

JOM 23471

Enantioselektive Katalyse

LXXXI *. Optisch aktive Zweischalenphosphine **

H. Brunner, J. Fürst und J. Ziegler

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

(Eingegangen den 27. November 1992)

Abstract

Two-layer phosphines were synthesized by reaction of optically active bromotolyl and bromoxylyl derivatives with PCl_3 and $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$, respectively. The optically active bromotolyl and bromoxylyl ethers and amines were obtained from the corresponding bromo(bromomethyl)arenes and the optically active alcohols and amines.

Zusammenfassung

Zweischalenphosphine werden durch Umsetzung von optisch aktiven Bromtolyl- oder Bromxylylderivaten mit PCl_3 oder $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ dargestellt. Die optisch aktiven Bromtolyl- und Bromxylylether und -amine werden aus den entsprechenden Brom(bromomethyl)aromaten und optisch aktiven Alkoholen und Aminen erhalten.

1. Konzept der optisch aktiven Schalenphosphine

Optisch aktive Chelatphosphine haben sich als Liganden in enantioselektiven Übergangsmetallkatalysatoren bewährt [2–4]. Viele dieser optisch aktiven Phosphine, wie Diop [5,6], Prophos [7], Chiraphos [8] und Norphos [9,10], bestehen aus einem chiralem Gerüst, das zwei Diphenylphosphingruppen trägt. Die chirale Information wird dabei vom Gerüst über die Diphenylphosphingruppen auf das Metallatom und die Koordinationsstellen übertragen, an denen die Katalyse abläuft [11–13]. Bedingt durch die begrenzte Größe der Diphenylgruppen ist mit den konventionellen optisch aktiven Chelatphosphinen eine Fernwirkung nicht möglich.

Einen neuen Ansatz zur Vergrößerung der optisch aktiven Chelatphosphine stellt das im folgenden beschriebene Schalenkonzept dar. Dabei werden die

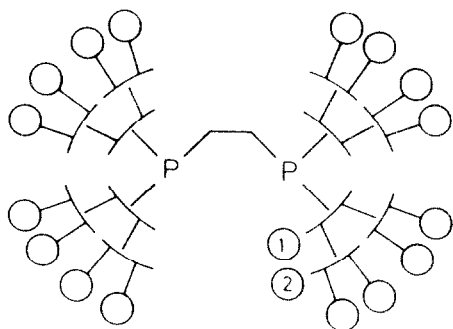
Substituenten an den Phosphoratomen aus großen chiralen oder teilweise auch achiralen Bausteinen aufgebaut, die sich im Idealfall möglichst oft wiederholen. Dadurch soll der Raum um die Phosphoratomate in einem ausgedehnten Bereich chiral gestaltet werden. Nach Koordination in einem Katalysator wird ein deutlicher Einfluß auf die optische Induktion bei enantioselektiven Reaktionen erwartet.

Schalenphosphine bestehen aus einem Phosphingerüst und den verschiedenen Schalen. Das Gerüst $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ in Schema 1 erlaubt zweizählige Koordination und die Ausbildung stabiler Fünfringchelate. Die Schalen können achiral (Aufbauglieder) oder chiral (Funktionsglieder) sein. Werden Bausteine mit Verzweigungsstellen verwendet, so sind in der nächsten Schale doppelt so viele Aufbauglieder bzw. Funktionsglieder wie in der vorhergehenden gebunden. Dadurch kommt es zu einer Ausdehnung und zu einer Raumerfüllung, die dazu führen soll, daß die im Dendrimerliganden enthaltene Information auch vom Metallatom entfernte Stellen im Katalysator erreicht, an denen Substrate in Produkte umgewandelt werden. Die

Correspondence to: Prof. Dr. H. Brunner.

* LXXX. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. H. Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

äußerste Schale bildet den Saum des Moleküls. Sie ist leicht aus enantiomerenreinen Endgruppen aufzubauen.

Die Darstellung des Zweischalenphosphins **15a** ist in Schema 2 beispielhaft gezeigt. Dabei werden zunächst die Substituenten aufgebaut, die abschließend mit dem Phosphingerüst verbunden werden. Zum Aufbau der Substituenten werden die Benzylstellungen von *m*-Bromxylole mit (–)-Menthol verethert. Als nächste Schritte schließen sich ein Halogenmetallaus-tausch und die Umsetzung mit $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ an.

Die Variation der Bausteine und des Phosphingerüsts ergibt die expandierten Phosphine **11–18**, deren Synthese und Charakterisierung im folgenden beschrieben ist [14].

2. Darstellung der Bromtolylether und Bromxylolether 5–8

Zur Darstellung der Vorstufen **5–8** werden die Verbindungen 5-Brom-1,3-dimethylbenzol, 2-Brom-1,4-dimethylbenzol, *m*-Bromtoluol und *p*-Bromtoluol nach Wohl-Ziegler mit *N*-Bromsuccinimid unter Bildung der Verbindungen **1–4** bromiert [15,16]. Im nächsten Schritt werden die Benzylhalogenide **1–4** durch Reaktion mit den Na-Derivaten der Alkohole (–)-Menthol, (+)-3-Hydroxymethylpinan und (–)-Borneol zu den Verbindungen **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a–7c** und **8a–8c** verethert (Schema 3).

Das Amin **9** wird durch Reaktion der Bromverbindung **3** mit einem Überschuß des chiralen Amins (–)-*N*-Methyl-1-phenylethylamin erhalten. Bei äquimolarem Einsatz des Amins tritt eine Reaktion nur an einer der beiden Benzylstellungen ein. Die andere Benzylstellung kann anschließend mit Natriummethanolat verethert werden. Dabei entsteht Verbindung **10** mit einer Amino- und einer Ethergruppe (Schema 4).

