

Zur Komplexierung von enantiomerenreinen *cis*- und *trans*-3-Diphenylphosphino-4-hydroxy-tetrahydrofuranen mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$

Armin Börner ^{*,a}, Achim Kless ^a, Jens Holz ^a, Wolfgang Baumann ^b, Annegret Tillack ^b,
Renat Kadyrov ^a

^a Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe für Asymmetrische Katalyse, Buchbinderstr. 5/6, D-18055 Rostock, Germany

^b Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe für Komplexkatalyse an der Universität Rostock, Buchbinderstr. 5/6, D-18055 Rostock, Germany

Eingegangen den 6. Juli 1994; in revidierter Form den 12. August 1994

Abstract

The complexation behaviour of *cis*- and *trans*-3-diphenylphosphino-4-hydroxy-tetrahydrofurans with $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ is studied with the help of NMR and IR spectroscopy. In dependence of the spatial arrangement of hydroxyl and phosphino group the formation of different intra- and intermolecular bridged O–P complexes has been observed.

Zusammenfassung

Das Komplexierungsverhalten von *cis*- und *trans*-3-Diphenylphosphino-4-hydroxy-tetrahydrofuranen mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ wird mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie studiert. In Abhängigkeit von der räumlichen Anordnung von Hydroxy- und Phosphinogruppe zueinander wird die Bildung von intra- bzw. intermolekular verbrückten O–P-Komplexen beobachtet.

Keywords: Hydroxyalkyl phosphines; Rhodium; Nuclear magnetic resonance; Hydrogenation; Alcohol; Phosphine

1. Einleitung

Chirale Hydroxyalkyldiphosphine finden als bifunktionelle Liganden eine zunehmende Beachtung in der Übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Hydrierung. Das Ziel dieser Arbeiten ist es, den Katalysator mit einer zusätzlichen Ankergruppe auszustatten und somit während der Katalyse eine sekundäre Wechselwirkung mit dem Substrat aufzubauen [1]. Mit diesem Ligandentyp könnte eine Verbesserung der Stereoselektivität und Aktivität des Katalysators erreicht werden.

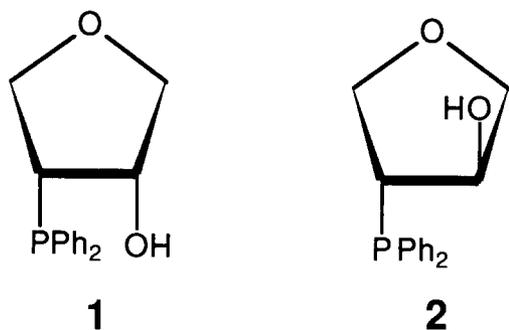
Hayashi und Mitarbeiter beschrieben als erste den erfolgreichen Einsatz eines enantiomerenreinen Hydroxyalkylferrocenyldiphosphins in der stereodifferen-

zierenden Druckhydrierung von Brenztraubensäure [2]. Wir konnten erst kürzlich zeigen, daß andere, häufig verwendete Rhodiumkomplexe mit chiralen Diphosphinliganden wie Norphos oder DIOP durch Einbau einer Hydroxylgruppe bei der Hydrierung von ausgewählten Dehydroaminosäurederivaten noch an Effizienz gewinnen können [3,4]. Eine hohe Aktivität des Katalysators scheint jedoch nur dann gewährleistet, wenn der Hydroxylgruppe die Möglichkeit der Koordination am Metall durch "Abstandhalter" genommen ist. Berichte aus den Arbeitskreisen von Amma und Stille [5], Knowles et al. [6] und Bernet et al. [7] über die Inaktivität der von ihnen präparierten Hydroxyalkyl- bzw. Hydroxyaryldiphenylphosphine in der asymmetrischen Hydrierung lassen diesen Schluß zu. Durch die Gegenüberstellung der Hydriereigenschaften von einem azyklischen und damit flexiblen 4-Hydroxyalkyl-1,2-bis(diphenylphosphin) mit einem

* Corresponding author.

zyklischen und somit starren Liganden mit einem analogen Strukturelement konnten wir einen ersten Beweis für diese Hypothese erbringen [8]. Die Ursache für die beobachtete Inhibierung der Reaktion könnte somit an die Bildung von katalytisch inaktiven O–P-Chelatkomplexen geknüpft sein. Ähnliche Verhältnisse wurden schon mehrfach an Komplexen mit Alkoxyalkylphosphinen beschrieben [9]. Vergleichbare Untersuchungen an Hydroxyalkyl- bzw. Hydroxyaryldiphenylphosphinen liegen bisher nicht vor, obwohl gerade diese neben ihrer Verwendung in einkernigen Hydrierkatalysatoren als Liganden für Bimetallkomplexe in Betracht kommen [10,11].

