

Preliminary communication**Enantioselektive Katalysen****LXII *. 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan****Henri Brunner * und Josef Ziegler***Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,
D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

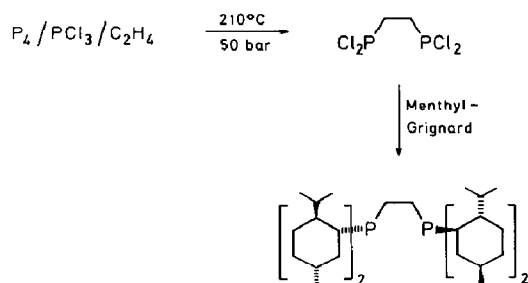
(Eingegangen den 3. August 1990)

Abstract

The reaction of 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane with menthyl Grignard gives the optically active chelate phosphine (–)-1,2-bis(dimethylphosphino)ethane, which is used in enantioselective catalysis.

In der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen spielen optisch aktive Chelatphosphine eine herausragende Rolle [2,3]. Die meisten der gebräuchlichen optisch aktiven Phosphine enthalten zwei Diphenylphosphinreste, die durch ein optisch aktives Gerüst miteinander verbunden sind [4]. Chelatphosphine mit Gerüsten aus zwei Kohlenstoffatomen zwischen den PPh_2 -Gruppen, wie Prophos [5], Chiraphos [6] oder Norphos [7,8], die mit einem Metallatom Fünfringe bilden, haben sich besonders bewährt, z.B. bei der Hydrierung von Dehydroaminosäuren [2,3]. In Katalysatoren mit diesen Liganden befinden sich die Chiralitätselemente jedoch weit entfernt von den Positionen, an denen die prochiralen Substrate in die optisch aktiven Produkte umgewandelt werden. Die Übertragung der chiralen Information erfolgt über die Phenylreste der PPh_2 -Gruppen [9–12]. Unser Ziel war es, optisch aktive Diphosphine zu synthetisieren, deren Chiralitätszentren nicht im Rückgrat des Liganden fixiert, sondern in die terminalen Reste an den Phosphoratomen verlagert sind. Dabei sollten durch ein CH_2CH_2 -Gerüst zwischen den Phosphoratomen die günstigen fünfgliedrigen Chelatringe erhalten bleiben. Im Katalysator sollten die chiralen Reste am Phosphor auf das Substrat hingerrichtet sein und eine direkte Wechselwirkung mit dem Substrat eingehen.

* LXI. Mitteilung siehe Ref. 1.



Schema 1.

Durch Umsetzung des Grignards aus (–)-Menthylchlorid und Mg [13] mit 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan [14] wurde (–)-1,2-Bis(dimenthylphosphino)ethan synthetisiert, das man nach Umkristallisation als weißen, kristallinen Feststoff erhält (Schema 1).

Der neue Ligand (–)-1,2-Bis(dimenthylphosphino)ethan wurde in die enantioselective Katalyse der Grignard-Cross-Coupling [15], der Hydrierung von α -Acetaminosimtsäure [8,16], der Hydrosilylierung von Acetophenon [17] und der Hydrierung von Ketopantolacton [18] eingesetzt. Bei der Ni-katalysierten Grignard-Cross-Coupling-Reaktion von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid mit Vinylbromid zu 3-Phenyl-1-buten konnten nur geringe Enantiomerenüberschüsse von 5.8% (*R*) bei einem niedrigen chemischen Umsatz von 7.8% erzielt werden. In der Rh-katalysierten Hydrierung von α -Acetaminosimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin wurden ebenfalls nur geringe Enantiomerenüberschüsse von 20% (*R*) bei einem Hydriergrad von 100% erreicht. Eine für Phosphinliganden hohe optische Induktion [19] ergab sich bei der Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan, die nach der Hydrolyse zu 1-Phenylethanol mit 49% ee (*R*) führte. Der Hydrosilyliergrad betrug dabei 85% und die Ausbeute an 1-Phenylethanol 70%. Auch bei der Rh-katalysierten Hydrierung von Ketopantolacton zu Pantolacton erreichte (–)-1,2-Bis(dimenthylphosphino)ethan im Vergleich zu anderen Fünfringbildnern den relativ hohen Enantiomerenüberschuß von 30% (*R*) bei einem Hydriergrad von 99.6%.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von (–)-1,2-Bis(dimenthylphosphino)ethan [20] und die Durchführung der Katalysen [15–18] erfolgte in Stickstoffatmosphäre. Für alle Synthesen wurden absolutierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel verwendet. Die ^{31}P -NMR-Spektren (101.6 MHz) wurden an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem Varian MAT 311 A Spektrometer und die Drehwerte an einem Perkin-Elmer 241 Polarimeter gemessen.

