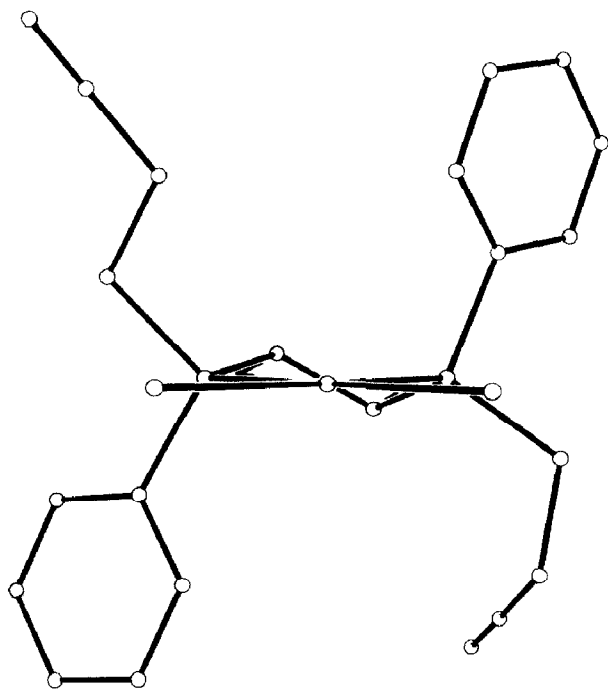


Fig. 2. Schematische Ansicht einer Projektion von **14-1** entlang der C_2 -Achse. Der Boc-Rest ist weggelassen.

Ansonsten verhält sich **14-1** analog den bereits beschriebenen Fällen [2].

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL FX 90. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Varian FT 80, Bruker AC 200, H_3PO_4 als externer Standard, Werte absolut nur auf 3 ppm genau. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. Drehwerte: Zeiss LEP A2. Die Elementaranalysen wurde im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität durchgeführt. Alle Umsetzungen wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, unter Argon in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das CH_2Cl_2 wurde über basischem Aluminiumoxid gelagert, um gebildetes HCl abzufangen. Die Darstellung der Liganden **1a**, **1b**, **1c** und **7** und des Komplexes **6** wurde bereits beschrieben [2]. Der Ligand **17** wurde bisher erst in Form seines Palladium-Komplexes **15**, jedoch nicht in freier Form erhalten. PdI_2 wurde durch Fällen einer wäßrigen Na_2PdCl_4 -Lösung mit einer äquivalenten Menge Kaliumiodid in quantitativer Ausbeute dargestellt.

Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidinium-P,P']palladium-tetrachlorid (2a)

Zu 1.5 g (4.63 mmol) **1a** in 25 ml MeOH gibt man 681 mg (2.32 mmol) Na_2PdCl_4 und rührt über Nacht. Das ausgefallene NaCl wird von der hellgelben Lösung abgefrittet. Das Methanol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 10 ml H_2O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält 1.66 g (2.01 mmol, 87%) an **2a** als gelboranges Pulver. IR (KBr): 1430 cm^{-1} (P-C(Ph)).

^{31}P -NMR (CD_3OD): zwischen -50 und $+50$ keine Signale (Intensität auf zu viele Spezies verteilt). ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 1.5\text{--}2.2$ (m; 4H, CH), $2.3\text{--}4.0$ (m; 8H, CH_2), $7.5\text{--}8.5$ (m; 20H, Ph), dazu 4.8 (s; enthält $1\text{H}_2\text{O}$). Gef.: C, 45.96; H, 5.49; N, 3.35. $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (842.8) ber.: C, 45.60; H, 5.02; N, 3.32%.