Als Studienobjekte für die Komplexbildung eignen sich *cis*- und *trans*-3-Diphenylphosphino-4-hydroxy-tetrahydrofuran **1** bzw. **2**, die als enantiomerenreine Verbindungen vorliegen [12].



Neben der Konkurrenz zwischen Ether- und Hydroxylsauerstoff sollte bei der Komplexbildung auch die unterschiedliche räumliche Anordnung von Phosphino- und Hydroxylgruppe zueinander eine Rolle spielen.

2. Resultate und Diskussion

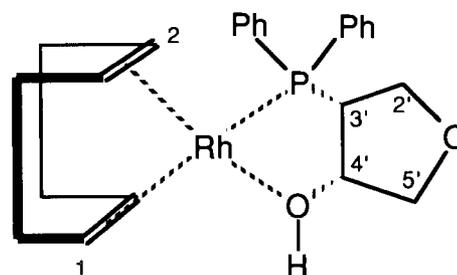
Im ersten Versuch wurde das enantiomerenreine *cis*-Hydroxyalkylphosphin **1** mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ im Verhältnis 1:1 in THF zur Reaktion gebracht. Nach dem Ausfällen mit Ether konnte ein einheitlicher hellgelber Monophosphinkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{1})]\text{BF}_4$ isoliert werden, der spektroskopisch näher untersucht wurde. In den Tabellen 1–3 sind die ^{31}P -NMR- und IR-, ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Daten der nachfolgend diskutierten Komplexe aufgeführt. Zum besseren Vergleich sind diesen Komplexdaten die entsprechenden Parameter der Liganden gegenübergestellt.

Besonders auffallend und deshalb am Anfang unserer Analyse stehend, ist die Lage des Phosphinsignals im ^{31}P -NMR vom Monophosphinkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{1})]\text{BF}_4$, welches als Dublett bei δ 40.1 beobachtet wird (Tabelle 1). Im Vergleich zu anderen Mono(diphenylphosphin)Komplexen bzw. Bis(diphenylphosphin)komplexen großer Chelatringgröße ist dies eine beträchtliche Tieffeldverschiebung und beweist,

daß ein Chelatkomplex mit einem zweiten Donoratom im Liganden gebildet wurde [13]. Die Größe der ^{103}Rh – ^{31}P -Kopplung ($^1J = 153$ Hz) ist ein Hinweis, daß der Phosphor *trans* zu einem Alken angeordnet ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 2) ändert sich die Lage des Kohlenstoffatomsignals des C-3' vom THF-Ring nur geringfügig, hingegen vergrößert sich die ^{31}P – ^{13}C -Kopplungskonstante um mehr als das Doppelte — eine Folge der Komplexbildung an das Metall. Aus der Tatsache, daß, im Vergleich zum "freien" Liganden, die größte Änderung der chemischen Verschiebung am Signal des Kohlenstoffatoms C-4' zu beobachten ist (Tieffeldverschiebung um 7 ppm), geht hervor, daß der Chelatring über die Hydroxylgruppe und nicht über den THF-Sauerstoff gebildet wird. Die reine Donorbindung führt am Sauerstoffatom zu einem beachtlichen Elektronendefizit. Dadurch wird das THF-Gerüst entschirmt, was sich insbesondere in der beschriebenen Tieffeldverschiebung des Signals vom C-4' bemerkbar macht. Die Signale von C-2' und C-5' ändern im Vergleich zum freien Liganden bei Komplexbildung geringfügiger ihre Lage. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lindner an 2-Phosphinomethyl-tetrahydrofuran-Komplexen, mit dem Unterschied, daß bei diesen Verbindungen das Chelat über den Ethersauerstoff gebildet wird [14].