3. Darstellung der expandierten Phosphine 11–18

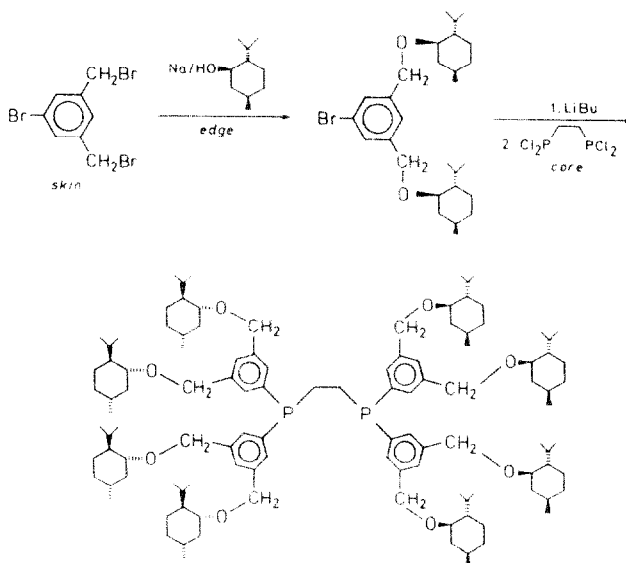
Die Verbindungen **5–9** werden mittels *n*-Butyllithium durch Halogenmetallaus-tausch in die lithiierten Formen überführt, die dann mit dem Chlorphosphin zu den Phosphinen **11–18** abreagieren. Wird Phosphortrichlorid verwendet, erhält man die einzähligen Phosphine **11** und **12** (Schema 5). Mit 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan entstehen die zweizähligen Chelatphosphine **13a**, **13b**, **14a**, **14b**, **15a–15c**, **16a–16c**, **17** und **18** (Schema 6).

4. Radien der expandierten Phosphine

Die expandierten Phosphine **11–18** zeichnen sich durch ihren Aufbau aus zwei Schalen aus. Die Aufbau-glieder der ersten Schale sind die mono- und disubstituierten Phenylreste, die Funktionsglieder der zweiten Schale die chiralen Ether- oder Aminoreste. Als Vergleichsgröße mit anderen Phosphinen wählen wir als maximalen Ligandenradius den Abstand des am weitesten entfernten Wasserstoffatoms eines terminalen Restes vom zugehörigen Phosphoratom. Dabei wird der terminale Rest ohne Verzerrung der Bindungswinkel möglichst gestreckt. In Schema 7 wird das von uns verwendete System am Beispiel der Phosphine **15b** und **16b** aufgezeigt. Dabei ergibt sich ein Radius von 11.9 Å, wobei die erste Schale, der Phenylteil, eine Ausdehnung von 5.8 Å aufweist.

5. Experimenteller Teil

Die Handhabung der Li-organischen Verbindungen und die Darstellung der Phosphine **11–18** erfolgten



Schema 2.

unter Stickstoffatmosphäre. Für alle Synthesen wurden absolutierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel verwendet. 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan wird nach einer Literaturvorschrift [17] aus weißem Phosphor, Phosphortrichlorid und Ethylen dargestellt. 5-Brom-1,3-di(brommethyl)benzol **3** [15] und 2-Brom-1,4-di(brommethyl)benzol **4** [16] wurden durch Bromierung der entsprechenden käuflichen Bromxylole synthetisiert. Die Brom(brommethyl)benzole **1** und **2** wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung in die Synthesen eingesetzt.

Zur analytischen und spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen wurden folgende Geräte verwendet: ^1H -NMR-Spektren mit Bruker WM 250 (250 MHz, int. TMS), ^{31}P -NMR-Spektren mit Bruker WM 250 (101.26 MHz, ext. 85% H_3PO_4), IR-Spektren mit dem Gitterspektrometer Beckman IR 4240, Massenspektren mit Finnigan MAT 95, Drehwerte mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter 241, Kugelrohrdestillationen mit Büchi GKR-50.

5.1. Darstellung der Vorstufen 5–8

10 mmol der Bromverbindungen **1–4** werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 10 mmol (bzw. 20 mmol)

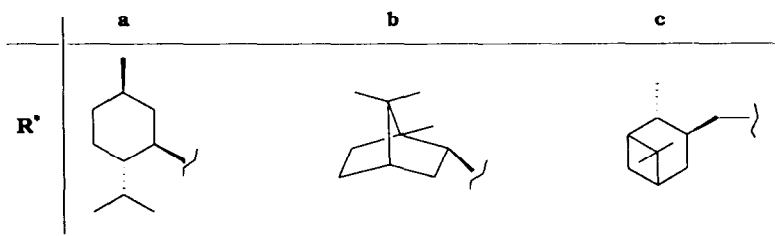
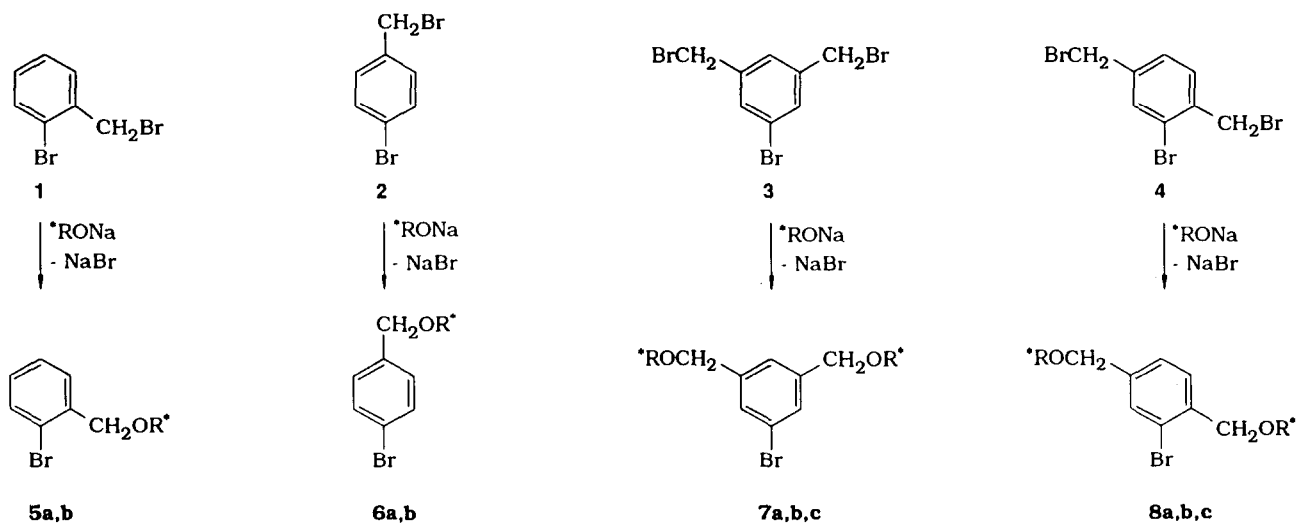
einer frisch aus Natrium und Alkohol in 100 ml Toluol bereiteten Alkoholatlösung versetzt. Die Lösung wird 4 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das ausgefallene NaBr über eine Fritte abfiltriert, die Lösung mit 10 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert.

