

Journal of Organometallic Chemistry, 413 (1991) 55–63
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21314

Enantioselektive Katalysen

LIX *. Addition von optisch aktiven P–H-Verbindungen an *P*-substituierte Olefine **

Henri Brunner * und Stephan Limmer

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,
W-8400 Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. August 1990)

Abstract

The base-catalyzed addition of the optically active P–H phospholanes tarpholane and diopholane to olefins activated by diphenylphosphino or diphenylphosphinoyl groups gives unsymmetrical chelate phosphines which are used as cocatalysts in the hydrogenation of (*Z*)- α -*N*-acetamidocinnamic acid, in the cross-coupling of 1-phenylethyl Grignard with vinylbromide, and in the hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane.

Zusammenfassung

Die basenkatalysierte Addition der optisch aktiven Phospholane Tarpholan und Diopholan an durch Diphenylphosphin- oder Diphenylphosphinoylgruppen aktivierte Olefine führt zu unsymmetrischen Chelatphosphinen, die als Cokatalysatoren in der Hydrierung von (*Z*)- α -*N*-Acetaminosäure, in der Cross-Coupling von 1-Phenylethylgrignard mit Vinylbromid und in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt werden.

Einleitung

Die Addition von P–H-Verbindungen an C=C-Doppelbindungen gelingt thermisch nur für Olefine mit stark aktivierenden Substituenten [2–6]. Die Addition an weniger stark aktivierte Doppelbindungen wird entweder durch Säuren bzw. Basen (ionische Variante) oder durch Radikalstarter bzw. UV-Strahlung (radikalische Variante) erreicht [2,7–9]. Bei der basenkatalysierten Addition von P–H-Verbindungen muß die Doppelbindung aktivierende Substituenten wie die Nitril-, Phosphorsäurediethylester- oder Diphenylphosphingruppe besitzen [2,10–12], so daß von einem Spezialfall der Michael-Addition gesprochen werden kann. Zuerst ab-

* LVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Peter L. Pauson gewidmet.

strahiert die Base ein Proton von der P–H-Gruppe, dann addiert sich das entstandene Phosphidanion an das Olefin, und schließlich wird das Carbanion protoniert. Als Base hat sich Kaliumtertiärbutanolat bewährt, mit dem eine Vielzahl mehrzähliger Phosphine hergestellt werden konnte [12–15]. Auch optisch aktive Phosphinliganden, wie zum Beispiel 1-(Neomenthylphenylphosphino)-2-(diphenylphosphino)ethan [16], lassen sich mittels Addition von chiralen P–H-Phosphinen an Diphenylvinylphosphin darstellen. In der vorliegenden Arbeit wird die basenkatalysierte Addition von sekundären chiralen Phospholanen an durch Diphenylphosphin- bzw. Diphenylphosphinoylgruppen aktivierte Olefine beschrieben. Die erhaltenen zwei- und dreizähligen Liganden werden in drei verschiedenen Modellen der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen eingesetzt [17].

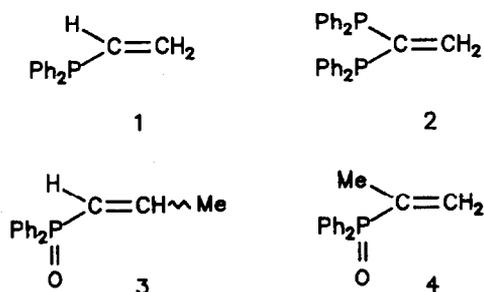
Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 7–14

Als aktivierte Olefine werden Diphenylvinylphosphin (**1**) [18], 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (**2**) [19,20], Diphenyl-1-propenylphosphinoxid (*E/Z*-Isomerenmisch) (**3**) [21] und Diphenyl-2-propenylphosphinoxid (**4**) [21] eingesetzt (Schema 1), an die die optisch aktiven Phospholane Tarpholan (**5**) und Diopholan (**6**), abgekürzt HTph und HDph, [22] (Schema 2) basenkatalysiert addiert werden. Mit dieser Synthesestrategie lassen sich die Additionsprodukte 7–14 (Schema 3) isolieren und charakterisieren [17].