Die Koordination der Hydroxylgruppe am Metall wird ebenfalls durch das IR-Spektrum belegt. Es kann im Vergleich zum freien Liganden eine beachtliche Verschiebung der OH-Valenzschwingung zu größeren Wellenlängen festgestellt werden. Im Massenspektrum wird der M^+ -H-Peak mit einer Intensität von 25% aufgefunden. Der Komplex spaltet zuerst über die Fragmentierung des Hydroxyalkylphosphin-Liganden. Das Ion des Rumpfkompleses $[\text{Rh}(\text{COD})\text{BF}_4]^+$ wird mit einer Intensität von 23% beobachtet. Von diagnos-



Formel *cis*-Hydroxyphosphin-Komplex

tischem Wert ist die Analyse der COD-Signale im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum. Auffallend ist, daß die Vinylkohlenstoffatome des COD sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen und sich daher grundlegend von Werten, wie sie in vergleichbaren chelatbildenden Bis(diphenylphosphinen) aufgefunden werden, unterscheiden [15]. Die beiden doppelten

Tabelle 1

³¹P-NMR- und ausgewählte IR-Daten von Hydroxyalkylphosphinen **1** und **2** und deren Komplexen in CDCl₃

	³¹ P-NMR		IR [cm ⁻¹]
	δ	¹ J(¹⁰³ Rh– ³¹ P) [Hz]	
1	–14.0		3394
[Rh(COD)(1)]BF ₄	40.1 ^b (d)	153	3217
2	–11.8		3606, 3590
{[Rh(COD)(2)]BF ₄ } ₂ ^a	26.7 ^c (d)	152	3217

^a Umsetzung Ligand **2**: [Rh(COD)₂]₂BF₄ = 0.5:1, Komplex wurde nicht isoliert.

^b Verschiebung gegenüber dem freien Ligand: 54.1 ppm.

^c Verschiebung gegenüber dem freien Ligand: 38.5 ppm.

Dubletts bei δ 107.9 und 107.3 sind den beiden *trans* zum Phosphor stehenden Kohlenstoffatomen (C-1a, C-1b) zuzuordnen. Die beiden Dubletts bei δ 70.5 bzw. 70.2 repräsentieren die sich zum Sauerstoff *trans* befindlichen Vinylkohlenstoffatome. Diese Festlegung berücksichtigt, daß vom Sauerstoff im Vergleich zum Phosphor ein verminderter *trans*-Effekt ausgeht. Dadurch wird die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen C-2a, C-2b erhöht, ein Effekt, der sich in der Hochfeldverschiebung der betrachteten Signale im ¹³C-NMR äußert. Ähnlich markante Unterschiede in der chemischen Verschiebung von COD-Signalen wurden an P–P-verbrückten Chloro–Rhodium–COD-Komplexen beschrieben [16]. Bei den Kopplungskonstanten der tieffeldverschobenen Signale handelt es sich um eine ¹⁰³Rh–¹³C-Kopplung über eine Bindung bzw. eine geminale *trans*-³¹P–¹³C-Kopplung [16]. Die kleinere Kopplungskonstante ($J = 7.2$ Hz), die in beiden Doppeldubletts aufgefunden werden kann, ist eine ¹⁰³Rh–¹³C-Kopplung [17]. Die beiden großen Konstanten $J = 10.2$ Hz und $J = 9.1$ Hz sind vergleichbar mit geminalen *trans* ³¹P–¹³C-Kopplungen in den schon zitierten dimeren Phosphin–chloro-Komplexen (${}^2J({}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}) = 11$ Hz) [16]). Interesse verdient die Beobachtung, daß die beiden Signale der *trans* zum Phosphor liegenden Kohlenstoffe (C-1a, C-1b) eine wesentlich größere chemische Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = 0.6$ ppm) aufweisen als die beiden vergleichbaren Methinkohlenstoffatome C-2a und C-2b ($\Delta\delta = 0.3$ ppm). Letztere können nur in Form zweier sehr eng benachbarter Dubletts beobachtet werden. Bei der Aufspaltung von 14.7 Hz handelt es sich (zum Vergleich *trans* Cl–Rh–C-Konstellation: $J = 13$ Hz, [16]) um eine ¹⁰³Rh–¹³C-Kopplung [18]. Die Vergrößerung gegenüber den oben beschriebenen Kopplungen ist wiederum dem verminderten *trans*-Effekt des gegenüberliegenden Sauerstoffs zuzuschreiben. Eine geminale *cis*-³¹P–¹³C-Kopplung wird nicht beobachtet.

