

Enantioselektive Katalyse, XVIII [1]

Der Einfluß nicht koordinierter Stereozentren auf die enantioselektive Hydrierung

Enantioselective Catalysis, XVIII [1]

The Influence of Non-Coordinated Stereocenters on the Enantioselective Hydrogenation

Ulrich Nagel*, Christoph Roller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen,

Telefax: Int. + 7071/29-5603, e-mail: ulrich.nagel@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **53 b**, 211–223 (1998); eingegangen am 10. Oktober 1997

Enantioselective Hydrogenation, Chiral Phosphane Oxides, *Z*- α -Acetamidocinnamic Acid, Ketones, Rhodium Catalyst

3,4-Bis{[2-(methyl-phenyl-oxophosphanyl)-ethyl]phenyl-phosphanyl}pyrrolidines have been synthesized by Michael Addition from the corresponding methyl-phenyl-vinyl-phosphane oxides and 3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidines. For purification of the ligands palladium complexes were used and with the enantiomerically pure ligands Rh complexes have been prepared. The catalyst has 6 stereogenic centers. In the hydrogenation of *Z*- α -acetamidocinnamic acid all six stereogenic centers have an influence on the enantioselectivity. The influence is strongest from the C stereocenters of the pyrrolidine ring. Less important are the stereogenic centers on the coordinated P atoms. The influence of the stereocenters on the non-coordinated P=O groups is the least, but it is not negligible. The *ee* values obtained with the ligands containing P=O groups are much lower than those obtained with ligands which are substituted only with aryl groups. Ketones are hydrogenated with only low *ee*'s.

Als chirale Liganden, die an Rhodium komplexiert prochirale Substrate mit hohen Enantiomerenüberschüssen enantioselektiv hydrieren, haben sich Bisphosphane besonders bewährt. Während die stereogenen Zentren bei den meisten Liganden entweder nur im Kohlenstoffgerüst oder nur an den Phosphoratomen lokalisiert sind, sind für Liganden, die sowohl im Gerüst als auch an den P-Atomen Stereozentren enthalten, nur wenige Beispiele bekannt [2 - 6]. Mit dieser Publikation stellen wir enantiomerenreine Liganden **1**, **2** vor, die insgesamt 6 Stereozentren enthalten. Zwei dieser Stereozentren in Form einer Oxophosphanylgruppe sind über eine Ethylenbrücke mit dem Grundgerüst verknüpft. Alle vier P-Atome des Liganden sind also Stereozentren.

Diese Liganden erlauben es, den Einfluß zu untersuchen, den eine weitere chirale, nicht koordinierende nucleophile Gruppe auf den Katalysezyklus und damit auf den *ee*-Wert ausübt. Dabei muß

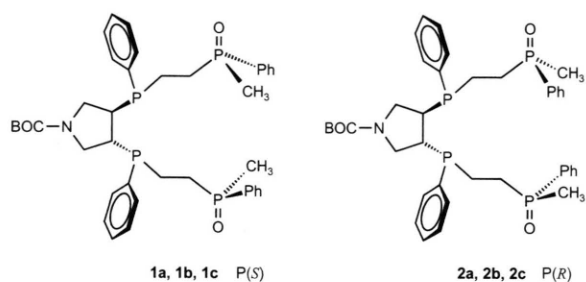


Abb. 1. Die Buchstaben **a**, **b**, **c** bezeichnen in der Formel nicht unterscheidbare Stereoisomere an den P-Atomen. Boc: *tert*-Butoxycarbonyl.

eine Verringerung der Enantioselektivität gegenüber Liganden, die zwei Arylgruppen je Phosphoratom enthalten, in Kauf genommen werden [1, 7].

Für eine *R,R*-Konfiguration im Pyrrolidinring von **1** und **2** ergeben sich 10 mögliche Isomere. Um die Zahl der Isomere auf 3 zu verringern und damit deren vollständige Trennung zu ermöglichen, müssen enantiomerenreine Vinylphosphanoxide eingesetzt werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Nagel.

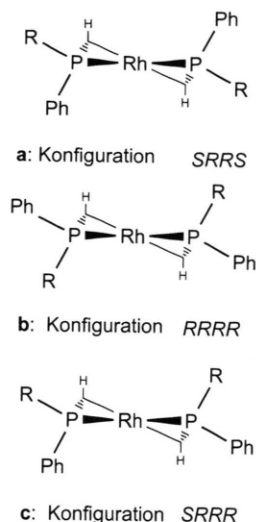


Abb. 2. Räumliche Anordnung der Phenylgruppen der Palladiumkomplexe **8a - c** und **9a - c** ($R = -(CH_2)_2-POMePh$). Zur genauen stereochemischen Beschreibung siehe Lit. [7].

