

Kurze Mitteilung

8,8'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthyl. Synthese und Konformation

Michael Widhalm*¹ und Christoph Kratky²

¹ Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

² Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

8,8'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthyl. Synthesis and Conformation (Short Commun.)

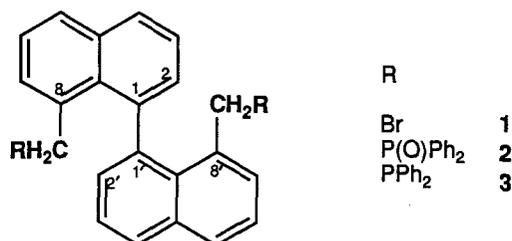
Summary. The title compound **3** was prepared from 8,8'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl (**1**) in two steps in approx. 10% overall yield. The crystal structure of the intermediate phosphin oxide **2** was determined. Attempts to prepare chelate complexes of **3** with Ni(II) or Pd(II) failed.

Keywords. Crystal structure determination; Arbuzow-reaction.

Zweizählige chirale Phosphinliganden werden häufig und z.T. mit ausgesprochen großem Erfolg als chirale Hilfsstoffe in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt [1]. Mit der Einführung von optisch aktiven C₂-symmetrischen Biarylen, wie dem von Noyori entwickelten 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (*BINAP*), wurde eine Gruppe von katalytisch wirksamen Übergangsmetallkomplexen zugänglich, die sowohl im Hinblick auf die Substratstruktur, wie auf den Reaktionstyp eine bemerkenswerte Vielseitigkeit aufweist [2].

2,2'-Disubstituierte Binaphthyl-derivate zeigen Atropisomerie und können häufig mit konventionellen Methoden in die optischen Antipoden gespalten werden. Die verhältnismäßig gute Zugänglichkeit von optisch aktiven 2,2'-disubstituierten Derivaten macht diese zu bevorzugten Vorstufen für chirale Liganden [3]. Demgegenüber wurden 8,8'-disubstituierte Binaphthyle unseres Wissens noch nie in der asymmetrischen Synthese eingesetzt. Das mag einerseits auf die schwierige Zugänglichkeit, andererseits auf die bei einigen Vertretern beobachtete optische Labilität zurückzuführen sein [4]. Weiters kann dagegen angeführt werden, daß bei einer entsprechenden Chelatstruktur ein 9- oder 11-gliedriger Ring gebildet werden müßte, was nach bisherigen Erfahrungen zumindest bei aliphatischen Systemen häufig zu „polymeren“ Strukturen führt [5]. Im gegenständlichen Fall aber werden die Rotationsfreiheitsgrade des Systems durch Einbeziehung des Binaphthylgerüsts reduziert, sodaß eine intramolekulare Komplexierung begünstigt erscheint. Dafür spricht, daß eine „kovalente“ Überbrückung der Positionen 8 und 8' (durch C–C–C,

C–O–C, C–S–C und C–Se–C Brücken) in einigen Fällen bereits realisiert wurde [6].



Weil die dem *BINAP* analoge Verbindung 8,8'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl eine für die Chelatbildung ungeeignete Geometrie aufweist und zudem aus sterischen Gründen schwierig zugänglich schien, wurde 8,8'-Bis(diphenylphosphino)methyl-1,1'-binaphthyl (**3**) dargestellt. Da die direkte Umsetzung von 8,8'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (**1**) mit Na- oder Li-Diphenylphosphid hauptsächlich Zersetzungsprodukte lieferte, und auch Versuche **3** durch direkte Dimetallierung von 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl mit *n*-BuLi/*TMEDA* und nachfolgender Umsetzung mit Diphenylchlorphosphin zu erhalten scheiterten, wurde der Weg über das Diphosphinoxid **2** gewählt (vgl. [7]). **2** entsteht bei der Arbusow Reaktion von **1** mit Diphenylphosphinigsäuremethylester (4Äquiv., 110 °C) in 30%iger Ausbeute [8]. Durch anschließende Reduktion von **2** mit SiHCl₃/Et₃N (in Acetonitril, 2h im Rückfluß) konnte **3** als feinkristallines Pulver erhalten werden [9]. Wird die Arbusow Reaktion mit optisch aktivem **1** durchgeführt, so erhält man allerdings nur vollkommen racemisiertes **2**, sodaß hier möglicherweise ein S_N1 oder radikalischer Mechanismus vorliegt. Dieser könnte durch die sterische Abschirmung des sp₃ Kohlenstoffs durch den Naphthylrest erzwungen, bzw. durch die Stabilität des Naphthyl–CH₂ Radikals begünstigt sein [10]. Spaltungsversuche über Einschlußverbindungen oder chromatographisch an Triacetylcellulose verliefen erfolglos.