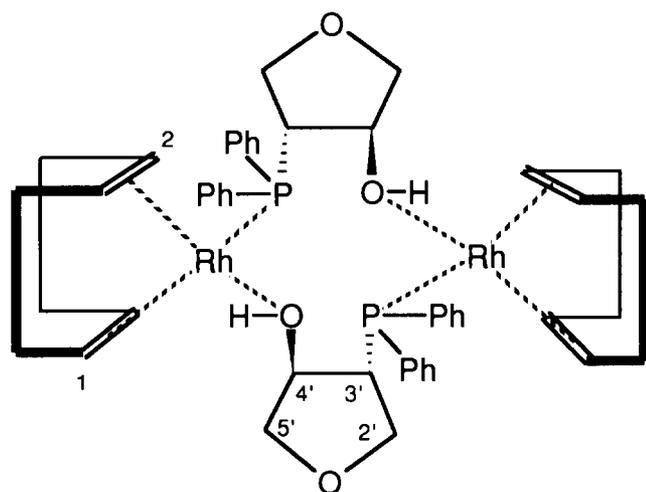
Eine Ergänzung findet diese Diskussion im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes (Tabelle 3). So können die stark tieffeldverschobenen Vinylprotonen (δ 5.68

und 5.57) den zum Phosphor *trans*-ständigen H-Atomen zugeordnet werden. Die zum Sauerstoff *trans*-stehenden Vinylprotonen werden bei δ 3.83 und δ 3.62 als verbreiterte Multipletts aufgefunden. Das Hydroxylproton wird bei δ 5.18 beobachtet. Es ließ sich durch Zugabe von D₂O austauschen, ohne daß eine Zersetzung des Komplexes eintrat.

Interessante Ergebnisse wurden bei ¹H-NMR-Einstrahlungsexperimenten an einem in CDCl₃ in situ präparierten Komplex gewonnen. So zeigte das Signal bei δ 3.83 (H-2a vom COD) bei Einstrahlung einen Sättigungstransfer sowohl zu komplexiertem als auch zu unkomplexiertem COD (bei der Komplexbildung äquimolar freigesetzt), ein Indiz dafür, daß mit dem freien COD ein schneller Austausch erfolgt. Im gleichen Experiment wurde ein Sättigungstransfer zum Signal des Hydroxylprotons festgestellt. Dies ist ein wichtiger Hinweis, daß letzteres mit einem Vinylproton des COD in Form eines Transferhydrierungsmechanismus die Positionen vertauscht.

Ein grundlegend anderes Komplexierungsverhalten als voranstehend für das *cis*-1,2-Hydroxyphosphin **1** beschrieben, wurde mit dem enantiomerenreinen *trans*-3-Diphenylphosphino-4-hydroxy-tetrahydrofuran **2** beobachtet. Wurden das 1,2-Hydroxyalkylphosphin und [Rh(COD)₂]₂BF₄ im Verhältnis von 0.5:1 umgesetzt, entstand ein Gemisch aus einem einheitlichen Phosphin-Rhodiumkomplex und dem Ausgangskomplex. Die Isolierung des Phosphinkomplexes gelang jedoch nicht, da bei der äquimolaren Umsetzung zusätzlich auch neue Komplexe beobachtet wurden. Die Bildung dieser Spezies ist somit abhängig vom Verhältnis Hydroxyalkylphosphin: [Rh(COD)₂]₂BF₄. Die sorgfältige Analyse der NMR-Spektren des 0.5:1-Ansatzes erlaubt jedoch beweiskräftige Rückschlüsse auf die Struktur des Phosphinkomplexes. Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum von δ 26.7 unterscheidet sich eindeutig von jener, die für den [Rh(COD)(**1**)]BF₄-Komplex beobachtet wurde (Tabelle 1). Die Hochfeldverschiebung ist ein wichtiger Beweis, daß der Phosphor nicht in einen Chelatring über den Hydroxyl- bzw. THF-Sauerstoff eingebunden ist. Ein Hinweis, daß nur ein Phosphor am Rhodium koordiniert ist, ergibt sich daraus, daß dem Phosphor benachbarte Kohlenstoffsignale im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 2) nur als Dublett erscheinen, d.h. ³¹P'–Rh–¹³C-Kopplungen werden nicht beobachtet. Wie im Fall von [Rh(COD)(**1**)]BF₄ beweist die Größe der ¹⁰³Rh–³¹P-Kopplung (¹J = 152 Hz) eine *trans*-Anordnung vom Phosphin zu einer Doppelbindung des COD. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen das typische, schon beim Komplex des *cis*-Hydroxyalkylphosphins **1** beobachtete COD-Muster mit weit auseinanderliegenden Methinsignalen. Zusammen mit der beobachteten Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals ergibt sich damit der Hinweis, daß im Falle des