Bis[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-*P,P'*]palladium-dichlorid (**2b**)

Zu 2 g (5.16 mmol) **1b** [17^*] in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man 751 mg (2.58 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium unter Rühren zu. Die Lösung färbt sich sofort orange-gelb. Es wird noch über Nacht gerührt und dann im Vakuum zur Trockene abgezogen. Ausbeute an **2b** 2.41 g (2.53 mmol , 98%). IR (KBr): 1430 cm^{-1} (P-C(Ph)), 1690 (C=O). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -12$ bis -7 (sehr viele breite Resonanzen). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.8\text{--}2$ (18H, *t*-Butyl), $2\text{--}4$ (m; 12H, CH_2 , CH), $7\text{--}8$ (m; 20H, Ph), breite Linien, PH nicht zu erkennen. Gef.: C, 52.61; H, 5.43; N, 2.79. $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (952.1) ber.: C, 52.98; H, 5.72; N, 2.94%.

Bis[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-*P,P'*]palladium-diiodid (**2c**)

6.574 g (0.017 mol) **1b** [17^*], gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 , werden spatelstippenweise mit 3.05 g (8.48 mmol) PdI_2 versetzt und 24 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **2c** in quantitativer Ausbeute. Das Rohprodukt wird direkt weiterverarbeitet.

[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidinium-*P,P'*]dichloropalladium-chlorid (**3a**)

Methode 1. Zu 1.5 g (4.63 mmol) **1a** in 25 ml MeOH gibt man 1.36 g (4.63 mmol) Na_2PdCl_4 und rührt über Nacht. Das ausgefallene NaCl wird von der hellgelben Lösung abgefrittet. Das Methanol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 10 ml H_2O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält 1.93 g (3.84 mmol , 83%) an **3a** als gelboranges Pulver.

Methode 2. 2 g (2.43 mmol) **2a** werden im 20 ml Methanol aufgenommen, mit 715 mg (2.43 mmol) Na_2PdCl_4 versetzt und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung geschieht wie bei Methode 1. IR (KBr): 1425 cm^{-1} (P-C(Ph)). ^{31}P -NMR (CD_3OD): kein Signal sichtbar. ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 1.3\text{--}2.1$ (m; 2H, CH), $2.3\text{--}4.1$ (m; 4H, CH_2), $7.2\text{--}8.3$ (m; 10H, Ph). Gef.: C, 38.96; H, 5.12; N, 2.55. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NP}_2\text{Pd}$ (501.1) ber.: C, 38.36; H, 4.02; N, 2.80%.

[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-*P,P'*]dichloropalladium (**3b**)

Methode 1. Zu 2.5 g (6.45 mmol) **1b** in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 1.88 g (6.45 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium unter Rühren zu. Die Lösung färbt sich sofort orange-gelb. Es wird noch über Nacht gerührt und dann im Vakuum zur Trockene abgezogen. Ausbeute an **3b** 3.60 g (3.67 mmol , 99%).

Methode 2. **2b** wird mit einem Äquivalent Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium umgesetzt. Die Ausbeute ist quantitativ. IR (KBr): 1425 cm^{-1} (P-C(Ph)), 1690 (C=O). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): kein Signal sichtbar. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.36$ (18H, *t*-Butyl), $2\text{--}4$ (m; 6H, CH_2 , CH), $7\text{--}8$ (m; 10H, Ph), breite Linien, PH nicht zu erkennen. Gef.: C, 45.23; H, 4.98; N, 2.73. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (564.7) ber.: C, 44.67; H, 4.12; N, 2.48%.

[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-Benzoyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']dichloroplatin (4)

Zu 0.50 g (1.3 mmol) [P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-Benzoyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**1c**) in 15 ml CH₂Cl₂ gibt man 478 mg (1.3 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin. Die Lösung färbt sich hell-orange. Man rührt über Nacht und zieht im Vakuum CH₂Cl₂ und 1,5-Cyclooctadien ab. Ausbeute 875 mg (1.25 mmol, 96%) an **4**. Das Produkt enthält 0.5 mol CH₂Cl₂. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): kein Signal sichtbar. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.5–3.0 (m; 2H, CH), 3.0–4.0 (m; 4H, CH₂), 7.0–8.2 (m; 10H, Ph); 4.5 (s; 1H, CH₂Cl₂). Gef.: C, 40.56; H, 3.72; N, 2.15. C_{23,5}H₂₄Cl₃NOP₂Pt (699.9) ber.: C, 40.33; H, 3.46; N, 2.00%.