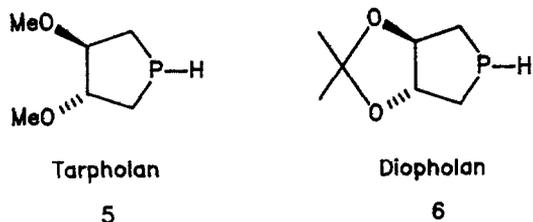
Die Darstellung der Additionsverbindungen 7–14 gelingt, wenn äquimolare Mengen an Phospholan (**5** oder **6**) und Olefin (**1**, **2**, **3** oder **4**) mit einer Spatelspitze Kaliumtertiärbutanolat in THF 16 Stunden am Rückfluß erhitzt werden. Nach der Aufarbeitung fallen die farblosen Additionsprodukte als Öle (**7**, **11** und **13**) oder Feststoffe (**8–10**, **12** und **14**) an. Alle Additionsverbindungen mit Ausnahme von **11** wurden mittels Elementaranalyse charakterisiert. Im Felddesorptionsmassenspektrum ergaben sie die Molekülpeaks.

7 und **8** zeigen im $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett für die Phenyl- und Methinprotonen. Die Methoxygruppen in **7** werden als zwei Singulets registriert, die Methylprotonen in **8** dagegen als ein Singulett. Die Signale der Methylenprotonen von **8** überlagern sich zu einem komplexen Multiplett. Im Falle von **7** spalten diese in zwei Multipletts und den AB-Teil eines ABX-Systems auf [17].

Im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden für **7** und **8** jeweils zwei Dubletts beobachtet. In Analogie zu **5** und **6** [22] ist auch für **7** und **8** ein deutlicher Unterschied



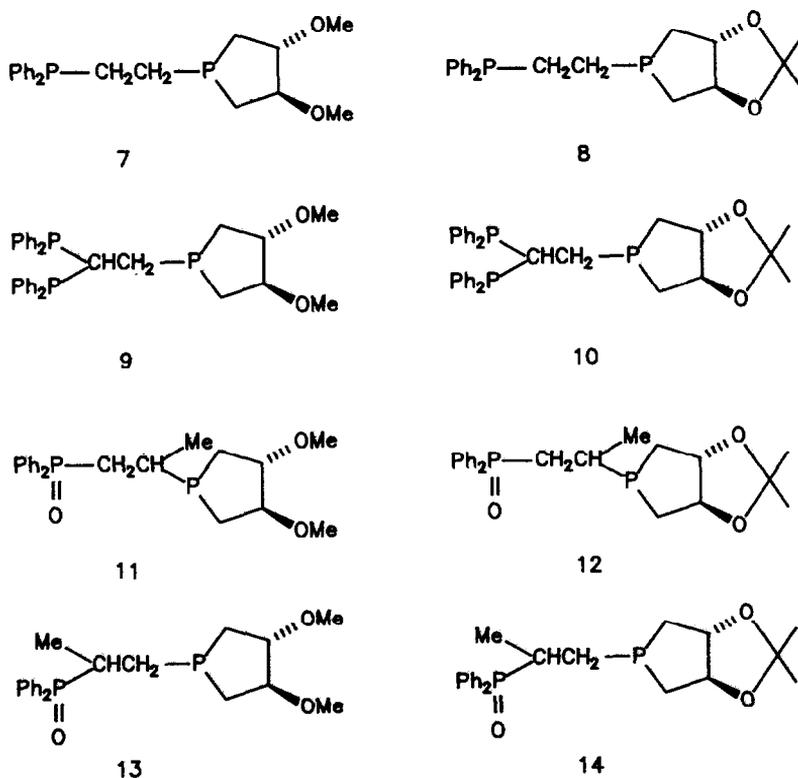
Schema 1.



Schema 2.

in den chemischen Verschiebungen zwischen dem Tarpholanrest und dem Diopholanrest vorhanden. Das Signal des Diopholanphosphors ist gegenüber dem Signal des Tarpholanphosphors zu tieferem Feld hin verschoben. Da sich die Lage des PPh_2 -Dubletts nicht verändert, ist eine Zuordnung der Signale damit möglich [17].