trans-Hydroxyalkylphosphins **2** aufgrund sterischer Ursachen eine Verbrückung beider Rh(COD)-Fragmente durch O–P-Brücken zu einem Komplex der Struktur $\{[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{2})]\text{BF}_4\}_2$ erfolgt. Ähnliche Verhältnisse wurden schon an achiralen sterisch anspruchsvollen Alkoxyphosphinen diskutiert [19]. Diese Annahme läßt sich durch das IR-Spektrum in CDCl_3 unterstützen. Hier wird im Bereich der OH-Valenzschwingung eine verbreiterte, im Vergleich zum freien Liganden nach kleineren Wellenzahlen verschobene Bande bei 3217 cm^{-1} aufgefunden [20*]. Die Bandenlage stimmt mit jener überein, die den oben diskutierten intramolekular verbrückten Komplex des *cis*-Hydroxyalkylphosphins **1** charakterisiert.



Formel *trans*-Hydroxyphosphin-Komplex

Eine zu diskutierende Alternative zur OH-Koordination stellt die Komplexbildung über den THF-Sauerstoff dar. Diese Möglichkeit läßt sich jedoch ausschließen, da, wie schon im Falle des *cis*-Hydroxyalkylphosphins, auch im ^{13}C -NMR des *trans*-Hydroxyalkylphosphin-Komplexes die größte Tieffeldverschiebung am C-4' ($\Delta\delta = 4\text{ ppm}$) im Vergleich zum freien Ligand beobachtet wird. Bestätigt wird diese Analyse durch das ^1H -NMR-Spektrum. Analog wie im *cis*-Hydroxyalkylphosphin-Komplex erfährt H-4' eine Tieffeldverschiebung um 0.40 ppm .

Das Massenspektrum trägt ebensowenig wie das IR-Spektrum der isolierten Substanz zur Strukturklärung bei, da eine Reihe von Fragmenten mit sehr großen Massenzahlen aufgefunden wurden, deren Zusammensetzung nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. Dieses Ergebnis macht deutlich, daß der beobachtete Komplex nur in Lösung stabil ist.

Die labile Struktur des Dimers zeigt sich auch in Anwesenheit von überschüssigem Liganden. Schon bei Zugabe von einem Äquivalent Hydroxyalkylphosphin **2** zu einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Verbreiterung des Dubletts bei $\delta 26.7$ auf, eine Beobachtung, die auf einen schnellen

Fluktuationsprozeß schließen läßt. Bei der Zugabe von weiterem Ligand $\{2: [\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4 = 1.25:1\}$ wird aus diesem Dublett ein breites Singulett. Weiterhin entsteht ein doppeltes Dublett bei $\delta 29.3$ und das Dublett von einem Triplett bei $\delta 46.2$. Interessanterweise ist nun nur noch unkomplexiertes COD im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR nachweisbar. Gut beobachtbar bleibt im ^{13}C -NMR das C-3'-Atom des THF-Ringes. Hingegen sind die anderen Kohlenstoffatome des Heterozyklus nicht mehr aufzufinden. Werden schließlich zwei Äquivalente des Hydroxyalkylphosphins zur Komplexbildung eingesetzt, sind im ^{31}P -NMR die drei oben beschriebenen Signalsätze in annähernd gleichen Verhältnissen beobachtbar (Abb. 1). Das breite Signal bei $\delta 26.7$ charakterisiert möglicherweise einen fluktuierenden Schlüsselkomplex in einem Gleichgewicht unterschiedlicher Komplexe. Die Hochfeldverschiebung des Signals beweist wiederum, daß das zugehörige Phosphin nicht in einen Chelatring eingebunden ist. Wahrscheinlich handelt es sich um O–P-verbrückte Oligomere, ähnlich dem oben beschriebenen Dimer. Die zu dem Doppeldublett bei $\delta 29.3$ ($^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 146.0\text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 39.9\text{ Hz}$) gehörigen chemisch äquivalenten Phosphoratome koppeln mit dem Phosphor, der tieffeldverschoben als Dublett von einem Triplett bei $\delta 46.2$ ($^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 192.0\text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 39.9\text{ Hz}$) beobachtet wird. Die kleine $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante weist auf drei Phosphoratome in *cis*-Position hin. Die beiden zum tieffeldverschobenen Phosphin benachbarten Phosphoratome sind auf Grund der beobachteten Signallage und der kleinen $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$ -Kopplung weder in einen Chelatring eingebunden noch haben sie einen Sauerstoff in *trans*-Position. Die Tieffeldverschiebung des dritten Phosphins indiziert, daß das betrachtete Phosphoratom zusammen mit einem Sauerstoff über einen (einzig denkbaren) Fünfring am Metall chelatisiert ist. Die große $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$ -Kopplung ist ein Hinweis für einen *trans*-ständigen Sauerstoff. Die ^{31}P , ^{103}Rh -Verschiebungskorrelation [21] beweist, daß die diskutierten Signale zu einer einzigen Rhodiumspezies gehören, da im ^{103}Rh -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta 0.0$ aufgefunden wird.