Darstellung der Liganden, der Palladiumkomplexe und deren Trennung

$P(S)$ -(-)-Methylphenylvinylphosphanoxid **3** wurde von Pietrusiewicz [8] ausgehend von Dichlorphenylphosphan nach dem in Abb. 3 gezeigten Schema dargestellt. Nach den in der Lit. [9] angegebenen Reaktionsbedingungen erhält man bei der Einführung der Menthylacetatgruppe durch Arbuzov-Reaktion allerdings nicht das erhoffte Produkt, sondern wie durch NMR-Spektren gezeigt, dessen Polymere. Nach Rücksprache mit Herrn Prof. K. M. Pietrusiewicz wurde die Vorschrift abgeändert.

Bei der Reaktion mit $BrCH_2COO(-)Men$ fällt **4** rein aus, die Mutterlauge enthält $P(R)$ -(-)-(Menthoxycarbonylmethyl)phenylvinylphosphanoxid **4'** und die Restmenge **4**.

Wie die separierten Signale der $POCH_2CO$ -Gruppe in Benzol- d_6 im 250 MHz 1H -Spektrum zeigen, liegen im Reaktionsgemisch vor der Kristallisation die zwei möglichen Diastereomere im Verhältnis 38% **4** und 62% **4'** vor. Bei den dazu enantiomeren Verbindungen **5** und **5'** beträgt das Verhältnis 41% zu 59%. Dies zeigt, daß leider das jeweils nicht auskristallisierende Diastereomer begünstigt wird, was die insgesamt schlechten Ausbeuten der Synthese erklärt.

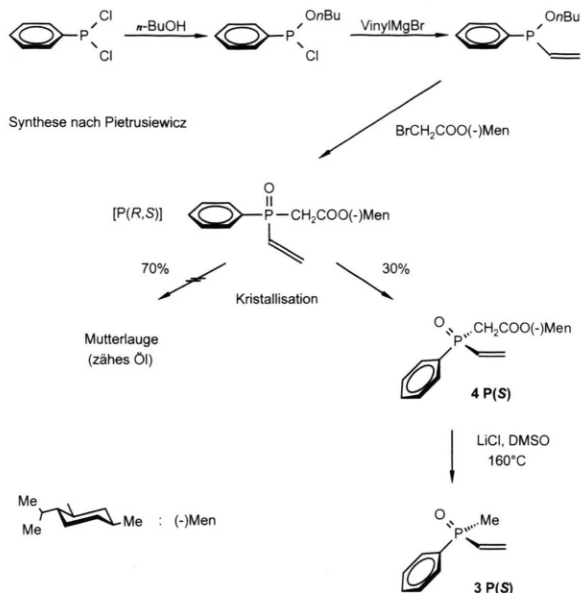


Abb. 3. Synthese von $P(S)$ -(-) (**3**) und $P(R)$ -(+)-Methylphenylvinylphosphanoxid (**6**).

Die Synthese von $P(R)$ -(+)-Methylphenylvinylphosphanoxid **6** erfolgt analog. Es wird nur entsprechend vom (+)-Bromessigsäurementhylbromid ausgegangen. Da die Konfiguration aller drei chiralen Zentren beim (+)-Menthol gegenüber dem (-)-Menthol invertiert ist, sind die Produkte der verschiedenen Ansätze Enantiomerenpaare mit gleichen physikalischen Eigenschaften. **7** wird nach Literatur [2] dargestellt.

Michael-Additionen an $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -1-(tert.-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphanyl)pyrrolidin (**7**)

Vinylphosphanoxide zeigen eine zu geringe Aktivität gegenüber **7**, deshalb muß durch Einsatz eines Phosphids die Reaktion erzwungen werden. Dies erreicht man mit einer starken und zugleich sperrigen Base, um eine mögliche Addition der Base an das Vinylphosphanoxid zu verhindern [10]. Als gutes Lösungsmittel stellte sich THF heraus.

Die Umsetzung von **7** mit der doppelt molaren Menge an Vinylphosphanoxid bei RT in THF mit ca. 1% Kalium-tert.-Butanolat ergibt bereits nach zwei Stunden eine vollständige Reaktion. Spuren von Wasser in den hygroskopischen Vinylphosphanoxiden können dabei die Reaktion völlig unterbinden. Abhilfe schafft eine sukzessive Zugabe

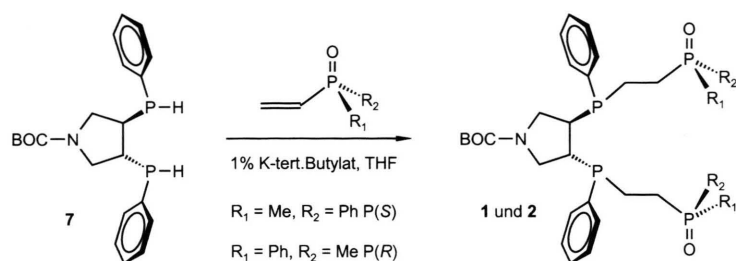
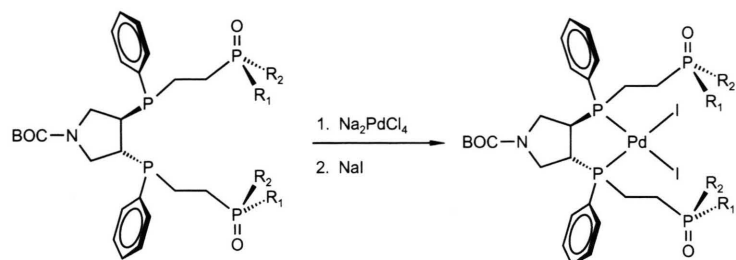


Abb. 4. Michael-Addition von 3 und 6 mit 7.