5.1.1. (–)-1-Brom-2-(menthoxymethyl)benzol (**5a**)

Farbloses Öl. Ausb.: 69%. Sdp.: $100^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -80.2$ (c 1, EtOH). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.53–7.49 (m, 2H, ArH), 7.33–7.24 (m, 1H, ArH), 7.15–7.07 (m, 1H, ArH), 4.72, 4.45 (AB, 2H, CH_2O , $J_{\text{AB}} = 12.7$ Hz), 3.20 (m, 1H, OCH), 2.38–0.68 (m, 18H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3050 vw (=CH); 2950, 2900 vs (CH); 1610, 1560 w(C=C); 1160, 1140 vs (COC); 760 (o-Ph). Analyse von **5a**: Gef.: C, 62.86; H, 8.00; Br, 24.36. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BrO}$ (325.3) ber.: C, 62.77; H, 7.75; Br, 24.56%. MS (FD, Aceton) 324.2, 326.2 m/e (M^{+}).

5.1.2. (–)-1-Brom-2-(borneoxymethyl)benzol (**5b**)

Farbloses Öl. Ausb.: 82%. Sdp.: $100^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -43.1$ (c 1, CH_2Cl_2). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.56–7.53 (m, 2H, ArH), 7.49–7.27 (m, 1H, ArH),



Schema 3.

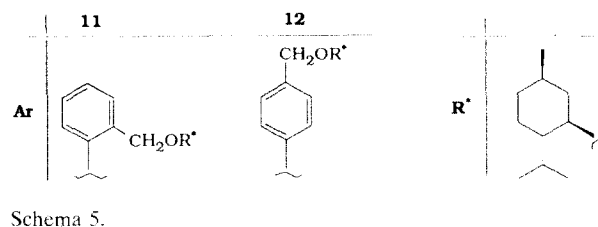
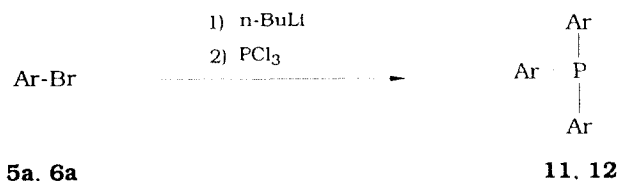
7.15–7.08 (m, 1H, ArH), 4.58, 4.48 (AB, 2H, CH₂O, $J_{AB} = 13.5$ Hz), 3.78–3.57 (m, 1H, OCH), 2.20–0.80 (m, 16H, Bornyl-H). IR (Film, cm⁻¹): 2980, 2940, 2870 vs (CH); 1580, 1555 w (C=C); 1110, 1080, 1060 vs (COC); 730 (*o*-Ph). Analyse von **5b**: Gef.: C, 62.77; H, 7.55; Br, 24.60. C₁₇H₂₃BrO (323.6) ber.: C, 63.09; H, 7.76; Br, 24.69%. MS (EI) 322, 324 *m/e* (M⁺).

5.1.3. (–)-1-Brom-4-(menthoxy-methyl)benzol (**6a**)

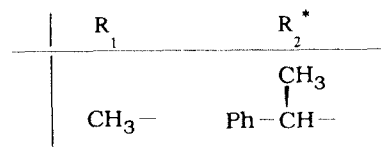
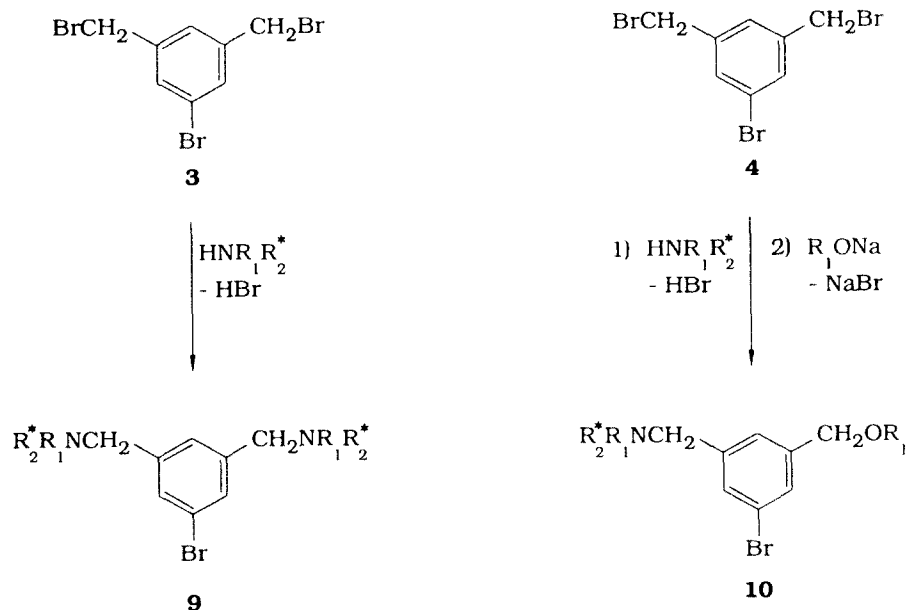
Farbloser Feststoff. Ausb.: 73%. Smp.: 50–51°C. $[\alpha]_D^{25} = -73.0$ (c 1, EtOH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.46, 7.42, 7.23, 7.19 (AA'BB', 4H, ArH), 4.60, 4.34 (AB, 2H, CH₂O, $J_{AB} = 11.7$ Hz), 3.16 (m, 1H, OCH), 2.33–0.68 (m, 18H, Menthyl-H). IR (Film, cm⁻¹): 3050 vw (=CH); 2940, 2910 vs (CH); 1610, 1560 w (C=C); 1160, 1140 vs (COC); 810 (*p*-Ph). Analyse von **6a**: Gef.: C, 62.71; H, 7.49; Br, 24.86. C₁₇H₂₅BrO (325.3) ber.: C, 62.77; H, 7.75; Br, 24.56%. MS (FD, Aceton) 324.2, 326.2 *m/e* (M⁺).