Die voran beschriebenen Beobachtungen erlauben die Schlußfolgerung, daß in Lösung nur bei einem Unterschuß von *trans*-Hydroxyalkylphosphin **2** das O–P-verbrückte Dimere stabil ist. Mit einem erhöhten Angebot an Ligand wird zunehmend auch eine Trisphosphinstruktur gebildet, bei der sogar ein Phosphinligand die anscheinend für *trans*-1,2-Hydroxyphosphine sterisch ungünstige Chelatisierung über ein Sauerstoffatom nutzt. Dies wird durch die Tieffeldverschiebung des entsprechenden Phosphorsignals bewiesen (Schema 1).

Um das dynamische Verhalten dieses Komplexes besser studieren zu können, wurden mit der Reakti-

Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten von Hydroxyalkylphosphinen **1** und **2** und deren Komplexen (in CDCl₃)^{a,b}

		Hydroxyalkylphosphin				COD				
		C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-1a	C-1b	C-2a	C-2b	CH ₂
1	δ	70.2 (d)	45.1 (d)	76.4 (d)	73.7 (d)					
	¹ J(P-C)		10.3							
	² J(P-C)	24.0		3.1						
	³ J(P-C)				8.6					
[Rh(COD)(1)]BF ₄	δ	69.1 (d)	45.5 (d)	83.4 ^d (d)	75.2 (d)	107.9 (dd)	107.3 (dd)	70.5 (d)	70.2 (d)	33.6, 31.5, 28.4, 27.2
	¹ J(P-C)		25.6							
	² J(P-C)	10.6		4.1		10.2	9.1	–	–	
	³ J(P-C)				8.7					
2	δ	70.8 (d)	45.9 (d)	76.0 (d)	75.5 (d)					
	¹ J(P-C)		11.4							
	² J(P-C)	23.0		24.5						
	³ J(P-C)				3.7					
[[Rh(COD)(2)]BF ₄] ₂ ^c	δ	72.0 (d)	45.6 (d)	80.0 ^e (d)	63.0 (d)	107.8 (b) ^f	106.3 (b) ^f	68.3 (m) ^f		34.1, 30.9, 28.3, 27.2
	¹ J(P-C)		24.1							
	² J(P-C)	15.0		8.3						
	³ J(P-C)				6.0					

^a Ohne Aromatenkohlenstoffe.^b Chemische Verschiebungen δ in [ppm] und Kopplungskonstanten J in [Hz], Abkürzungen: d: Dublett, dd: Doppeldublett b: breit m: multipl. e: Umsetzungs-Ligand **2**: [Rh(COD)₂]BF₄ = 0.5 : 1, Komplex wurde nicht isoliert.^c Umsetzungs-Ligand **2**: [Rh(COD)₂]BF₄ = 0.5 : 1, Komplex wurde nicht isoliert.^d Verschiebung gegenüber **1**: Δδ = 7 ppm.^e Verschiebung gegenüber **2**: Δδ = 4 ppm.^f Zuordnung von ²J(P-C) und ¹J(Rh-C) nicht möglich.

onsmischung der 1.25:1 {Ligand **2**: [Rh(COD)₂]BF₄}-Umsetzung Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Schon nach dem Abkühlen auf 283 K verschwand das tieffeldverschobene Dublett des Triplets bei δ 46.2. Im Spektrum war nun nur noch ein verbreitertes Dublett bei δ 28.8 (¹J¹⁰³Rh-³¹P) = 140 Hz) und ein Dublett starker Intensität bei δ 27.3 (¹J¹⁰³Rh-³¹P) = 151 Hz) auffindbar. Das erstere verbreiterte sich zunehmend bei weiterer Abkühlung und ging bei 220 K nahezu in dem Dublett bei δ 27.3 auf. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren konnte nun wieder das schon oben beschriebene Dimere {[Rh(COD)(**2**)]BF₄]₂ nachgewiesen werden. Bei Temperaturerhöhung bildeten sich reversibel die flukturierenden Ausgangsstrukturen wieder zurück. Wurde bei 263 K D₂O zur Lösung gegeben, schied sich Rhodium aus der Lösung ab, und das Verhältnis der beiden Dubletts zueinander änderte sich grundlegend zugunsten des Dubletts bei δ 28.8. Freies Phosphin konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