[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-Benzoyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P'](1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (5)

Die Darstellung erfolgt analog der von **4** aus 0.50 g (1.3 mmol) [P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-Benzoyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**1c**) und 530 mg (1.3 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat. Ausbeute 992 mg (1.28 mmol, 99%) **5** als braunrotes Pulver, das 1 mol CH₂Cl₂ enthält. IR (KBr): 1430 cm⁻¹ (P-C(Ph)), 1670 (C=O). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): kein Signal sichtbar. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.0–3.5 (m; Protonen von COD und Ligand), 7.0–8.2 (m; 10 H, Ph); 4.5 (s; 2 H, CH₂Cl₂). Gef.: C, 48.92; H, 5.58; N, 1.73. C₃₂H₃₇BCl₂F₄NOP₂Rh (774.2) ber.: C, 49.64; H, 4.82; N, 1.81%.

Darstellung von Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(t-butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']palladium-dichlorid (6) durch Alkylierung von 2b

Zu 2 g (2.1 mmol) **2b**, gelöst in 40 ml Methanol werden 2 g (19 mmol) trockenes Na₂CO₃ und 1.3 ml (21 mmol) MeI gegeben. Bei der Zugabe des Carbonats färbt sich die klare, orangefarbene Lösung dunkelrot. Es ist auf strengen Sauerstoffausschluß zu achten. In das Reaktionsgefäß werden zwei offene Ampullen mit je 10 ml MeI gehängt, sodaß sich die Argonatmosphäre mit MeI sättigen kann. Das Reaktionsgefäß wird im Argonstrom verschlossen. Man rührt eine Woche. Das MeI ist nun fast vollständig in das Methanol diffundiert. Die Lösung hat eine hellgelbe Farbe angenommen. Es wird von einem Niederschlag abgefrittet. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein gelboranges Pulver. Dieses wird durch Aufnehmen mit CH₂Cl₂, Filtrieren und Abziehen des CH₂Cl₂ vom Rest der anorganischen Verunreinigen befreit. Die analytischen Daten sind, im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich denen der Verbindung **6** [2]. Durch Umwandlung dieser Verbindung in einen neutralen Diiodokomplex sind leicht interpretierbare ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zugänglich (vgl. auch **12**, **14**). Daraus und aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der abgespaltenen Liganden **7** [2] ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 7-1/7-3 = 4/6. 7-2 ist nicht nachzuweisen.

Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(t-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-hydroxycyclopentyl)phenylphosphino]pyrrolidin-P,P']palladium-dichlorid (8)

Die Darstellung erfolgt analog **12a** aus **2b** und Cyclopentenoxid. Das Produkt enthält 2 mol CH₂Cl₂. IR (KBr): 3400–3500 cm⁻¹ (O–H), 1690 (C=O), 1430 (P–C(Ph)), 1390 (P–Alkyl). ³¹P-NMR (CD₃OD): kein Signal sichtbar. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): sehr komplexes Spektrum. Gef.: C, 53.46; H, 6.37; N, 2.28. C₆₄H₉₀Cl₆N₂O₈P₄Pd (1458.5) ber.: C, 52.71; H, 6.22; N, 1.92%.

Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(t-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(S)-2-hydroxypropyl]phenylphosphino]pyrrolidin-P,P']palladium-dichlorid (9)

Die Darstellung erfolgt analog **8** aus **2b** und (S)-Propenoxid. IR (KBr): 3400–3500 cm^{-1} (O–H), 1690 (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1385 (P–Alkyl). ^{31}P -NMR (CD_3OD): kein Signal sichtbar. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): sehr komplexes Spektrum. Gef.: C, 54.36; H, 6.82; N, 2.31. $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Pd}$ (1184.4) ber.: C, 54.76; H, 6.64; N, 2.37%.