5.1.4. (–)-1-Brom-4-(borneoxy-methyl)benzol (**6b**)

Farblores Öl. Ausb.: 77%. Sdp.: 90°C/10⁻⁴ Torr. $[\alpha]_D^{25} = -48.0$ (c 1, CH₂Cl₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ



7.47, 7.44, 7.23, 7.20 (AA'BB', 4H, ArH), 4.52, 4.39 (AB, 2H, CH₂O, $J_{AB} = 12.4$ Hz), 3.70–3.65 (m, 1H, OCH), 2.20–0.80 (m, 16H, Bornyl-H). IR (Film, cm⁻¹): 2980, 2940, 2870 vs (CH); 1580, 1555 w (C=C); 1110,



Schema 4.

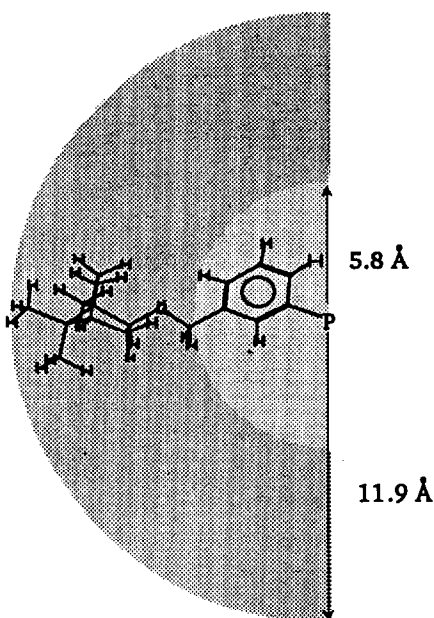
1080, 1060 vs (COC); 790 (*p*-Ph). Analyse von **6b**: Gef.: C, 62.96; H, 7.43; Br, 24.42. $C_{17}H_{23}BrO$ (323.6) ber.: C, 63.09; H, 7.76; Br, 24.69%. MS (EI) 322, 324 m/e (M^+).

5.1.5. (–)-5-Brom-1,3-di(menthoxyethyl)benzol (**7a**)

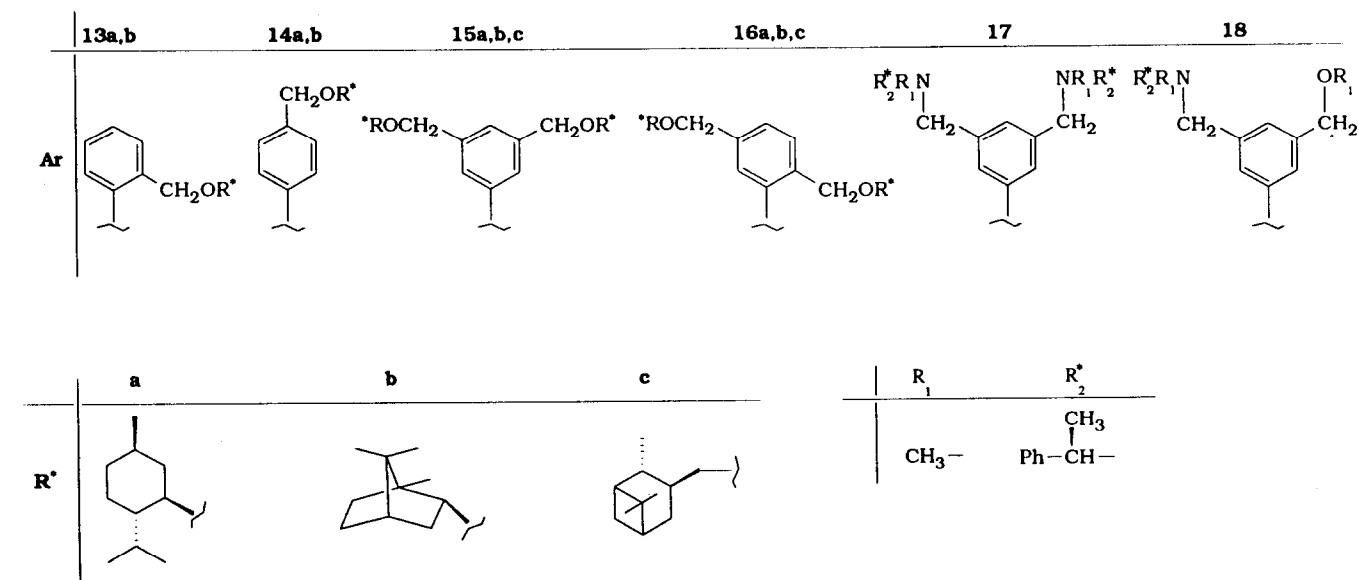
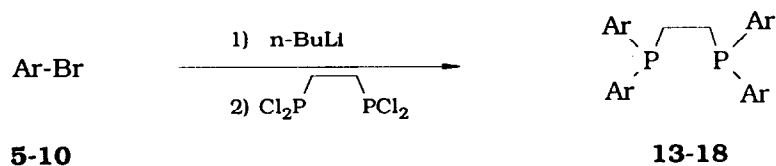
Farbloses Öl. Ausb.: 45%. Sdp.: $180^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = -105$ (c 1, CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.38 (s, 2H, ArH), 7.22 (s, 1H, ArH), 4.61, 4.36 (AB, 4H, CH_2O , $J_{AB} = 11.9$ Hz), 3.15 (m, 2H, OCH), 2.30–0.72 (m, 36H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3050, 3020 vw (=CH); 2960, 2940, 2880 vs (CH); 1610, 1560 s (C=C); 1160, 1140 vs (COC). Analyse von **7a**: Gef.: C, 68.35; H, 9.22; Br, 16.06. $C_{28}H_{45}BrO_2$ (493.6) ber.: C, 68.14; H, 9.19; Br, 16.19%. MS (EI) 492, 494 m/e (M^+).

