

Journal of Organometallic Chemistry, 133 (1977) 307–310
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOSPHINHALTIGE TERPENDERIVATE ALS OPTISCH AKTIVE LIGANDEN IN DER HOMOGENEN KATALYSE

WOLFGANG BECK* und HARTMUT MENZEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D 8000 München 2, Meiser-
 strasse 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Januar 1976)

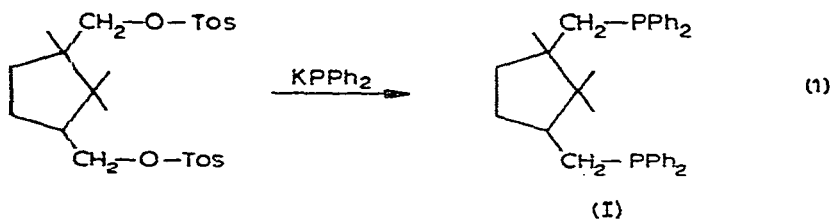
Summary

The optically active bidentate phosphines I–III, derived from (+)-camphoric acid, (–)-nopinylamine and (–)-pinane-3-carboxylic acid have been obtained. The rhodium(I) complex of I with $[\text{Rh}(\text{cyclooctene})_2\text{Cl}]_2$ catalyses the asymmetric hydrogenation of atropic and of α -acetamidocinnamic acid (4 and 7% optical purity, respectively).

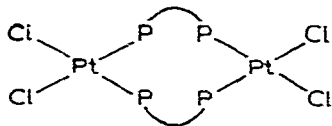
Zusammenfassung

Die optisch aktiven zweizähligen Phosphine I–III wurden ausgehend von (+)-Camphersäure, (–)-Nopinylamin bzw. von (–)-Pinan-3-carbonsäure dargestellt. Der Rhodium(I)-Komplex von I mit $[\text{Rh}(\text{cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ katalysiert die asymmetrische Hydrierung von Atropa- und α -Acetamidozimtsäure mit optischer Reinheit von 4 bzw. 7%.

Für die asymmetrische Katalyse durch Komplexe mit optisch aktiven Phosphinliganden gibt es eine Reihe von eindrucksvollen Beispielen [1–6]. Uns interessiert die Darstellung optisch aktiver Liganden durch gezielte Modifizierung von chiralen Naturstoffen, wobei sich als Ausgangsverbindungen vier Hauptgruppen anbieten: α -Aminosäuren, Zucker, Terpene und Alkaloide. Metallkomplexe mit Phosphinderivaten der Weinsäure und des Menthols wurden bereits erfolgreich zur asymmetrischen Hydrierung [3,4] und Hydroformylierung [7] eingesetzt. Wir haben im Rahmen dieser Arbeiten [8,9] Derivate der bicyclischen Terpene Bornan und Pinan dargestellt und auf ihre katalytischen Eigenschaften geprüft. Die Umsetzung von 1,2,2-Trimethyl-1,3-bis(hydroxymethyl)cyclopentanditosylat, das aus (+)-Camphersäure leicht zugänglich ist [10], mit Kaliumdiphenylphosphid liefert I als farbloses Öl (Gl. 1).



Zur näheren Charakterisierung wurde I mit $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ umgesetzt; dabei entsteht unter Substitution des Benzonitrils eine 1 : 1-Verbindung, für die wir folgende dimere Struktur vorschlagen:

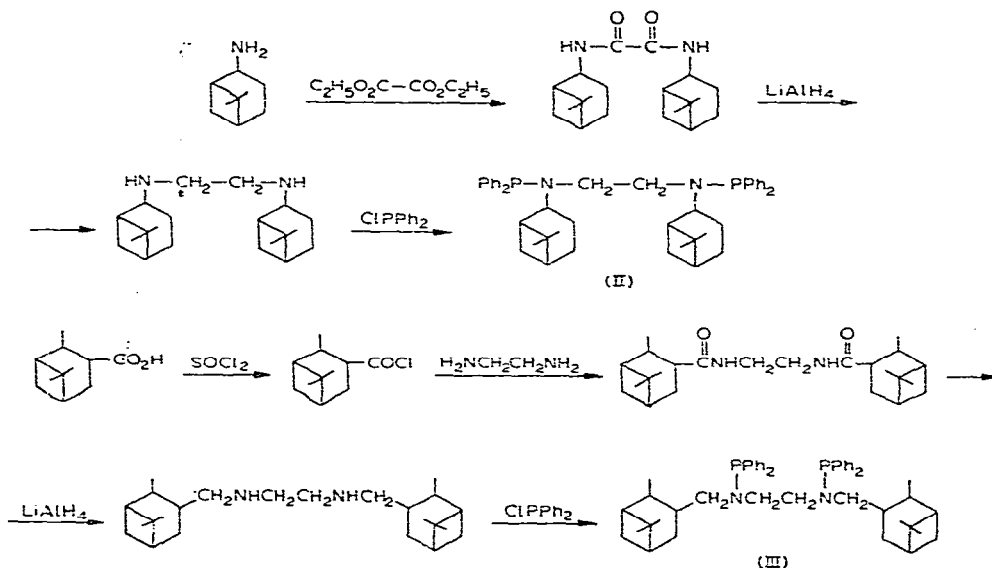


In Übereinstimmung mit einer *cis*- PtCl_2 -Gruppe werden im IR-Spektrum zwei $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Banden ($310,285\text{ cm}^{-1}$, fest in KBr) gefunden. Nach Molmasse-Bestimmungen dissoziiert der Komplex in Lösung allmählich.

Eine Lösung von I mit $[\text{Rhodium}(\text{cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ in Toluol/Äthanol (Rh/P 1 : 2) katalysiert die Hydrierung (1 atm H_2 , 20°C) von α -Acetamidozimtsäure zu *N*-Acetyl-(*S*)-phenylalanin und von Atropasäure zu (*S*)-Hydratropasäure mit einer optischen Reinheit von 7 bzw. 4%. Die Hydroformylierung (1 atm; CO/H_2 1 : 1 80°C , 3 Tage) von α -Methylstyrol in Benzol mit einer Lösung von $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ und I (Rh/I 1 : 10) liefert 3-Phenylbutyraldehyd (Ausbeute 30%) mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} -0.22^\circ$ (*c* 28, Äther).

Ausgehend von (–)-Nopinylamin bzw. (–)-Pinan-3-carbonsäure lassen sich die optisch aktiven Aminophosphine II und III erhalten (s. Schema 1).

SCHEMA 1



II und III katalysieren mit $[\text{Rh}(\text{cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ die Hydrierung von α -Acetamido-

zimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin. Es konnte jedoch im Gegensatz zu dem aus α -Phenyläthylamin dargestellten Phosphin [5] keine optische Induktion beobachtet werden.

Experimentelles

1,2,2-Trimethyl(1R,3S)-1,3-bis(diphenylphosphino)methylcyclopentan (I). Zu einer Lösung von 11.3 g KPPH_2 in 30 ml THF wird unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 6.4 g 1,2,2-Trimethyl-1,3-bis(hydroxymethyl)-cyclopentanditosylat in 50 ml THF zugetropft und die Mischung bei Raumtemperatur weitere 48 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote, ölige Rückstand in Toluol aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis auf wenige ml eingeeengt. Beim Versetzen mit 50 ml Pentan scheidet sich ein rotes Öl ab, das verworfen wird. Die abdekantierte Lösung wird eingeeengt und der Rückstand mehrere Stunden bei 100°C am Hochvakuum getrocknet. Man erhält ein zähes, farb- und geruchloses Öl, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +79.15^\circ$ (*c* 2.792, Benzol). (Gef.: C, 79.92; H, 7.85. $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{P}_2$ ber.: C, 80.29; H, 7.53%).

Dichloroplatinkomplex von I. Eine Suspension von 330 mg (0.7 mmol) Bis(benzonitril)dichloroplatin(II) in 50 ml Toluol wird mit einem Überschuss des Diphosphins I 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der fast farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Toluol und Pentan ausgewaschen und getrocknet. (Gef.: C, 52.36; H, 4.86; Molmasse in CHCl_3 , 1410. $\text{C}_{68}\text{H}_{76}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Pt}_2$ ber.: C, 52.72; H, 4.94%; Molmasse 1549.25.)

*1,2-Bis[(*N*-diphenylphosphino)(-)-nopinylamino]äthan (II)*. (a) Oxalsäuredi(-)-nopinylamid: 7.3 g (0.05 mol) Oxalsäuredimethylester werden tropfenweise unter Kühlung mit 13.9 g (-)-Nopinylamin versetzt. Beim Stehenlassen über Nacht erstarrt die Mischung zu einer festen Masse. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser liefert farblose Kristalle (90% Ausb.).

(b) 1,2-Bis((-)-nopinylamino)äthan: Zu einer Suspension von 6 g LiAlH_4 in 250 ml Äther werden 13.4 g Oxalsäuredinopinylamid portionsweise zugegeben, dann kocht man die Mischung 60 h am Rückfluss. Nach Hydrolyse mit 6 ml H_2O , 6 ml 15%iger NaOH und 18 ml H_2O wird die ätherische Phase abgetrennt und der zurückbleibende Niederschlag gründlich mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein farbloses, zähes Öl zurück, das im Hochvakuum bei 134°C destilliert.