3. Schlußfolgerung

Die vorangegangenen Untersuchungen belegen, daß bei der Komplexbildung von 1,2-Hydroxyalkylphosphinen mit [Rh(COD)₂]BF₄ verschiedene Spezies entstehen können. Dabei kann neben der Stereochemie der verwendeten Hydroxyalkylphosphine auch das Verhältnis von 1,2-Hydroxyphosphin und [Rh(COD)₂]-BF₄ einen wesentlichen Einfluß auf die Struktur der

gebildeten Komplexe haben. Da wir fanden, daß die oben beschriebenen Komplexe bei Normaldruck nicht hydrieraktiv sind, ist anzunehmen, daß auch bei jenen azyklischen Hydroxyalkyl- bzw. Hydroxyaryl-bis(diphenylphosphin)-Komplexen, die in der asymmetrischen Hydrierung bisher mit wenig Erfolg eingesetzt worden sind, derartige O-P-Strukturen für Reaktionshemmungen verantwortlich sind.

4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Messungen wurden unter Argon vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mittels Standardtechniken getrocknet. Die

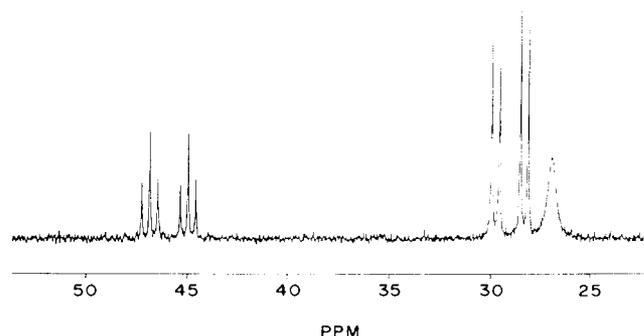


Abb. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Umsetzung von zwei Äquivalenten des Phosphins **2** mit einem Äquivalent [Rh(COD)₂]BF₄ in CDCl₃.

Tabelle 3
¹H-NMR-Daten von Hydroxyalkylphosphinen **1** und **2** und deren Komplexen (in CDCl₃)^{a,b}

	Hydroxyalkylphosphin							COD				
	H-4'	H-5'a	H-5'b	H-2'a	H-2'b	H-3'	OH ^c	CH-1a	CH-1b	CH-2a	CH-2b	CH ₂
1	4.40 (m)		3.92–3.81 (m)			3.03 (m)	2.05 (b)					
[Rh(COD)(1)]BF ₄	4.81 (m)		4.23–4.00 (m)			2.97 (m)	5.18 (s)	5.68 (b)	5.57 (b)	3.83 (b)	3.62 (b)	2.62–1.95
2	4.20 (m)	4.06 (ddd) ^d	3.72–3.68 (m)		3.48 (m)	2.85 (m)	2.38 (s)					
[[Rh(COD)(2)]BF ₄] ^e	4.60 (m)	4.15 (m)	3.97 (m)	3.61 (m)	3.61 (m)	3.28 (m)	6.65 (s) ^f	5.62 (b)	5.34 (b)	3.72 (b)	3.10 (b)	2.85–1.70

^a Ohne Aromatenprotonen.

^b Chemische Verschiebungen δ in [ppm]; Abkürzungen: m: Multiplett; s: scharf; b: breit; ddd: Dublett eines Doppeldubletts.

^c Die Zuordnung der OH-Protonen wurde durch Deuterieren bewiesen.

^d $J = 12.1, 9.3, 8.0$ Hz.

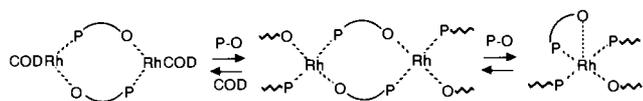
^e Umsetzung Ligand **2**: [Rh(COD)₂]BF₄ = 0.5: 1, Komplex wurde nicht isoliert.

^f Bei Zugabe von D₂O trat Zersetzung des Komplexes ein.