[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(t-Butyloxycarbonyl)-3,4-bis[(2-hydroxycyclopentyl)phenylphosphino]-pyrrolidin-P,P']-dichloropalladium (10)

Die Darstellung erfolgt aus **8** und einem Äquivalent Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium. IR (KBr): 3400–3500 cm^{-1} (O–H), 1690 (C=O), 1430 (P–C(Ph)), 1390 (P–Alkyl). ^{31}P -NMR (CD_3OD): kein Signal sichtbar. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): sehr komplexes Spektrum. Gef.: C, 50.93; H, 5.88; N, 1.59. $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (747.0) ber.: C, 51.46; H, 6.07; N, 1.88%.

[[P(R,S),3R,4RP'(R,S)]-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(S)-2-hydroxypropyl]phenylphosphino]pyrrolidin-P,P']dichloropalladium (11a)

Zu 3 g (2.53 mmol) **9**, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , werden 0.72 g (2.52 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium gegeben. Nach einstündigem Rühren wird das CH_2Cl_2 im Vakuum entfernt. Das resultierende rotbraune Pulver wird 14 h im Vakuum getrocknet. Es werden 3.4 g (4.99 mmol, 99%) der Verbindung **11a** isoliert. IR (KBr): 3400–3500 cm^{-1} (O–H), 1690 (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1390 (P–Alkyl). ^{31}P -NMR (CD_3OD): kein Signal sichtbar. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): sehr komplexes Spektrum. Gef.: C, 47.54; H, 5.98; N, 2.02. $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (680.9) ber.: C, 47.63; H, 5.77; N, 2.06%.

[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(S)-2-hydroxypropyl]phenylphosphino]pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (11b)

Zu 2.1 g (3.1 mmol) **11a**, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wird 1 g (6.7 mmol) NaI gegeben. Man rührt 24 h. Die CH_2Cl_2 -Lösung wird vom NaI/NaCl durch Chromatographie auf einer kurzen Silicagelsäule abgetrennt. Es läuft nur der Diiodo-Komplex. Die Dichloro-Verbindung wird von der Säule zurückgehalten. Von der Lösung wird das CH_2Cl_2 im Vak. entfernt. Das resultierende braune Pulver wird 14 h im Vakuum getrocknet. Es werden 2.5 g (2.89 mmol, 99%) der Verbindung **11b** isoliert. IR (KBr): 3400–3500 cm^{-1} (O–H), 1690 (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1385 (P–Alkyl). ^{31}P -NMR (CD_3OD): kein Signal sichtbar. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): sehr komplexes Spektrum. Gef.: C, 37.48; H, 4.62; N, 1.59. $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{I}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (863.8) ber.: C, 37.54; H, 4.55; N, 1.62%.

Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(t-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-P,P']palladium-dichlorid (12a)

2.0 g (2.1 mmol) **2b** in 20 ml CH_2Cl_2 werden mit 1.4 ml (21 mmol) Acrylnitril versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **12a** in quantitativer Ausbeute. IR (KBr): 2240 cm^{-1} (C≡N), 1690 (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1390 (P–Alkyl). ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = 48.1$ (s; breit), 20–24 (m), 47.6 (m). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.32$ – 1.37 (m; 18H, t-Butyl), 2.7–3.4 (m; 28H, CH_2 , CH), 7.55–7.89 (m; 20H, Ph). Gef.: C, 55.58; H, 6.82; N, 7.11. $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (1164.4) ber.: C, 55.70; H, 5.71; N, 7.22%.