In Analogie zu 7 und 8 erscheinen die Methoxyprotonen von 9 als zwei Singulett und die Methylprotonen von 10 als ein Singulett. Die Methylen- und Methinprotonen von 9 bilden drei ABX-Systeme, von denen zwei AB-Teile chemische Verschiebungen wie MeTph aufweisen [22]. Für 10 zeigen die Methylenprotonen der Brücke eine zufällige Isochronie, die in einem Dublett und einem Triplet zum Ausdruck kommt [17].



Schema 3.

Im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9** erweisen sich die zwei phenylsubstituierten Phosphorkerne als diastereotop und erzeugen mit dem Phosphoratom im Phospholan ein ABX-System. Für **10** wird eine zufällige Isochronie der phenylsubstituierten Phosphorkerne beobachtet, so daß sich das Spektrum zu einem Triplet und einem Dublett vereinfacht. Auch bei **9** und **10** ist die bereits erwähnte Tieffeldverschiebung des Diopholanphosphors gegenüber dem Tarpholanphosphor deutlich erkennbar [17].

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sollten die Phospholane **5** und **6** an Diphenyl-1-propenylphosphin (*E/Z*-Isomerengemisch) und Diphenyl-2-propenylphosphin addiert werden [23]. Die Reaktion gelang nicht auch bei Verwendung hochsiedender Lösungsmittel [17]. Folglich muß, um eine Addition zu erreichen, die Michael-Aktivität der Doppelbindung durch Oxidation des Phosphinrestes erhöht werden. Mit Diphenyl-1-propenylphosphinoxid (*E/Z*-Isomerengemisch) **3** bzw. Diphenyl-2-propenylphosphinoxid **4** werden die Additionsprodukte **11–14** in guten Ausbeuten isoliert. Für **11** werden im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einige nicht näher charakterisierbare Nebenprodukte gefunden, die nicht abgetrennt werden konnten. Die Verbindungen **11–14** werden als Diastereomerenpaare erhalten, weil sich in der Brücke zwischen den Phosphoratomen ein neues Asymmetriezentrum bildet. Das Diastereomerenverhältnis beträgt in allen vier Fällen etwa 1:1. Eine Diastereomerenentrennung von **11–14** gelang nicht. Bei der Angabe der NMR-Spektren im experimentellen Teil wurden die Signale für die Diastereomeren soweit wie möglich getrennt aufgeführt. Bei Signalen, in denen sich die beiden Diastereomeren überlagern, entsprechen die angegebenen H- bzw. P-Intensitäten der Summe der beiden Diastereomeren.

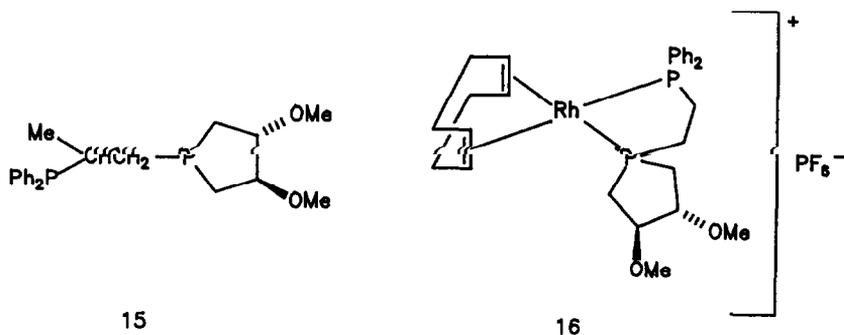
Die Komplexität der ^1H -NMR-Spektren von **12–14** wird dadurch erhöht, daß Diastereomerenpaare vorliegen. Die Methylprotonen des Diopholanrests in **12** und **14** werden jeweils als zwei Singulets registriert. In **13** erscheinen vier Singulets für die Methoxygruppen. Die Methylprotonen in der Brücke zwischen den Phosphoratomen in **12–14** spalten in zwei Dubletts auf.

In den $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **11–14** sind maximal vier Dubletts zu erwarten, weil zwei magnetisch nicht äquivalente, miteinander koppelnde Phosphorkerne in den Substanzen vorhanden sind und jeweils zwei Diastereomere vorliegen. Nur für **11** werden neben den Verunreinigungen acht Linien registriert, während in den Spektren von **12–14** weniger Linien auftreten, weil sich einzelne Resonanzen überlagern. Die Verhältnisse der Integrale bestätigen das Diastereomerenverhältnis von etwa 1:1 für **11–14**. Wie für **7–10** ist auch hier der bereits erwähnte Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen Tarpholan- und Diopholanrest zu sehen [17].