Phosphine wurden in THF mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ zur Reaktion gebracht. Der Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})(1)]\text{BF}_4$ wurde mit Ether ausgefällt und gab nach dem Waschen mit *n*-Pentan ein elementaranalytisch sauberes Produkt (Ausbeute 73%). Die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen wurden an Geräten der Firma Bruker AC 250 [^1H (250.13 MHz), ^{31}P (101.26 MHz), ^{13}C (62.90 MHz)] bzw. ARX 400 [^1H (400.13 MHz), ^{31}P (161.98 MHz), ^{103}Rh (12.64 MHz)] vorgenommen. Die ^{31}P -NMR-Tieftemperaturmessungen und Sättigungstransferexperimente wurden mit 0.2 M Lösungen in CDCl_3 ausgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und relativ auf TMS als internen Standard (^1H , ^{13}C) bzw. 85% H_3PO_4 (^{31}P) als externen Standard bezogen. Die Massenspektren wurden an einem AMD 402 (Firma Intectra) bei 70 eV aufgenommen. Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet Magna-IR 550 gemessen.

Dank

Diese Arbeit wurde durch PROCOPE unterstützt. Wir danken der "Deutschen Forschungsgemeinschaft" für die gewährte finanzielle Unterstützung. Frau G. Voß, Frau B. Harzfeld und Frau Ch. Mewes danken wir für die sorgfältige Mitarbeit bei der Präparation bzw. Analyse der Verbindungen. Unser Dank gilt weiterhin den Herren Prof. Dr. H.B. Kagan (Orsay) und Prof. Dr. R. Selke (Rostock) für hilfreiche Diskussionen.



Schema 1.

Literatur und Bemerkungen

- [1] Eine Übersicht über die Verwendung von sekundären Wechselwirkungen in der asymmetrischen Katalyse siehe M. Sawamura und Y. Ito, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 857.
- [2] T. Hayashi, T. Mise und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1976) 4351.
- [3] J. Ward, A. Börner und H.B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry*, 3 (1992) 849.
- [4] A. Börner, J. Holz, A. Kless, D. Heller und U. Berens, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 6071.
- [5] J.P. Amma und J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 468.
- [6] W.S. Knowles, W.C. Christopfel, K.E. Koenig und C.F. Hobbs, Studies of asymmetric homogeneous catalysts, in E.C. Aleya und D.W. Meek (Hrsg.), *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, American Chemical Society, Washington, 1982, S. 325, 330.
- [7] G. Li, B. Bernet, A. Vasella, E.A. Broger und A. Meili, *Carbohydr. Res.*, 216 (1991) 149.
- [8] A. Börner, J. Ward, W. Ruth, J. Holz, A. Kless, D. Heller und H.B. Kagan, *Tetrahedron*, 50 (1994) 10419.
- [9] A. Bader und E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, 108 (1991) 27.
- [10] A. Börner, J. Ward, K. Kortus und H.B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry*, 4 (1993) 2219.
- [11] A. Börner, R. Kadyrov, M. Michalik und D. Heller, *J. Organomet. Chem.*, 470 (1994) 237.
- [12] A. Börner, J. Holz, J. Ward und H.B. Kagan, *J. Org. Chem.*, 58 (1993) 6814.
- [13] P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 8 (1981) 229.
- [14] E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- [15] G. Szalontai, P. Sandor und J. Bakos, *Magn. Reson. Chem.*, 29 (1991) 449.
- [16] J.-J. Brunet, M. Gómez, H. Hajouji und D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 205.
- [17] Diese Kopplung steht in Übereinstimmung mit der von Brunet et al. angegebenen ($^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 7-8 \text{ Hz}$); Lit. [16].
- [18] B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 135.
- [19] K. Timmer, D.H.M.W. Thewissen und J.W. Marsman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 248.
- [20] Im Spektrum der isolierten Substanz wird im Vergleich zum Komplex in Lösung (CDCl_3) eine breite, nach größeren Wellenzahlen (3492 cm^{-1}) verschobene Bande aufgefunden, was ein Beweis ist, daß beim Isolieren andere Strukturen gebildet werden.
- [21] A. Bax, R.H. Griffey und B.L. Hawkins, *J. Magn. Res.*, 55 (1983) 301; R. Benn und C. Brevard, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5622. ^1H -Entkopplung wurde durchgängig angewandt. Das Experiment wurde auf eine mittlere Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})$ von 169 Hz optimiert. $\delta(^{103}\text{Rh})$ ist relativ zu $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3.16 \text{ MHz}$ angegeben.