Bis[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P,P'*]palladium-diodid (**12b**)

9.60 g (8.48 mmol) **2c** werden in 100 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 5 ml CH₃OH und 78 mg (0.56 mmol) K₂CO₃ versetzt. Zu der Suspension werden 11.2 ml (170 mmol) Acrylnitril gegeben. Nach ca. 1 h hat sich die tiefrote Farbe der Lösung stark aufgehellt. Man rührt noch 24 h, filtriert über Kieselgur und zieht die Lösungsmittel ab. Man erhält 11.376 g (99.6%) **12b**. IR (KBr): 2240 cm⁻¹ (C≡N), 1690 (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1390 (P–Alkyl). Gef.: C, 47.86; H, 4.88; N, 5.84. C₅₄H₆₆I₂N₆O₄P₄Pd (1347.3) ber.: C, 48.14; H, 4.94; N, 6.24%.

Bis[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*t*-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P,P'*]palladium-dichlorid (**13**)

Die Darstellung erfolgt analog **12a** aus **2b** und Acrylsäuremethylester. IR (KBr): 1690, 1730 cm⁻¹ (C=O), 1430 (P–C(Ph)), 1390 (P–Alkyl). ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = 31.06 (s), 34.55 (s), 40 bis 50 (m; 2 Liniengruppen). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.32–1.37 (m; 18H, *t*-Butyl), 2.7–3.4 (m; 28H, CH₂,CH), 3.67–3.72 (m; 12H, COOCH₃), 7.6–7.9 (m, 20H, Ph). Gef.: C, 53.24; H, 6.51; N, 1.98. C₅₈H₇₈Cl₂N₂O₁₂P₄Pd (1296.5) ber.: C, 53.73; H, 6.06; N, 2.16%.

[[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-1-(*t*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P,P'*]diodopalladium (**14**)

Methode 1. Zu 2.45 g (2.1 mmol) **12a**, gelöst in 20 ml CH₂Cl₂, gibt man 0.60 g (2.1 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium und 0.95 g (6.3 mmol) NaI. Die Lösung färbt sich ausgehend vom festen NaI dunkelgelb. Man rührt 2 h und chromatographiert die Lösung über eine kurze Kieselgelsäule (Elutionsmittel: 5% Essigester und 95% CH₂Cl₂). NaI, NaCl und nicht umgesetzter Palladium-Chloro-Komplex werden von der Säule adsorbiert. Von der resultierenden Lösung wird das CH₂Cl₂ abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Man erhält 3.30 g (4.0 mmol, 95%) **14** als rotorangefarbenes Pulver.

Methode 2. 11.38 g (8.45 mmol) **12b** (als Rohprodukt) werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 3.05 g (8.45 mmol) PdI₂ versetzt. Die Suspension wird 24 h gerührt und über Kieselgur filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 13.95 g (16.9 mmol, 100%) unreines **14**. Zur Reinigung wird wie bei Methode 1 über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Ein gelber und ein roter Vorlauf werden verworfen. Ausbeute 10.4 g (12.6 mmol, 74%). Die NMR-Daten der drei Isomeren werden bei der Beschreibung der Trennung angegeben. IR (KBr): 2240 cm⁻¹ (C≡N), 1690 (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1385 (P–Alkyl). Gef.: C, 38.87; H, 3.77; N, 1.62. C₂₇H₃₃I₂NO₂P₂Pd (825.7) ber.: C, 39.27; H, 4.03; N, 1.70%.