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **15** und **16**

Das Phosphinoxid **13** läßt sich mit Trichlorsilan zum Phosphin **15** (Schema 4) reduzieren [24], das als farbloses Öl anfällt. Das ausschließliche Auftreten des Molekülpeaks bei $m/e = 374$ beweist die erfolgreiche Reduktion. Das $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** ergibt zwei Diastereomere im Verhältnis von etwa 1:1, die durch Chromatographie nicht getrennt werden konnten [17].

Wegen des Vorhandenseins eines Diastereomerenpaares ist das $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** sehr komplex. Die Phenyl-, Methin- und Methylenprotonen



Schema 4

werden als Multipllett beobachtet. Wie bei **13** erzeugen die Methoxygruppen von **15** vier Singulets und die Methylprotonen zwei Dubletts. Im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden die maximal zu erwartenden vier Dubletts registriert [17].

Der Rhodiumkomplex **16** (Schema 4) wird in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [25] aus **7**, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und NH_4PF_6 in Methylenchlorid/Wasser dargestellt. Für **16**, das durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether gereinigt wird, findet man im FD-Massenspektrum ausschließlich das Kation bei $m/e = 571$ [17].

Das $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** zeigt wie für den freien Liganden zwei Methoxysingulets. Im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist der AB-Teil eines ABX-Systems ($\text{X} = \text{Rh}$) und das Septett des PF_6^- -Anions bei tiefem Feld zu sehen. Die Integrale der drei Signale verhalten sich wie 1 : 1 : 1 [17].

Bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit **8** entstehen die Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{8})\text{PF}_6]$ und $[\text{Rh}(\text{8})_2]\text{PF}_6$ nebeneinander, wie das Auftreten der Kationen im FD-Massenspektrum bei $m/e = 583$ und 847 belegt [17].

Katalysen

Die neu synthetisierten Chelatphosphine **7–10** werden als Kokatalysatoren in der Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)- α -N-Acetaminosäure mit gasförmigen Wasserstoff [24,26] und in der Ni-katalysierten Grignard-Cross-Coupling von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid mit Vinylbromid [27] eingesetzt.

Tabelle I

Enantioselektive Hydrierung von 410 mg (2 mmol) (*Z*)- α -N-Acetaminosäure (AAZ) und 1.1 bar H_2 mit 10 ng (0.02 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 20 ml MeOH bei Raumtemperatur [24,26].

Ligand	Verhältnis Rh/Ligand	Verhältnis Rh/AAZ	Dauer (h)	Hydrier- grad (%)	ee (%)	Anzahl der Versuche
7	1:1.1	1:50	24	100	7–11 S	4
7^a	1:1.0	1:50	24	100	5–7 S	4
8	1:1.1	1:50	24	100	2–5 S	4
9	1:1.1	1:50	48	47–90	21–26 S	4
10	1:1.1	1:50	48	53–73	13–15 S	4

^a Als Komplex **16** eingesetzt.

Tabelle 2

Enantioselektive Grignard-cross-coupling von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid (aus 12.0 mmol 1-Phenylethylchlorid und 13.2 mmol Mg in 20 ml Ether) und 5.6–6.6 mmol Vinylbromid mit Nickelkomplexen (aus äquimolaren Mengen $\text{NiCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ und Ligand in EtOH/THF) in Ether bei -78°C bis Raumtemperatur [27]

Ligand	Verhältnis Ni/Ligand	Verhältnis Ni/Vinylbromid	Dauer (h)	Chemische Ausbeute (%)	ee (%)	Anzahl der Versuche
7	1:1	1:140–165	12	50–52	12–17 S	4
8	1:1	1:140–165	12	30–76	5–9 S	4
9	1:1	1:140–165	12	44–85	8–11 S	4
10	1:1	1:140–165	12	74–80	2–5 S	4

Dabei werden zwar hohe chemische Ausbeuten, jedoch nur geringe Enantiomerenüberschüsse erhalten. Bei der Hydrierung von (*Z*)- α -*N*-Acetaminosäure mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und 9, mit dem wie mit 10 kein vollständiger Umsatz erreicht wird, werden bis zu 26% ee (Tab. 1), bei der Grignard-Cross-Coupling mit NiCl_2 und 7 bis zu 17% ee (Tab. 2) erzielt [17]. Isolierte Ni-Komplexe ergeben etwas höhere chemische Ausbeuten und ee-Werte als *in-situ*-Katalysatoren [17].