(c) Eine Mischung von 6 g des Rohprodukts aus *b* und 6 ml Et_3N in 30 ml abs. Toluol wird unter Kühlung mit 7 ml ClPPH_2 versetzt und 96 h gerührt. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Et_3NHCl wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und filtriert. Aus der auf 30 ml eingeeengten Lösung fallen beim Stehenlassen farblose Kristalle aus, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +10.69^\circ$ (*c* 2.184, HCCl_3). (Gef.: C, 79.10; H, 8.31; N, 4.21. $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_2$ ber.: C, 78.54; H, 8.09; N, 4.21%.)

N,N'-Bis(3-methylpinan-(11)-yl)-N,N'-bis(diphenylphosphino)-diaminoäthan (III). 18.9 g (-)-Pinan-3-carbonsäurechlorid, dargestellt aus Pinan-3-carbonsäure und SOCl_2 werden zu einer Lösung von 2.82 g Äthylendiamin in 50 ml Pyridin unter Eiskühlung zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht wird die Mischung

in Eiswasser gegeben und vorsichtig mit konz. HCl angesäuert. Der Niederschlag von *N,N'*-Bis((-)-pinan-3-carbonsäure)äthylendiamid wird abfiltriert, mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und, wie für II beschrieben, zu III umgesetzt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -57.03^\circ$ (c 1.317; Toluol/EtOH 2 : 3). (Gef.: C, 78.71; H, 9.56; N, 4.02. $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P}_2$ ber.: C, 79.09; H, 8.57; N, 3.84%.)

Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure und Atropasäure. Eine Lösung von 0.03 mmol $[\text{Rh}(\text{cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ und 0.06 mmol Phosphin I in 3 ml Toluol und 3 ml EtOH wird 30 min unter 1 atm H_2 gerührt. Nach Zugabe von 1.05 g (5 mmol) α -Acetamidozimtsäure in 3 ml EtOH und 0.7 ml Et_3N wird bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird mit HCl angesäuert. Beim Stehenlassen kristallisiert das *N*-Acetylphenylalanin aus. Opt. Reinheit: 7% des *N*-Acetyl-(*S*)-phenylalanin (mit $[\alpha]_{\text{D}} 46.8^\circ$ (c 1.06, Äthanol) für das reine *S*-Enantiomere). Reaktionsgeschwindigkeit $0.3 [\text{mol}]/[\text{mol Rh}]^{-1} [\text{min}]^{-1}$. Die Hydrierung von Atropasäure unter denselben Bedingungen lieferte (*S*)-Hydratopasäure mit einer optischen Reinheit von 4% (mit $[\alpha]_{\text{D}} 76.3$ (c 1.613, HCCl_3) für das reine *S*-Enantiomere). Die Durchführung des Experiments ohne Vorhydrierung der Katalysatorlösung liefert nach einer Induktionsphase dieselben Ausbeuten.

Hydroformylierung von α -Methylstyrol. Zu 3 ml α -Methylstyrol werden in 5 ml Benzol 40 mg (0.04 mmol) $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ und 0.4 mmol des Phosphins I gegeben und bei 80°C unter 1 atm eines äquimolaren Gasgemisches von CO und H_2 gerührt. Nach 72 h (30% Umsatz) werden Benzol und nicht umgesetztes α -Methylstyrol im Vakuum abgezogen und anschliessend der 3-Phenylbutyraldehyd bei 1 Torr destilliert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -0.22^\circ$: (c 28, Äther).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung unserer Arbeiten, der BASF, Ludwigshafen, für die Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1 B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1013, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 954.
- 2 L. Horner und H. Siegel, *Phosphorus*, 1 (1972) 209.
- 3 H.B. Kagan, *Pure Appl. Chem.*, 43 (1975) 401.
- 4 J.D. Morrison, R.E. Burnett, A.M. Anguiar, C.J. Morron und C. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1301.
- 5 M. Fiorini, G.M. Giongo, F. Marcati und M. Marconi, *J. Mol. Catal.*, 1 (1976) 451.
- 6 M. Tanaka und I. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 735.
- 7 C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi und P. Pino, *Chimia*, 27 (1973) 215.
- 8 W.P. Lednor, W. Beck und H.G. Fick, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) C 19.
- 9 W.P. Lednor, W. Beck und G. Thiel, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L 11.
- 10 F. Dallacker, I. Alroggen, H. Krings, B. Laurs und M. Lipp, *Liebigs Ann. Chem.* 647 (1961) 23.

Anmerkung bei der Korrektur. Unabhängig von uns wurde I inzwischen von J. Beneš und J. Hetflejš (*Collec. Czech. Chem. Commun.*, 41 (1976) 2256) beschrieben.