*Trennung der Diastereomeren von 14; [(PS,3R,4R,P'S)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P,P'*]diodopalladium (**14-1**), [(PR,3R,4R,P'R)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P,P'*]diodopalladium (**14-2**), [(PR,3R,4R,P'S)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-*P,P'*]diodopalladium (**14-3**)*

5 g (6 mmol) **14** werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst auf eine frisch bereitete Kieselgelsäule (Kieselgel 60 für die Dünnschichtchromatographie, Länge 120 cm, Durchmesser 3 cm) aufgegeben, die mit 1.5 l entgastem CH₂Cl₂ vorgewaschen ist. Man läßt einlaufen und eluiert mit insgesamt 3.5 l CH₂Cl₂, dem 5 Vol.% Essigester

beigemischt sind (3–4 Tropfen pro s, erreichbar mit einer Mitteldruckpumpe). Ein roter Vorlauf, der fast ohne Retention läuft, wird verworfen. Als erstes wird **14-2** eluiert, das unter diesen Bedingungen nicht vollständig von **14-1** getrennt wird. Man fängt deshalb beide besser gemeinsam auf. **14-3** läuft wesentlich langsamer und kann deshalb rein erhalten werden.

Beim Eindunsten einer CH_2Cl_2 -Lösung fällt **14-2** in Form roter, würfelförmiger Kristalle aus, **14-1** in Form gelber Nadeln als CH_2Cl_2 -Solvat. Die Kristalle verwittern durch CH_2Cl_2 -Verlust bei Raumtemperatur über Nacht. Von einem dieser Kristalle wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. **14-1** und **14-2** bilden keine Mischkristalle.

Zur Trennung wird ein Gemisch (4/1) von **14-1** und **14-2** in wenig HCl-freiem CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung läßt man eindunsten. Die gebildeten Kristalle werden bei 60°C 8 h im Vakuum getrocknet und gepulvert. Pro g extrahiert man dreimal für jeweils 3 min mit je 170 ml siedendem Ethanol. Zurück bleibt reines **14-2** in ca. 90% der anfangs vorhandenen Menge. Die Lösungen werden zusammengegeben, einrotiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Dieser Rückstand wird dreimal bei 50°C für je 3 min mit je 120 ml Toluol gerührt und abgefrittet. Zurück bleibt reines **14-1** in circa 50% der anfangs vorhandenen Menge. Die Filtrate werden einrotiert und zu einer späteren Trennung gegeben.

Die Daten der getrennten Isomeren von 14

^{31}P -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$): **14-1**; $\delta = 36.8$ (AB-System an der Auflösungsgränze, Aufspaltung durch Boc-Rotamere); **14-2**: $\delta = 33.6$ (AB-System, deutlicher als bei **14-1**, Aufspaltung durch Boc-Rotamere); **14-3**: 2 Spinsysteme durch Boc-Rotamere, Intensitätsverhältnis ungefähr 4 : 6), 1: $\delta = 37.77, 31.94$, $J(\text{P},\text{P}) = 19$ Hz, 2: $\delta = 37.52, 31.74$, $J(\text{P},\text{P}) = 19$ Hz. ^1H -NMR (CDCl_3): **14-1**: $\delta = 1.35$ (s; 9H, Boc), **14-2**: $\delta = 1.42$ (s; 9H, Boc), **14-3**: $\delta = 1.40$ (s; 9H, Boc). Drehwerte: **14-1**: $[\alpha]_{578}^{22} = +175^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +210^\circ$ ($c = 0.45$ in CH_2Cl_2), **14-2**: $[\alpha]_{578}^{22} = +164^\circ$ ($c = 0.44$ in CH_2Cl_2), **14-3**: $[\alpha]_{578}^{22} = +160^\circ$ ($c = 0.75$ in CH_2Cl_2).

$[[\text{P}(\text{R},\text{S}),3\text{R},4\text{R},\text{P}'(\text{R},\text{S})]-1-(t\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}[(2\text{-methoxycarbonyl}ethyl)phenylphosphino]pyrrolidin\text{-P},\text{P}']\text{diiodopalladium (15)}$