Bei der Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan [28,29] werden mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und 15 bei 97% Hydrosilylierungsgrad optische Induktionen von 5.2–9.4 (*R*) erzielt (3 Versuche). Mit den Cokatalysatoren 7–10 bilden sich nur die Racemate [17].

Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen 1–14 und die Durchführung der Katalysen erfolgte in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von absolutierten und Stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln. Diphenylvinylphosphin (1) [18], 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (2) [19,20], Tarpholan (5) [22] und Diopholan (6) [22] wurden nach bekannten Methoden, Diphenyl-1-propenylphosphinoxid (*E/Z*-Isomerenmischung) (3) und Diphenyl-2-propenylphosphinoxid (4) in Analogie zu Diphenylvinylphosphinoxid [18] dargestellt. Die Spektren von 1–6 stimmen mit den publizierten Daten [18–22] überein. Die ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (101.6 MHz) wurden an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem Varian MAT 311A Spektrometer und die Drehwerte bei 25°C an einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter gemessen.

Darstellung von 7–14

0.1 g KOtBu, 6.75 mmol Phospholan (5 oder 6) und 6.75 mmol Olefin (1, 2, 3 oder 4) werden in 100 ml THF 16 h am Rückfluß erhitzt. Dabei tritt eine Gelbfärbung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels versetzt man zur Abtrennung des Butanolats mit 5 ml Wasser und extrahiert dreimal mit einem Gemisch aus 40 ml Ether und 10 ml THF. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Solvens erhält man die Phosphine 7–14 als farblose Feststoffe oder Öle.

7: Die ölige Verbindung wird über wenig Kieselgel mit Ether als Lösungsmittel filtriert und nach Abziehen des Ethers im Hochvakuum bei 40°C von den Edukten befreit. Edukte: 1 und 5. Ausbeute 2.0 g (82%). Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} + 162$ (*c* 1.0,

CHCl₃). ³¹P¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ 7.23–7.43 (m, 10H, Ph), 3.73–3.84 (m, 2H, CH), 3.28 (s, 3H, CH₃), 3.24 (s, 3H, CH₃), 1.97–2.14 (m, 3H, CH₂), 1.80 (A-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} 14.2 Hz, J_{AX} 5.3 Hz, 1H, CH₂), 1.72 (B-Teil, J_{BX} 5.3 Hz, 1H, CH₂), 1.47–1.64 (m, 3H, CH₂). ¹H³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1:7, 85%ige H₃PO₄): δ -9.7 (d, J 29 Hz, 1P, PPh₂), -24.1 (d, J 29 Hz, 1P, Tph). Analyse von 7: Gef.: C, 66.87; H, 7.33. C₂₀H₂₆O₂P₂ (Mol.-Gew. 360.37) ber.: C, 66.66; H, 7.27%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 360.

8: Das ölige Rohprodukt kristallisiert bei Zugabe von 10 ml Methanol unter schnellem Rühren. Nach Filtration und zweimaligem Waschen mit je 5 ml Methanol wird aus Methanol umkristallisiert. Edukte: 1 und 6. Ausbeute 1.9 g (76%). Fp. 68–70 °C. Optische Drehung: [α]_D +111 (c 1.0, CHCl₃). ³¹P¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ 7.28–7.42 (m, 10H, Ph), 3.83–4.09 (m, 2H, CH), 1.24–2.17 (m, 8H, CH₂), 1.45 (s, 6H, CH₃). ¹H³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1:7, 85%ige H₃PO₄): δ 13.1 (d, J 29 Hz, 1P, Dph), -10.1 (d, J 29 Hz, 1P, PPh₂). Analyse von 8: Gef.: C, 67.53; H, 7.13. C₂₁H₂₆O₂P₂ (Mol.-Gew. 372.38) ber.: C, 67.73; H, 7.04%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 372.