5.1.6. (–)-5-Brom-1,3-di(borneoxyethyl)benzol (**7b**)

Farbloses Öl. Ausb.: 82%. Sdp.: $150^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = -57.3$ (c 1, CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.37 (m, 2H, ArH), 7.24 (m, 1H, ArH), 4.53, 4.40 (AB, 4H, CH_2O , $J_{AB} = 12.1$ Hz), 3.70–3.65 (m, 2H, OCH), 2.19–0.84 (m, 32H, Bornyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040



Schema 7.



Schema 6.

vw (=CH); 2980, 2960, 2850 vs (CH); 1710, 1610, 1580 s (C=C); 1110 vs (COC). Analyse von **7b**: Gef.: C, 68.72; H, 8.43; Br, 16.49. $C_{28}H_{41}BrO_2$ (489.5) ber.: C, 68.70; H, 8.44; Br, 16.32%. MS (EI) 488, 490 m/e (M^+).

5.1.7. (+)-5-Brom-1,3-di[(3'-methylpinanyl)oxymethyl]benzol (**7c**)

Farbloses Öl. Ausb.: 65%. Sdp.: $210^\circ C/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = +29$ (c 1, CH_2Cl_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.40 (s, 2H, ArH), 7.26 (s, 1H, ArH), 4.49 (s, 4H, CH_2 Ar), 3.45–3.27 (AB von ABX, 4H, CH_2 O) δ 2.33–0.76 (m, 34H, Pinanyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040, 3020 vw (=CH); 2980, 2960, 2880, 2860 vs (CH); 1580, 1560 w (C=C); 1110 vs (COC). Analyse von **7c**: Gef.: C, 69.63; H, 8.47; Br, 15.69. $C_{30}H_{45}BrO_2$ (517.6) ber.: C, 69.62; H, 8.76; Br, 15.44%. MS (FD, Toluol) 516.6, 518.6 m/e (M^+).

5.1.8. (-)-2-Brom-1,4-di(menthoxymethyl)benzol (**8a**)

Farbloses Öl. Ausb.: 40%. Sdp.: $170^\circ C/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = -105$ (c 1, CH_2Cl_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.51 (d, 1H, ArH), 7.46 (d, 1H, ArH), 7.26 (dd, 1H, ArH), 4.70, 4.44 (AB, 2H, CH_2 O, $J_{AB} = 12.7$ Hz), 4.60, 4.36 (AB, 2H, CH_2 O, $J_{AB} = 11.8$ Hz), 3.26–3.10 (m, 2H, OCH), 2.37–0.71 (m, 36H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2950, 2920, 2860 vs (CH); 1590, 1560 s (C=C); 1160, 1150, 1130 vs (COC). Analyse von **8a**: Gef.: C, 67.91; H, 9.10; Br, 15.95. $C_{28}H_{45}BrO_2$ (493.6) ber.: C, 68.14; H, 9.19; Br, 16.19%. MS (EI) 492, 494 m/e (M^+).

5.1.9. (-)-2-Brom-1,4-di(borneoxymethyl)benzol (**8b**)

Farbloses Öl. Ausb.: 65%. Sdp.: $150^\circ C/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = -62.3$ (c 1, CH_2Cl_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.50–7.29 (m, 3H, ArH), 4.56, 4.47 (AB, 2H, CH_2 O, $J_{AB} = 13.2$ Hz), 4.53, 4.40 (AB, 2H, CH_2 O, $J_{AB} = 12.4$ Hz), 3.77–3.65 (m, 2H, OCH), 2.23–0.83 (m, 32H, Bornyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3020 vw (=CH); 2970, 2940, 2870 vs (CH); 1620 w (C=C); 1090, 1070 vs (COC). Analyse von **8b**: Gef.: C, 68.93; H, 8.57; Br, 16.49. $C_{28}H_{41}BrO_2$ (489.5) ber.: C, 68.70; H, 8.44; Br, 16.32%. MS (EI) 488, 490 m/e (M^+).

5.1.10. (+)-2-Brom-1,4-di[(3'-methylpinanyl)oxymethyl]benzol (**8c**)

Farbloses Öl. Ausb.: 40%. Sdp.: $200^\circ C/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = +24$ (c 1, CH_2Cl_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.52 (d, 1H, ArH), 7.48 (d, 1H, ArH), 7.26 (dd, 1H, ArH), 4.57 (s, 2H, CH_2 Ar), 4.49 (s, 2H, CH_2 Ar), 3.52–3.26 (2AB von 2ABX, 4H, CH_2 O), 2.36–0.71 (m, 34H, Pinanyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3020 vw (=CH); 2950, 2920, 2860 vs (CH); 1590, 1560 s (C=C); 1160, 1150, 1130 vs (COC). Analyse von **8c**: Gef.: C, 69.40; H, 8.73;

Br, 15.48. $C_{30}H_{45}BrO_2$ (517.6) ber.: C, 69.62; H, 8.76; Br, 15.44%. MS (FD, Toluol) 516.6, 518.6 m/e (M^+).