Reaktion von **3** mit NiCl₂·6H₂O führte zur Bildung eines hellroten Niederschlages, der in allen herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Die Elementaranalyse steht im Einklang mit der Formulierung als 1:1 Komplex. Aus der überstehenden Lösung konnten keine weiteren Komplexe isoliert werden. Mit Pd(CH₃CN)₂Cl₂ fiel ein cremefarbener Niederschlag aus, der selbst in CH₂Cl₂ nur unvollständig löslich war. Beim Eindunsten des Lösungsmittels erhielt man keine kristallinen Produkte, sondern wieder einen flockigen Niederschlag, der laut NMR eine Mischung verschiedener Produkte darstellte (³¹P-NMR: mehrere Signale um + 21 ppm). Alle weiteren Reinigungs- oder Trennversuche blieben erfolglos. Obwohl keine spektroskopische Charakterisierung der Produkte möglich war, dürfte es sich dabei im wesentlichen um höhermolekulare Strukturen handeln, die durch „intermolekulare Komplexierung“ zustande kommen.

Dieses Verhalten kann durch ungünstige sterische Verhältnisse der Grundzustandskonformation erklärbar sein. Da von **3** keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten, wurde die Röntgenstruktur von **2** ermittelt, die mit Vorbehalt der von **3** zugrunde gelegt werden kann.

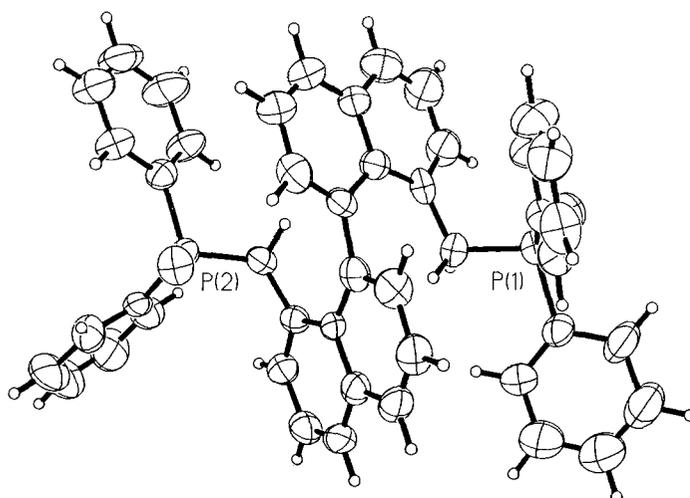


Abb. 1. Kristallstruktur von 8,8'-Bis(diphenylphosphinoxido)methyl-1,1'-binaphthyl (**2**): Projektion der asymmetrischen Einheit, ohne das fehlgeordnete Lösungsmittelmolekül; die Verschiebungsellipsoide wurden für eine 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet

Die Kristallstrukturanalyse [11] zeigt die Binaphthyleinheit mit den durch einen „*peri* Effekt“ [12] bedingten Deformationen in einer eher gestreckten Konformation, die im wesentlichen durch drei Torsionswinkel charakterisiert ist [13]. Der Biarylwinkel liegt mit 76.9° in einem typischen Bereich. Die Torsionswinkel C10–C9–C11–P1 und C33–C32–C34–P2 sind mit 112° und 89° ähnlich und tragen einer minimalen sterischen Wechselwirkung der Diphenylphosphino-Gruppe mit dem Binaphthyl-Gerüst Rechnung. Demgegenüber ist die Konformation bezüglich der CH₂–P Bindung unterschiedlich: in beiden Molekülhälften ist einer der beiden Phenylringe antiperiplanar zur jeweiligen Naphthyl–CH₂-Bindung (C9–C11–P1–C18: 173.1° ; C32–C34–P2–C35: 170.4°), der andere Phenylring ist auf der einen Seite (+)-synclinal (C9–C11–P1–C12: 61.2°), auf der anderen (–)-synclinal (C32–C34–P2–C41: -77.0°), sodaß einer der beiden Phenylringe mit dem Phosphinoxid O-Atom „Platz tauscht“.

Die durch massive sterische Wechselwirkung bedingte Konformation ist für eine Reaktion von **3** als zweizähliger Ligand zu einem Chelat ungeeignet. Offensichtlich müßten bei den dabei notwendigen Konformationsänderungen so hohe Energiebarrieren überwunden werden, daß eine derartige Reaktion bis jetzt nicht beobachtet werden konnte.