9: Das zähe Öl wird mit 10 ml Methanol solange verrieben, bis sich ein farbloser Feststoff bildet. Dieser wird zweimal mit 5 ml Methanol gewaschen. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan bei -25 °C bekommt man ein analysenreines Produkt. Edukte: 2 und 5. Ausbeute: 2.8 g (76%). Fp. 73–75 °C. Optische Drehung: [α]_D +173 (c 1.0, CHCl₃). ³¹P¹H-NMR (C₆D₆, i-TMS): δ 6.95–7.70 (m, 20H, Ph), 3.55–3.66 (m, 3H, CH), 2.94 (s, 3H, CH₃), 2.85 (s, 3H, CH₃), 2.07 (A-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} 14.8 Hz, J_{AX} 6.7 Hz, 1H, CH₂CH(PPh₂)₂), 2.00 (B-Teil, J_{BX} 6.1 Hz, 1H, CH₂CH(PPh₂)₂), 1.69–1.81 (AB-Teil eines ABX-Systems, 2H, CH₂Tph), 1.31 (A-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} 14.3 Hz, J_{AX} 4.9 Hz, 1H, CH₂Tph), 1.26 (B-Teil, J_{BX} 3.3 Hz, 1H, CH₂Tph). ¹H³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1:7, 85%ige H₃PO₄): δ -2.4 (A-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} 108 Hz, J_{AX} 21.6 Hz, 1P, PPh₂), -3.1 (B-Teil, J_{BX} 21.6 Hz, 1P, PPh₂), -25.4 (X-Teil, 1P, Tph). Analyse von 9: Gef.: C, 70.61; H, 6.50. C₃₂H₃₅O₂P₃ (Mol.-Gew. 544.55) ber.: C, 70.58; H, 6.48%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 544.

10: Reinigung analog 9. Edukte: 2 und 6. Ausbeute: 2.5 g (66%). Fp. 96–99 °C. Optische Drehung: [α]_D +74 (c 1.0, CHCl₃). ³¹P¹H-NMR (C₆D₆, i-TMS): δ 6.99–7.64 (m, 20H, Ph), 3.49–3.70 (m, 2H, CH), 3.48 (t, J 6.1 Hz, 1H, CH), 2.07 (d, J 6.1 Hz, 2H, CH₂), 1.29–1.67 (m, 2H, CH₂Dph), 1.35 (s, 6H, CH₃), 0.90–1.00 (m, 2H, CH₂Dph). ¹H³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1:7, 85%ige H₃PO₄): δ 11.7 (t, J 19.9 Hz, 1P, Dph), -3.0 (d, J 19.9 Hz, 2P, PPh₂). Analyse von 10: Gef.: C, 71.06; H, 6.27. C₃₃H₃₅O₂P₃ (Mol.-Gew. 556.56) ber.: C, 71.22; H, 6.34%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 556.

11: Eine Reinigung des zähen Öls konnte weder chromatographisch noch durch Umfällen erreicht werden (³¹P-NMR-Kontrolle). Edukte: 3 und 5. ¹H³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1:7, 85%ige H₃PO₄): δ 28.4 (d, J 40.4 Hz, 1P, P(O)Ph₂), 28.1 (d, J 41.7 Hz, 1P, P(O)Ph₂), -9.7 (d, J 42.3 Hz, 1P, Tph), -11.7 (d, J 39.7 Hz, 1P, Tph).

12: Das feste Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Methanol bei -25 °C umkristallisiert. Edukte: 3 und 6. Ausbeute: 1.9 g (70%). Fp. 132–134 °C. Optische Drehung: [α]_D +90 (c 1.0, CHCl₃). ³¹P¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ 7.27–7.80 (m, 20H, Ph), 3.82–3.93 (m, 4H, CH), 1.28–2.41 (m, 14H, CH, CH₂), 1.44 (s, 6H, CH₃), 1.42 (s, 6H, CH₃), 1.18 (d, J 6.2 Hz, 3H, CH₃), 1.16 (d, J 5.1 Hz, 3H, CH₃). ¹H³¹P-NMR (C₆D₆/C₆H₆ 1:7, 85%ige H₃PO₄): δ 27.7 (d, J 40.8 Hz, 2P,

$\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$), 25.7 (d, J 43.7 Hz, 2P, Dph). Analyse von **12**: Gef.: C, 65.27; H, 7.13. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 402.41) ber.: C, 65.66; H, 7.01%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 402.