1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan [14] wurde im Autoklaven aus weißem Phosphor, Phosphortrichlorid und Ethylen synthetisiert. Der Menthyl-Grignard [13] wurde aus (–)-Menthylchlorid durch Umsetzung mit Magnesium dargestellt.

Darstellung von (–)-1,2-Bis(dimenthylphosphino)ethan. Die Lösung von 0.11 mol Menthyl-Grignard in 80 ml THF wird auf -10°C gekühlt. Dazu läßt man langsam 23 mmol 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan in 10 ml THF zutropfen, rührt die Lösung 1 h bei -10°C und läßt sie dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Das THF wird entfernt und durch 100 ml Ether ersetzt. Dann wird mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Zur Reinigung wird die Etherphase über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, die mit Ether nachgewaschen wird. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und man erhält ein viskoses, gelbliches Öl. Aus dem Rohprodukt kann durch Zugabe von Methanol (–)-1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan als weißer Niederschlag gefällt werden, der aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1 : 1 umkristallisiert werden kann.

Ausbeute 2.8 g (19%). Fp. 128–130 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -165$ (c 2, CH_2Cl_2). ^{31}P -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ 1 : 1, 85 % H_3PO_4) δ 16.5 (s). Analyse: Gef.: C, 77.74; H, 12.51; Mol-Gew., 647 (EI-MS). $\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{P}_2$ ber.: C, 77.96; H, 12.46%; Mol-Gew., 647,04.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner und F. Prester, *Tetrahedron: Asymmetry*, im Druck.
- 2 H. Brunner, *Synthesis*, (1988) 645.
- 3 H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 18 (1988) 129.
- 4 H.B. Kagan, in J.D. Morrison (Ed.), *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, Orlando, Vol. 5, 1985, S. 1.
- 5 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5491.
- 6 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6262.
- 7 H. Brunner und W. Pieronczyk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 620.
- 8 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.
- 9 B. Bosnich, *Asymmetric Catalysis*, NATO ASI Series E 103, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986.
- 10 H.B. Kagan, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 8, 1982, S. 463.
- 11 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 39.
- 12 W.S. Knowles, B.D. Vineyard, M.J. Sabacky und B.R. Stults, in Y. Ishii und M. Tsutsui (Eds.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press, New York, Vol. 3, 1979, S. 537.
- 13 M. Tanaka und I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1975) 1094.
- 14 R.A. Henderson, W. Hussain, G.J. Leigh und F.B. Normanton, *Inorg. Synth.*, 23 (1985) 141.
- 15 H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, W.A. König und R. Krepper, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 847.
- 16 H. Brunner und W. Pieronczyk, *J. Chem. Res. (S)*, (1980) 76; *(M)* (1980) 1275.
- 17 H. Brunner und U. Obermann, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 499.
- 18 H. Brunner und F.S. Forster, unveröffentlicht.
- 19 I. Oijma und K. Hirai, in J.D. Morrison (Ed.), *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, Orlando, Vol. 5, 1985, S. 107.
- 20 J. Ziegler, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1990.