Abschließend muß somit festgestellt werden, daß 8,8'-Phosphin-funktionalisierte 1,1'-Binaphthyle als Liganden in chiralen Übergangsmetallkomplexen weniger geeignet sein dürften, da ihre Darstellung in optisch aktiver Form problematisch und in der Mehrzahl der Fälle mit einer bevorzugten intermolekularen Komplexierung zu rechnen ist.

Dank. Diese Arbeit wurde vom „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ im Rahmen des Projektes P6857 gefördert.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\times 10^4$, in \AA^2) für die nicht-Wasserstoffatome der Kristallstruktur von 8,8'-Bis(diphenylphosphinoxido)methyl-1,1'-binaphthyl (**2**). Die äquivalent-isotropen Verschiebungsparameter wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten u_{ij} -Tensors berechnet. Standardabweichungen in Klammern. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form: $T = \exp[-8\pi^2 U \sin^2 \Theta / \lambda^2]$

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2165(6)	1999(5)	4517(4)	42(3)
C(2)	1229(7)	1267(6)	3909(5)	58(3)
C(3)	326(8)	1568(7)	3346(6)	69(4)
C(4)	333(8)	2600(7)	3392(6)	69(4)
C(5)	1239(8)	3391(6)	4010(5)	54(3)
C(6)	1219(10)	4466(8)	4024(7)	82(5)
C(7)	2077(11)	5256(8)	4601(6)	85(5)
C(8)	2962(9)	4986(6)	5191(6)	64(3)
C(9)	3028(7)	3959(5)	5234(4)	45(3)
C(10)	2157(7)	3107(5)	4615(4)	44(3)
C(11)	3996(7)	3828(6)	5979(4)	46(3)
P(1)	3545(2)	4111(1)	7136(1)	43(1)
O(1)	3518(5)	5235(3)	7354(3)	54(2)
C(12)	1943(7)	3154(5)	7250(5)	44(3)
C(13)	1783(8)	2258(6)	7714(5)	53(3)
C(14)	535(9)	1541(6)	7771(6)	67(4)
C(15)	-561(10)	1722(8)	7341(6)	80(4)
C(16)	-404(8)	2607(8)	6862(6)	80(4)
C(17)	838(7)	3313(7)	6809(6)	67(3)
C(18)	4719(7)	3739(6)	7876(5)	53(3)
C(19)	4601(10)	3905(9)	8811(6)	87(5)
C(20)	5426(11)	3571(10)	9432(8)	105(6)
C(21)	6324(12)	3091(11)	9105(9)	113(7)
C(22)	6441(11)	2941(10)	8195(9)	111(6)
C(23)	5651(9)	3252(8)	7573(7)	83(5)
C(24)	3054(7)	1538(5)	5066(5)	45(3)
C(25)	2472(9)	1001(6)	5791(5)	58(3)
C(26)	3217(9)	589(6)	6405(5)	61(3)
C(27)	4532(9)	702(5)	6301(5)	59(3)
C(28)	5145(8)	1220(5)	5550(5)	48(3)
C(29)	6519(8)	1313(6)	5473(5)	57(3)
C(30)	7180(8)	1797(6)	4780(5)	59(3)
C(31)	6493(7)	2177(6)	4114(5)	52(3)
C(32)	5151(6)	2093(5)	4147(4)	40(2)
C(33)	4428(6)	1621(5)	4891(4)	36(2)
C(34)	4533(7)	2449(5)	3321(4)	42(3)
P(2)	3966(2)	1407(1)	2386(1)	40(1)
O(2)	3183(5)	343(3)	2645(3)	53(2)
C(35)	3036(7)	1941(5)	1594(5)	46(3)
C(36)	2039(8)	1211(7)	1025(5)	63(3)
C(37)	1313(10)	1559(10)	394(7)	86(5)
C(38)	1518(10)	2645(10)	321(7)	90(5)
C(39)	2492(10)	3366(9)	893(7)	92(5)
C(40)	3252(9)	3021(7)	1523(6)	66(3)
C(41)	5416(7)	1276(6)	1801(4)	43(3)
C(42)	5405(10)	261(7)	1462(5)	68(4)
C(43)	6453(11)	57(10)	986(6)	91(5)
C(44)	7511(12)	922(11)	883(7)	105(6)
C(45)	7566(10)	1951(10)	1207(7)	90(5)
C(46)	6501(7)	2140(8)	1663(5)	61(4)
C(101)	-353(26)	4741(23)	10160(16)	203(16)
C(102)	-752(36)	5125(24)	10981(18)	289(23)
C(103)	-193(30)	4799(19)	11570(17)	287(18)