5.2. (-)-5-Brom-1,3-di[(N-methyl-1'-phenylethyl)aminomethyl]benzol (**9**)

10 mmol der Bromverbindung **3** werden in 50 ml Ether gelöst, mit 25 mmol (-)-N-Methyl-1-phenylethylamin und 25 mmol Triethylamin versetzt und 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das ausgefallene $HNEt_3 \cdot Br$ abfiltriert. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt und über Kieselgel chromatographiert.

Farbloses Öl. Ausb.: 66%. $[\alpha]_D^{25} = -6.9$ (c 1, CH_2Cl_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.40–7.17 (m, 13H, ArH), 3.60 (q, 2H, CH_3CH , $J = 6.8$ Hz), 3.51, 3.24 (AB, 4H, CH_2N , $J_{AB} = 13.5$ Hz), 2.11 (s, 6H, NCH_3), 1.40 (d, 6H, CH_3CH). IR (Film, cm^{-1}): 3040, 3020 vw (=CH); 2060, 2900, 2830 vs (CH); 1690, 1590, 1550 w (C=C). Analyse von **9**: Gef.: C, 68.78; H, 6.76; N, 6.06. $C_{26}H_{31}BrN_2$ (451.5) ber.: C, 69.17; H, 6.92; N, 6.20%. MS (EI) 450, 452 m/e (M^+).

5.3. (-)-5-Brom-1-(N-methyl-1'-phenylethylaminomethyl)-3-methyloxymethylbenzol (**10**)

10 mmol der Bromverbindung **3** werden in 50 ml Ether gelöst, mit 10 mmol (-)-N-Methyl-1-phenylethylamin und 10 mmol Triethylamin versetzt und 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das ausgefallene $HNEt_3 \cdot Br$ abfiltriert. Die erhaltene Lösung wird vollständig eingeeengt. Der Rückstand wird in Methanol gelöst und mit 20 mmol einer Natriummethanolatlösung versetzt. Nach 4-h-Rückflußkochen wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand mit Ether aufgenommen. Das ausgefallene NaBr wird abfiltriert, die Lösung mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert.

Farbloses Öl. Ausb.: 25%. Sdp.: $115^\circ C/10^{-3}$ Torr. $[\alpha]_D^{25} = -7.1$ (c 1, CH_2Cl_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.40–7.18 (m, 8H, ArH), 4.39 (s, 2H, CH_2 O), 3.64 (q, 2H, CH_3CH , $J = 6.8$ Hz), 3.53, 3.27 (AB, 2H, CH_2N , $J_{AB} = 13.6$ Hz), 3.38 (s, 3H, OCH_3), 2.12 (s, 3H, NCH_3), 1.42 (d, 3H, CH_3CH , $J = 6.8$ Hz). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2960, 2900, 2830 vs (CH); 1690, 1590, 1550 w (C=C); 1130, 1100 vs (COC). Analyse von **10**: Gef.: C, 61.72; H, 6.40; N, 4.29. $C_{18}H_{22}BrNO$ (348.3) ber.: C, 62.08; H, 6.36; N, 4.02%. MS (EI) 347, 349 m/e (M^+).

5.4. Darstellung der Phosphine **11–18**

10 mmol der Vorstufen **5–10** werden in 20 ml THF aufgenommen und bei $-78^\circ C$ mit 12 mmol n BuLi in Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren werden 2.5 mmol 1,2-Bis[dichlorphosphino]ethan (bzw. 3.3 mmol Phosphor-trichlorid) in THF zugetropft. Die Mischung läßt

man 12 h in dem sich erwärmenden Kältebad rühren. Das THF wird abgezogen, das Produkt in Ether aufgenommen und das ausgefallene LiBr mit Wasser hydrolysiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zähes Öl.

Die Verbindungen **13b**, **14b**, **15c** und **16c** fallen beim Behandeln des öligen Rückstandes mit Ethanol als weiße Feststoffe aus, die abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet werden.

5.4.1. Tris(2-menthoxymethylphenyl)phosphin (**11**)

Farbloses Öl. Ausb.: 44%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -54.6$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -35.6. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.65–7.61 (m, 3H, ArH), 7.39–7.32 (m, 6H, ArH), 7.14–7.09 (m, 3H, ArH), 4.81, 4.52 (AB, 6H, CH_2O , $J_{\text{AB}} = 12.6$ Hz), 3.07 (m, 3H, OCH), 2.30–0.68 (m, 54H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2970, 2960, 2860 vs (CH); 1440 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1110 vs (COC); 760 s (*o*-Ph). $\text{C}_{51}\text{H}_{75}\text{O}_3\text{P}$ (767.1). MS (FD, Toluol) m/e 766.6 (M^+).

5.4.2. Tris(4-menthoxymethylphenyl)phosphin (**12**)

Farbloses Öl. Ausb.: 65%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -59.1$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -6.1. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.32–7.21 (m, 12H, ArH), 4.64, 4.38 (AB, 6H, CH_2O , $J_{\text{AB}} = 11.7$ Hz), 3.16 (m, 3H, OCH), 2.30–0.68 (m, 54H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2940, 2900, 2860 vs (CH); 1440 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1110 vs (COC); 800 s (*p*-Ph). $\text{C}_{51}\text{H}_{75}\text{O}_3\text{P}$ (767.1). MS (FD, Toluol) m/e 766.6 (M^+).

5.4.3. 1,2-Bis[di(2'-menthoxymethylphenyl)phosphino]ethan (**13a**)

Farbloses Öl. Ausb.: 70%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -72.9$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -37.4. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.60–7.02 (m, 16H, ArH), 5.03–4.31 (m, 8H, CH_2O), 3.26–3.02 (m, 4H, OCH), 2.32–0.65 (m, 76H, Menthyl-H, PCH_2). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2940, 2900, 2860 vs (CH); 1440 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1110 vs (COC); 760 s (*o*-Ph). $\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{O}_4\text{P}_2$ (1071.8). MS (FD, Aceton) m/e 1071.6 (M^+).