13: Das zähe Öl wird über wenig Kieselgel mit THF als Lösungsmittel filtriert. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand 20 Stunden im Hochvakuum bei 40°C getrocknet. Edukte: **4** und **5**. Ausbeute: 2.1 g (80%). Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} + 105$ (c 1.0, CHCl_3). $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{-TMS}$): δ 7.32–7.83 (m, 20H, Ph), 3.67–3.83 (m, 4H, CH), 3.26 (s, 3H, CH_3), 3.24 (s, 3H, CH_3), 3.17 (s, 3H, CH_3), 3.11 (s, 3H, CH_3), 2.33–2.49 (m, 2H, CH), 1.34–1.99 (m, 12H, CH_2), 1.29 (d, J 7.0 Hz, 3H, CH_3), 1.27 (d, J 7.0 Hz, 3H, CH_3). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1 : 7, 85%ige H_3PO_4): δ 33.5 (d, J 30.1 Hz, 2P, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$), -30.1 (d, J 31.4 Hz, 1P, Tph), -31.8 (d, J 30.9 Hz, 1P, Tph). Analyse von **13**: Gef.: C, 64.25; H, 7.18. $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 390.40) ber.: C, 64.61; H, 7.23%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 390.

14: Der farblose Feststoff wird mit wenig Aceton gewaschen und aus Methylenchlorid/Aceton bei -25°C umkristallisiert. Edukte: **4** und **6**. Ausbeute: 1.8 g (66%). Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} + 131$ (c 1.0, CHCl_3). $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{-TMS}$): δ 7.32–7.83 (m, 20H, Ph), 3.77–4.11 (m, 4H, CH), 2.42–2.53 (m, 2H, CH), 1.18–2.21 (m, 12H, CH_2), 1.43 (s, 6H, CH_3), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.26 (d, J 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.24 (d, J 7.1 Hz, 3H, CH_3). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1 : 7, 85%ige H_3PO_4): δ 33.1 (d, J 32.5 Hz, 2P), 6.6 (d, J 32.1 Hz, 2P). Analyse von **14**: Gef.: C, 65.33; H, 7.05. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 402.41) ber.: C, 65.66; H, 7.01%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 402.

Darstellung von **15** und **16**

15: In einem 100 ml Autoklaven werden 2 g (5.12 mmol) **13** und 5 g (36.9 mmol) Trichlorsilan in 50 ml Toluol 24 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung in ein Schlenkrohr überführt, die flüchtigen Komponenten werden abgezogen. Den Rückstand nimmt man in 20 ml Toluol auf. Die Lösung wird unter Eiskühlung solange mit 25%iger Natronlauge versetzt, bis sich ein zwischenzeitlich auftretender Niederschlag wieder gelöst hat. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase dreimal mit 40 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Zur Reinigung wird das Rohprodukt über eine kurze Kieselgelsäule mit Toluol/Ether als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens wird das farblose Öl im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.0 g (52%). Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} + 69$ (c 1.0, CHCl_3). $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{-TMS}$): δ 7.25–7.56 (m, 20H, Ph), 3.59–3.81 (m, 4H, CH), 3.28 (s, 3H, CH_3), 3.26 (s, 3H, CH_3), 3.23 (s, 3H, CH_3), 3.19 (s, 3H, CH_3), 2.35–2.51 (m, 2H, CH), 1.25–2.15 (m, 12H, CH_2), 1.19 (d, J 7.0 Hz, 3H, CH_3), 1.16 (d, J 7.0 Hz, 3H, CH_3). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1 : 7, 85%ige H_3PO_4): δ 2.1 (d, J 19.8 Hz, 1P, PPh_2), 1.5 (d, J 19.4 Hz, 1P, PPh_2), -32.7 (d, J 20.5 Hz, 1P, Tph), -34.7 (d, J 19.5 Hz, 1P, Tph). Analyse von **15**: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 374.40). FD-MS (THF): Mol.-Gew. 374.