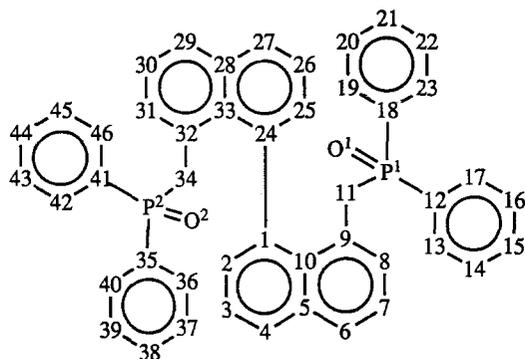
Literatur und Daten

- [1] a. Noyori R., Kitamura M. (1989) *Modern Synthetic Methods 1989*; Scheffold R. (ed.) Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, S. 115
 b. Ojima I., Clos N., Bastos C. (1989) *Tetrahedron* **45**: 6901
 c. Brunner H. (1988) In: Eliel E. L., Wilen S. H. (eds.) *Top. Stereochem.* **18**: 129.
- [2] Noyori R., Takaya H. (1990) *Acc. Chem. Res.* **23**: 345
- [3] a. Kyba E. P., Gokel G. W., deJong F., Koga K., Sousa L. R., Siegel M. G., Kaplan L., Sogah G. D. Y., Cram D. J. (1977) *J. Org. Chem.* **42**: 4173
 b. Brown K. J., Berry M. S., Murdoch J. R. (1985) *J. Org. Chem.* **50**: 4345
 c. Maygrot N., Mazaleyrat J.-P. (1985) *Synthesis* **1985**: 317
- [4] a. Hall D. M., Ridgewell S., Turner E. E. (1954) *J. Chem. Soc.* **1954**: 2498
 b. Badar Y., Cooke A. S., Harris M. M. (1965) *J. Chem. Soc.* **1965**: 1412
- [5] Kagan H. B. (1985) In: Morrison, J. D. (ed.) *Asymmetric Synthesis Bd 5*: S. 4
- [6] a. Harris M. M., Singh S. (1976) *J. Chem. Soc. (Perkin Trans. II)* **1976**: 793
 b. Harris M. M., Patel P. K. (1977) *J. Chem. Soc. (Perkin Trans. II)* **1977**: 304
- [7] Tamao K., Yamamoto H., Masumoto H., Miyake N., Hayashi T., Kumada M. (1977) *Tetrahedron Lett.* **1977**: 1389
- [8] 8,8'-Bis(diphenylphosphinoxido)methyl-1,1'-binaphthyl (**2**): Fp: 241–3 °C (Zers.). ¹H-NMR (rel. TMS, in CD₂Cl₂): δ = 2.88 (2H, pt, $J_{HP} = J_{HH} = 16.1$ Hz, CH₂-P), 3.22 (2H, dd, $J_{HP} = 12.4$ Hz, $J_{HH} = 16.1$ Hz, CH₂-P), 6.95–7.45 (26H, m, Ar-H), 7.76–7.84 (6H, m, Ar-H). ³¹P-NMR (rel. H₃PO₄, 85%ig, in CD₂Cl₂): δ = 28.93 (2P, s). MS (260 °C) [*z/e* (rel%)]: 263 (20), 265 (53), 277 (100), 279 (100), 341 (7), 480 (32), 682 (76).
- [9] 8,8'-Bis(diphenylphosphino)methyl-1,1'-binaphthyl (**3**) Fp: 167–171 °C (i. vac.) ¹H-NMR (rel. TMS, in CD₂Cl₂): δ = 2.83 (2H, dd, $J_{HH} = 15$ Hz, $J_{HP} = 3$ Hz, CH_AH_B-P), 3.08 (2H, d, $J_{HH} = 15$ Hz, CH_AH_B-P), 6.71–6.78 (4H, m, Ar-H), 6.82–6.87 (4H, m, Ar-H), 7.04–7.08 (2H, m, Ar-H), 7.08–7.15 (8H, m, Ar-H), 7.18–7.24 (6H, m, Ar-H), 7.26–7.31 (2H, m, Ar-H), 7.40–7.44 (2H, m, Ar-H), 7.68–7.73 (4H, m, Ar-H). ³¹P-NMR (rel. H₃PO₄, 85%ig, in CD₂Cl₂): δ = –15.56 (2P, s). MS (250 °C) [*z/e* (rel%)]: 279 (100), 325 (9), 371 (7), 384 (12), 465 (42), 650 (17).
- [10] vgl. z.B. Harvey R. G., DeSombre E. R. (1964) Grayson M., Griffith E. J. (eds.) *Top. Phosphorus Chem.*, Vol. 1. Interscience, Wiley, New York, p 57
- [11] Kristallstrukturbestimmung von **2**: Strukturbestimmung bei Raumtemperatur mit Hilfe eines umgebauten STOE-Vierkreisdiffraktometers (MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 0.71069 Å): Raumgruppe und Einheitszelldimensionen durch „least-squares“ aus den Diffraktometerwinkeln von 21 Reflexen mit 10° ≤ 2θ ≤ 12°: triklin, P1̄, a = 10.384(5) Å, b = 12.944(3) Å, c = 14.519(4) Å, α = 94.70(2)°, β = 91.95(2)°, γ = 106.64(3)°, V = 1860.1(11) Å³, Z = 2 für (C₄₆H₃₆O₂P₂·1/2C₆H₁₄, Formelgewicht 725.82, d_{calc} = 1.296 g/cm³, μ(MoK_α) = 0.16 mm⁻¹, F₀₀₀ = 766e.
 Intensitätsdatensammlung (ω-scan, Δω = 1.2°) für alle Reflexe mit –12 ≤ h ≤ 12, –15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 15, 5.5° ≤ 2θ ≤ 50°: 7660 beobachtete, 6165 unabhängige und 3222 signifikante (F_{obs} > 4σ(F)), Strukturaktoren: Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur (im Anschluß an die isotrope Verfeinerung, DIFABS).
 Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS), Verfeinerung mittels „least-squares“ (SHELX76): anisotrope Verschiebungsparameter für alle nicht-Wasserstoffatome, H-Atome an berechneten Positionen („riding“), ein isotroper Verschiebungsparameter pro H-Atom verfeinert. Ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül (vermutlich n-Hexan) auf einem der Symmetriezentren. R = 0.069 für 514 Parameter und 3222 Beobachtungen. Höchstes Maximum in abschließender ΔF-Fouriersynthese: 0.3 e/Å³.
 Verwendete Computerprogramme: (a) Sheldrick G.M.: SHELXS-86, a Computer Program for Crystal Structure Solution, Univ. of Göttingen. BRD, (1986); (b) Sheldrick G.M.: SHELX-76, a Computer Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England, (1976);