5.4.4. 1,2-Bis[di(2'-borneoxymethylphenyl)phosphino]ethan (**13b**)

Farbloser Feststoff. Ausb.: 40%. Schmp.: 180°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -51.9$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -37.6. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.54–7.04 (m, 16H, ArH), 4.77–4.39 (m, 8H, CH_2O), 3.70–3.54 (m, 4H, OCH), 2.25–0.64 (m, 68H, Bornyl-H, PCH_2). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2980, 2940, 2860 vs (CH); 1600 w ($\text{C}=\text{C}$); 1440 s (PPh); 1380, 1355, 1340 s (CMe_2); 1110, 1100 vs (COC); 730 s (*o*-Ph). Analyse von **13b**: Gef.: C, 78.77; H, 8.93. $\text{C}_{70}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{P}_2$ (1063.4) ber.: C, 79.06; H, 9.10%. MS (FD, Aceton) m/e 1063.6 (M^+).

5.4.5. 1,2-Bis[di(4'-menthoxymethylphenyl)phosphino]ethan (**14a**)

Farbloses Öl. Ausb.: 62%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -78.9$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -12.6. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.34–7.19 (m, 16H, ArH), 4.62, 4.36 (AB, 8H, CH_2O , $J_{\text{AB}} = 11.6$ Hz), 3.15 (m, 4H, OCH), 2.32–0.68 (m, 76H, Menthyl-H, PCH_2). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2940, 2900, 2860 vs (CH); 1440 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1110 vs (COC); 800 s (*p*-Ph). $\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{O}_4\text{P}_2$ (1071.8). MS (FD, Aceton) m/e 1071.6 (M^+).

5.4.6. 1,2-Bis[di(4'-borneoxymethylphenyl)phosphino]ethan (**14b**)

Farbloser Feststoff. Ausb.: 29%. Schmp.: 170°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -55.5$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -12.9. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.27–7.25 (m, 16H, ArH), 4.54, 4.42 (AB, 8H, CH_2O , $J_{\text{AB}} = 12.5$ Hz), 12.5 Hz), 3.70–3.66 (m, 4H, OCH), 2.25–0.65 (m, 68H, Bornyl-H, PCH_2). IR (Film, cm^{-1}): 3070 vw (=CH); 2980, 2940, 2870 vs (CH); 1600 w ($\text{C}=\text{C}$); 1440 s (PPh); 1380, 1355, 1345 s (CMe_2); 1110, 1080, 1060 s (COC); 790 s (*p*-Ph). Analyse von **14b**: Gef.: C, 78.81; H, 8.89. $\text{C}_{70}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{P}_2$ (1063.4) ber.: C, 79.06; H, 9.10%. MS (FD, Aceton) m/e 1063.8 (M^+).

5.4.7. 1,2-Bis[di(3',5'-di(menthoxymethyl)phenyl)phosphino]ethan (**15a**)

Farbloses Öl. Ausb.: 45%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -103$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -11.8. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.36–7.05 (m, 12H, ArH), 4.67–4.29 (m, 16H, CH_2O), 3.25–3.10 (m, 8H, OCH), 2.40–2.13 (m, 18H, PCH_2 , Menthyl-H), 0.65 (m, 130H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2970, 2960, 2860 vs (CH); 1440 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1110 vs (COC). Analyse von **15a**: Gef.: C, 77.93; H, 10.44. $\text{C}_{114}\text{H}_{184}\text{O}_8\text{P}_2$ (1744.7) ber.: C, 78.48; H, 10.63%. MS (FD, Toluol) m/e 1743.3 (M^+).

5.4.8. 1,2-Bis[di(3',5'-di(borneoxymethyl)phenyl)phosphino]ethan (**15b**)

Farbloser Feststoff. Ausb.: 54%. Schmp.: 73–76°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -70.4$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -11.7. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.58–7.20 (m, 12H, ArH), 4.56–4.28 (m, 16H, CH_2O), 3.75–3.61 (m, 8H, OCH), 2.32–2.06 (m, 16H, PCH_2 , Bornyl-H), 1.86–0.79 (m, 116H, Bornyl-H). IR (KBr, cm^{-1}): 3070 vw (=CH); 2900, 2880 vs (CH); 1600, 1580 w ($\text{C}=\text{C}$); 1440 s (PPh); 1385, 1370, 1350 m (CMe_2); 1100, 1090 vs (COC). Analyse von **15b**: Gef.: C, 78.98; H, 9.75. $\text{C}_{114}\text{H}_{168}\text{O}_8\text{P}_2$ (1728.5) ber.: C, 79.21; H, 9.62%. MS (FD, Toluol) m/e 1727.0 (M^+).

5.4.9. 1,2-Bis[di(3',5'-di(3"-methylpinanyloxymethyl)phenyl)phosphino]ethan (**15c**)

Farbloses Öl. Ausb.: 75%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +29$ (c 1,

CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -11.9. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.56–7.05 (m, 12H, ArH), 4.68–4.39 (m, 16H, CH_2Ar), 3.30–3.21 (m, 16H, OCH_2), 2.28–0.72 (m, 140H, PCH_2 , Pinanyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040 w (=CH); 2980, 2960, 2850 vs (CH); 1450 s (PPh); 1380, 1370, 1360 m (CMe_2); 1100 vs (COC). Analyse von **15c**: Gef.: C, 78.90; H, 9.73. $\text{C}_{122}\text{H}_{184}\text{O}_8\text{P}_2$ (1840.7) ber.: C, 79.61; H, 10.08%. MS (CI, NH_3) m/e 1841.6 (M^+).

5.4.10. 1,2-Bis{di[2',5'-di(menthoxyethyl)phenyl]phosphino}ethan (**16a**)

Farbloses Öl. Ausb.: 54%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -97$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -36.4. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.53–6.92 (m, 12H, ArH), 4.90–4.18 (m, 16H, CH_2O), 3.20–3.02 (m, 8H, OCH), 2.25–2.09 (m, 20H, PCH_2 , Menthyl-H), 1.61–0.60 (m, 128H, Menthyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 2980, 2960, 2860 vs (CH); 1450 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1110 vs (COC). Analyse von **16a**: Gef.: C, 77.53; H, 10.34. $\text{C}_{114}\text{H}_{184}\text{O}_8\text{P}_2$ (1744.7) ber.: C, 78.48; H, 10.63%. MS (FD, Toluol) m/e 1743.3 (M^+).