16: Zu 148 mg (0.30 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 5 ml Methylenchlorid und 108 mg (0.66 mmol) NH_4PF_6 in 2 ml Wasser werden unter schnellem Rühren 216 mg (0.60 mmol) **7** in 5 ml Methylenchlorid getropft. Nach einer Stunde pipettiert man die wässrige Phase ab, trocknet die organische Phase über Calciumchlorid und zieht das Solvens ab. Der orange Rückstand wird aus 2 ml Methylenchlorid und 1 ml Ether umkristallisiert. Ausbeute: 320 mg (75%). Fp. $167\text{--}170^\circ\text{C}$. $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,

i-TMS): δ 7.48–7.65 (m, 10H, Ph), 5.38 (s, br, 2H, =CH), 4.72 (s, br, 2H, =CH), 4.09 (s, br, 2H, CH), 3.36 (s, 3H, CH₃), 3.33 (s, 3H, CH₃), 2.12–2.54 (m, 16H, CH₂). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃/CH₂Cl₂ 1 : 3, 85%ige H₃PO₄): δ 61.2 (A-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} 24.1 Hz, J_{AX} 151.3 Hz, 1P, PPh₂), 54.3 (B-Teil, J_{BX} 148.6 Hz, 1P, Tph), –143.4 (Septett, J 710 Hz, 1P, PF₆). Analyse von **16**: Gef.: C, 46.90; H, 5.36. C₂₈H₃₈F₆O₂P₃Rh (Mol.-Gew. 716.43) ber.: C, 46.94; H, 5.35% FD-MS (Aceton): Mol.-Gew. 571 = Kation von **16**.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

Literatur

- 1 H. Brunner, K. Wutz und M.P. Doyle, *Monatsh. Chem.*, 121 (1990) 755.
- 2 W. Wolfsberger, *Chem. Z.*, 112 (1988) 53.
- 3 A.N. Pudovik, G.V. Romanov und Y.R. Nazmutdinov, *Zh. Obshch. Khim.*, 49 (1979) 1942.
- 4 R. Brandon, R.N. Haszeldine und P.J. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1973) 1295.
- 5 R.G. Kostyanovskii, V.V. Yakshin und S.L. Zimont, *Tetrahedron*, 24 (1968) 2995.
- 6 R.G. Kostyanovskii, V.V. Yakshin und I.I. Chervin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 188 (1969) 366.
- 7 G. Elsner, in Houben-Weyl, *Organische Phosphorverbindungen*, Band E1, Thieme, Stuttgart, 1982, S. 113.
- 8 K. Sasse, in Houben-Weyl, *Organische Phosphorverbindungen*, Band 12/1, Thieme, Stuttgart, 1970, S. 25.
- 9 M.M. Rauhut, H.A. Currier, A.M. Semsel und V.R. Wystrach, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5138.
- 10 M.M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H.A. Currier, F.C. Schaeffer und V.R. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1103.
- 11 R.B. King, J.C. Cloyd jr. und P.N. Kapoor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1973) 2226.
- 12 R.B. King und P.N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4158.
- 13 P.N. Kapoor, D.D. Pathak, G. Gaur und M. Kutty, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 167.
- 14 J.L. Bookham, W. McFarlane und I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1041.
- 15 H. Schmidbaur, C. Paschalidis, G. Reber und G. Müller, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1241.
- 16 R.B. King, J. Bakos, C.D. Hoff und L. Marko, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3095.
- 17 S. Limmer, Dissertation Universität Regensburg, 1990.
- 18 K.D. Berlin und G.B. Butler, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2537.
- 19 H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2322.
- 20 W. McFarlane und I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1915.
- 21 F.J. Welch und H.J. Paxton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 3 (1965) 3439.
- 22 H. Brunner und R. Sievi, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 71.
- 23 S.O. Grim, R.P. Molenda und J.D. Mitchell, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 250.
- 24 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng und I. Bernal, *J. Korp, Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.
- 25 R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397.
- 26 H. Brunner und W. Pieronczyk, *J. Chem. Res. (S)*, (1980) 76; *(M)*, (1980) 1275.
- 27 H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, W.A. König und R. Kriebber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 847.
- 28 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 769.
- 29 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.