(c) DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, A39, (1983), 158; (d) SHELXTL PC, Version 4.1, Siemens Analytical Instruments, Inc. (1990).

- [12] „peri-Effekte“ [13]: C10–C1–C24 125.2°, C33–C24–C1 125.1°, C10–C9–C11 126.2°, C33–C32–C34 124.8°, C5–C10–C1–C24 179.0°, C28–C33–C24–C1 173.8°, C5–C10–C9–C11 175.0°, C28–C33–C32–C34 172.6°; vgl. auch a. Balasubramaniyan, V. (1966) *Chem. Rev.* **66**: 567
b. Korp J. D., Bernat L., Harris M. M. und Patel P. K. (1981) *J. Chem. Soc. (Perkin Trans. II)*, 1621.

[13] Die Beschreibung der Kristallstruktur nimmt Bezug auf die folgende Nummerierung:



Verleger: Springer-Verlag KG, Sachsenplatz 4–6, A-1201 Wien. – Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Gesellschaft Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. – Redaktion: Währinger Straße 38, A-1090 Wien. – Satz und Umbruch: Thomson Press Ltd., New Delhi, India. – Reproduktion und Offsetdruck: Eugen Ketterl Gesellschaft m.b.H., Schopenhauerstraße 45, A-1180 Wien. – Verlagsort: Wien. – Herstellungsort: Wien. – Printed in Austria.

Offenlegung gem. § 25 Abs. 1 bis 3 Mediengesetz: Unternehmensgegenstand: Verlag von wissenschaftlichen Büchern und Zeitschriften. An der Springer-Verlag KG ist beteiligt: Dr. Konrad F. Springer, Sachsenplatz 4–6, A-1201 Wien, als Kommanditist zu 52,38%. Geschäftsführer: Dr. Konrad F. Springer, Prof. Dr. Dietrich Götze, Ing. Wolfram F. Joos, Dipl.-Kfm Claus Michaelitz und Rudolf Siegle, alle Sachsenplatz 4–6, A-1201 Wien.