5.4.11. 1,2-Bis{di[2',5'-di(borneoxyethyl)phenyl]phosphino}ethan (**16b**)

Farbloser Feststoff. Ausb.: 69%. Schmp.: 133–135°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -69.5$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -37.1. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.50–7.04 (m, 12H, ArH), 4.77–4.40 (m, 8H, CH_2O), 4.50–4.27 (m, 8H, CH_2O), 3.62–3.55 (m, 8H, OCH), 2.03–1.95 (m, 16H, PCH_2 , Bornyl-H), 1.65–1.55 (m, 16H, Bornyl-H), 1.20–0.77 (m, 100H, Bornyl-H). IR (KBr, cm^{-1}): 3040 vw (=CH); 2980, 2950, 2850 vs (CH); 1600, 1560 w (C=C); 1450 s (PPh); 1110, 1090, 1070 vs (COC). Analyse von **16b**: Gef.: 78.98; H, 9.75. $\text{C}_{114}\text{H}_{168}\text{O}_8\text{P}_2$ (1728.5) ber.: C, 79.21; H, 9.62%. MS (FD, Toluol) m/e 1728.0 (M^+).

5.4.12. 1,2-Bis{di[2',5'-di(3"-methylpinanyloxyethyl)phenyl]phosphino}ethan (**16c**)

Farbloses Öl. Ausb.: 49%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +26$ (c 1, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -37.1. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.56–7.05 (m, 12H, ArH), 4.68–4.39 (m, 16H, CH_2Ar), 3.30–3.21 (m, 16H, CH_2O), 2.28–0.74 (m, 140H, PCH_2 , Pinanyl-H). IR (Film, cm^{-1}): 3040 w (=CH); 2980, 2950, 2880 vs (CH); 1600 w (C=C); 1450 s (PPh); 1380, 1360 m (CMe_2); 1100, 1090 s (COC). Analyse von **16c**: Gef.: C, 79.77; H, 9.42. $\text{C}_{122}\text{H}_{184}\text{O}_8\text{P}_2$ (1840.7) ber.: C, 79.61; H, 10.08%. MS (FD, Toluol) m/e 1840.3 (M^+).

5.4.13. 1,2-Bis{di[3',5'-di(N-methyl-1"-phenylethylamino)phenyl]phosphino}ethan (**17**)

Farbloses Öl. Ausb.: 40%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2.7$ (c 6.2, Toluol). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -11.4. ^1H -

NMR (CDCl_3): δ 7.43–7.14 (m, 52H, ArH), 3.52 (q, 8H, CH_3CH , $J = 6.6$ Hz), 3.50–3.13 (m, 16H, CH_2N), 2.11 (m, 4H, PCH_2), 1.99 (s, 12H, CH_3N), 1.98 (s, 12H, CH_3N), 1.30 (d, 24H, CH_3CH , $J = 6.6$ Hz). IR (Film, cm^{-1}): 3060 w (=CH); 2980, 2950 vs (CH); 1600, 1560 w (C=C); 1450 s (PPh). $\text{C}_{106}\text{H}_{128}\text{N}_8\text{P}_2$ (1576.2). MS (CI, NH_3) m/e 1609.6 (MO_2^+).

5.4.14. 1,2-Bis{[3'-(N-methyl-1"-phenylethylamino)-phenyl-5'-(methoxymethyl)phenyl]phosphino}-ethan (**18**)

Farbloses Öl. Ausb.: 43%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -6.5$ (c 3.3, Toluol). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$): δ -11.6. ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.45–7.15 (m, 32H, ArH), 4.33 (s, 8H, CH_2O), 3.56 (q, 4H, CH_3CH , $J = 6.7$ Hz), 3.50–3.21 (m, 8H, CH_2N), 3.29 (s, 12H, CH_3O), 2.08 (m, 4H, PCH_2), 2.01 (s, 12H, CH_3N), 1.33 (d, 12H, CH_3CH , $J = 6.7$ Hz). IR (Film, cm^{-1}): 3060, 3020 w (=CH); 2980, 2940, 2820 vs (CH); 1600, 1580 w (C=C); 1440 s (PPh); 1100 s (COC). Analyse von **18**: Gef.: C, 75.91; H, 7.75; N, 4.97. $\text{C}_{74}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2$ (1163.5) ber.: C, 76.39; H, 7.97; N, 4.82%. MS (CI, NH_3) m/e 1164.0 (M^+).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie, der BASF AG, Ludwigshafen, und der Volkswagen-Stiftung, Hannover, für Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner und S. Forster, *Monatsh. Chem.*, **123** (1992) 659.
- 2 J.D. Morrison, *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, FL, 1985.
- 3 B. Bosnich, *Asymmetric Catalysis*, NATO ASI Series E 103, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986.
- 4 H. Brunner, *Top. Stereochem.*, **18** (1988) 129.
- 5 H.B. Kagan und T.P. Dang, *Chem. Commun.* (1971) 481.
- 6 H.B. Kagan und T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 6429.
- 7 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6262.
- 8 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5491.
- 9 H. Brunner und W. Pieronczyk, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 620.
- 10 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 1137.
- 11 W.S. Knowles, B.D. Vineyard, M.J. Sabacky und B.R. Stults, in M. Tsutsui (Hrsg.), *Fundamental Research on Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1979, S. 537.
- 12 H.B. Kagan, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 463.
- 13 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, **300** (1986) 39.
- 14 J. Ziegler, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1992; J. Fürst, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1991.
- 15 S.S. Moore, T.L. Tarnowski, M. Newcomb und D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6398.
- 16 S.P. Khanapure und E.R. Biehl, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 1333.
- 17 R.A. Henderson, W. Hussain, G.J. Leigh und F.B. Normanton, *Inorg. Synth.*, **23** (1985) 141.