Die Darstellung erfolgt analog **14** aus **13** und Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium. Chromatographisch verhalten sich die Isomeren von **15** wie die von **14**. **15-1** und **15-2** laufen auf Silicagel schneller als **15-3**. Die Trennung der C_2 -Isomeren wurde noch nicht untersucht. IR (KBr): 1690, 1730 cm^{-1} (C=O), 1435 (P–C(Ph)), 1385 (P–Alkyl). ^{31}P -NMR-Daten der Isomeren (CH_2Cl_2): **15-1**: $\delta = 35.66$ (s); **15-2**: $\delta = 39.37$ (s); **15-3**: $\delta = 39.57, 32.71$, $J(\text{P},\text{P}) = 23.6$ Hz (1 Spinsystem, keine Aufspaltung durch Boc-Rotamere sichtbar). Gef.: C, 37.94; H, 4.55; N, 1.48. $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{I}_2\text{NO}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (919.8) ber.: C, 37.87; H, 4.27; N, 1.52%.

$[\text{P}(\text{R},\text{S}),3(\text{R}),4(\text{R}),\text{P}'(\text{R},\text{S})]-1-(t\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}[(2\text{-cyanoethyl})phenylphosphino]pyrrolidin (16)$

1.21 g (3.12 mmol) $[\text{P}(\text{R},\text{S}),3(\text{R}),4(\text{R}),\text{P}'(\text{R},\text{S})]-1-(t\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}(\text{phenylphosphino})pyrrolidin$ (**1b**) werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 12 mg (0.068 mmol) PdCl_2 , 1 ml Methanol, 10 mg (0.07 mmol) K_2CO_3 und 2 ml (30 mmol) Acrylnitril versetzt. Man rührt 24 h und engt die dann hellgelbe Lösung zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und durch eine

Chromatographie (Kieselgel 60, Schichthöhe 20 cm, Durchmesser 1 cm, Laufmittel CH_2Cl_2) vom Katalysator befreit. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **16** in einer Ausbeute von 1.08 g (70%). IR (KBr): 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). ^{31}P -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = -17.4$ (m), -17.6 (m), -18.3 (m). Durch Umsetzen mit einer stöchiometrischen Menge PdI_2 wurde **16** in einen Palladiumkomplex übergeführt, der mit **14** laut ^{31}P -NMR Spektrum identisch ist.

(PR,3R,4R,P'R)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin (16-1), *(PS,3R,4R,P'S)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin (16-2)*, *(PR,3R,4R,P'S)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin (16-3)*

Alle drei Liganden werden gleich dargestellt. 0.5 g (0.6 mmol) **14-3** werden in 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert, und mit einer Lösung von 0.4 g (6 mmol) KCN in 10 ml Wasser versetzt. Man rührt bis zur Entfärbung (ca. 15 min), trennt die Wasserphase ab und wäscht noch zweimal mit Wasser. Nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 erhält man **16-3** in etwa 90% Ausbeute als farbloses Pulver. ^{31}P -NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$): **16-1**: $\delta = -18.01$, -18.05 (AB-Spinsystem, äußere Peaks nicht aufgelöst); **16-2**: $\delta = -17.98$, -18.26 (AB-Spinsystem, äußere Peaks nicht aufgelöst); **16-3**: $\delta = -17.92$, -18.64 , $J(\text{P,P}) = 21$ Hz. Drehwerte (wegen der Luftempfindlichkeit der Substanzen sind die Werte eventuell ungenau): **14-1**: $[\alpha]_{578}^{22} = +81^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +94^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +171^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = +215^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = +305^\circ$ ($c = 0.56$ in CH_2Cl_2); **14-2**: $[\alpha]_{578}^{22} = +48^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +57^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +105^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = +131^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = +179^\circ$ ($c = 0.91$ in CH_2Cl_2); **14-3**: $[\alpha]_{578}^{22} = +103^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +119^\circ$, $[\alpha]_{436}^{22} = +224^\circ$, $[\alpha]_{405}^{22} = +283^\circ$, $[\alpha]_{365}^{22} = +402^\circ$ ($c = 0.52$ in CH_2Cl_2).

Kristallstrukturbestimmung (bei -80°C) von [(PS,3R,4R,P'S)-1-(t-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-cyanoethyl)phenylphosphino]pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (14-1) [18]:*

14-1 wurde aus CH_2Cl_2 kristallisiert und ein Bruchstück der Größe $0.4 \cdot 0.4 \cdot 0.5\text{ mm}^3$ auf einen Glasfaden geklebt. Es kristallisiert als CH_2Cl_2 -Solvat, das bei Raumtemperatur in einigen Stunden zerfällt.

Kristalldaten. $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$, $M = 938.7$, Raumgruppe $P2_1$, a 1059.0(4), b 1514.3(5), c 1156.2(4) pm, β $99.45(3)^\circ$, V 1.829(1) nm^3 , $Z = 2$, ρ_{ber} 1.70 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 24.31 cm^{-1} .

Datensammlung und Auswertung. Nicolet-R3-Diffraktometer Meßtemperatur -80°C , Ω -Scan, 2θ -Bereich $4\text{--}50^\circ$, Scangeschwindigkeit $6\text{--}30^\circ/\text{min}$, Scanbreite 1.2° , 6399 Reflexe gemessen, zu 3303 unabhängigen gemittelt, davon 3261 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand von 266 Messungen im ψ -scan.

Strukturanalyse und Verfeinerung. Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 171 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, $R = 0.0398$, $R_w = 0.0428$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $0.76 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$.

Dank

Herrn Prof. W. Beck danken wir für seine stete Förderung der Arbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 VI. Mitteilung: U. Nagel und B. Rieger, *Organometallics*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 U. Nagel und B. Rieger, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1123.
- 3 Ein neuerer Review: H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 18 (1988) 129.
- 4 P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler und L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5115, und dort zitierte Literatur.
- 5 P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, S.-E. Bouaoud und D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 401, und dort zitierte Literatur.
- 6 T.B. Rauchfuss, F.T. Patino und D.M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 652.
- 7 J.C. Jeffrey und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2658.
- 8 L. Horner und G. Simons, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 497.
- 9 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 829.
- 10 A.G. Abatjoglou, E. Billig und D.R. Bryant, *Organometallics*, 3 (1984) 923.
- 11 S.E. Tunney und J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 748.
- 12 Die absolute Konfiguration der freien Liganden ist folgendermaßen verschlüsselt (Ligand **16** als Beispiel): **16-1** für (PR,3R,4R,P'R), **16-2** für (PS,3R,4R,P'S), **16-3** für (PR,3R,4R,P'S) = (PS,3R,4R,P'R). In Komplexen werden die nach CIP-Nomenklatur letzttrangigen freien Elektronenpaare der Liganden zu jetzt ersttrangigen Bindungen zum Metall, das heißt die Bezeichner der Konfiguration der Phosphoratome drehen sich um, damit ist jedoch keine Inversion an den Phosphoratomen verbunden. Für Komplexe gilt also (Verbindung **14** als Beispiel): **14-1** für (PS,3R,4R,P'S), **14-2** für (PR,3R,4R,P'R), **14-3** für (PR,3R,4R,P'S) = (PS,3R,4R,P'R).
- 13 M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2568.
- 14 G. Elsner in M. Regitz (Hrsg.) *Organische Phosphorverbindungen I*, Bd. E1, Houben-Weyl, Stuttgart, 1982, S. 113.
- 15 W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.*, 112 (1988) 53 und dort zitierte Literatur.
- 16 U. Nagel, noch nicht publiziertes Ergebnis.
- 17 **1b** darf keinen Pyrokohlensäure-t-butylester mehr enthalten. Dieser kann von der Darstellung des Liganden her noch in Spuren vorhanden sein und kann leicht an seiner starken IR-Absorption bei 1800 cm^{-1} erkannt werden. Er läßt sich durch 5 h Kochen unter Rückfluß in Ethanol entfernen.
- 18 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53439, des Authors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.