Abb. 5. Komplexierung der Diastereomere-
 mengemische 1a, 1b, 1c bzw. 2a, 2b, 2c zu
 den Pd-Komplexen 8a, 8b, 8c bzw. 9a,
 9b, 9c.

$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$ P(S) 1a, b, c

$R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}$ P(R) 2a, b, c

einiger Krümel elementaren Kaliums bis zur bleibenden, schwach gelben Färbung der Phosphidlösung. Die Produkte 1 oder 2 fallen nach Aufarbeitung mit Dichlormethan/Wasser/Zitronensäure praktisch quantitativ und ohne Nebenprodukte an, so daß sie ohne Reinigung weiter umgesetzt werden können.

Die luftinstabilen Phosphane werden mit Na_2PdCl_4 und NaI in ihre farbigen und luftstabilen Komplexe 8 oder 9 überführt.

Über Mitteldruckchromatographie können die Isomere der Komplexe 8a, b, c und 9a, b, c rein erhalten werden. Sowohl 8 als auch 9 werden in der Reihenfolge b, a, c eluiert. 8a und 9a sind nur in wenigen Prozent Anteil enthalten und wurden nicht weiter umgesetzt.

Darstellung der Katalysatoren

Aus den getrennten Palladiumkomplexen 8b, 8c und 9b, 9c werden durch Zugabe von KCN im Überschuß die stabilen Tetracyanopalladate gebildet und die Phosphane 6b, 6c und 7b, 7c freigesetzt. Die Abspaltung dauert ungefähr 12 Stunden. Jeder der Liganden wird in Methanol gelöst und bei -60°C durch Zugabe von $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ in die als

Katalysatoren verwendeten Rhodiumkomplexe 10b, 10c und 11b, 11c überführt.

Diskussion der Phosphor-NMR-Spektren

Wegen der Rotationshinderung der NCO-Amid-Bindung der Boc-Gruppe sind Verbindungen des Typs a oder b C_1 -symmetrisch. Für die Pd-Komplexe erhält man ein ABCD- und für die freien Liganden ein ABXY-Spinsystem. Bei Verbindungen des Typs c, die auch ohne die Boc-Gruppe C_1 -symmetrisch sind, erhält man für die Pd-Komplexe zwei ABCD- und für die freien Liganden zwei ABXY-Spinsysteme. Während die chemischen Verschiebungen δ_1 und δ_2 der Pd-Komplexe der Verbindungen a und b für die koordinierten Phosphoratome um $\delta = 41$ detektiert werden, erhält man für die Phosphanoxidatome einen Wert um $\delta = 35$. Bei den Verbindungen c erhält man für die koordinierten Phosphoratome $\delta = 46$ und für die Phosphanoxidatome $\delta = 39$.

Für die freien Liganden erhält man bei den Verbindungen b für die inneren Phosphoratome $\delta = -17$ bis -13 und für die Verbindungen c $\delta = -16$. Für die äußeren Phosphanoxidatome erhält man $\delta = 35 - 44$ für b und $\delta = 35$ für c.

Tab. I. Isotrope ^{31}P -NMR-Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] der Verbindungen ^[a] in Methanol, - ^[b] in Methylenchlorid (-30°C), - ^[c] in Aceton. - Die Verschiebungen wurden durch Simulation der Spektren mit dem Programm NMRSIM von T. Forrest erhalten. - Aufgrund schlecht aufgelöster Multipletts konnten in einigen Fällen keine genauen Werte bestimmt werden.

Verbindung	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	$J_{\text{P-P}}$	$J_{\text{P(O)}-\text{P}}$	$J_{\text{P(O)}-\text{P}}$
1b ^[a]	-13.53	-13.43	44.3	44.5	10.5	0.3	42
2b ^[b]	-18.77	-17.37	-	-	13.9	-	-
2c ^[b]	-	-	35.57	36.93	-	11.7	9.7
8a ^[c]	ca. 40.7	ca. 40.9	ca. 35.3	ca. 35.9	ca. 21.7	ca. 55.7	ca. 55.7
9b ^[c]	ca. 41.7	ca. 41.8	ca. 35.0	ca. 35.4	ca. 21.0	ca. 49	ca. 49

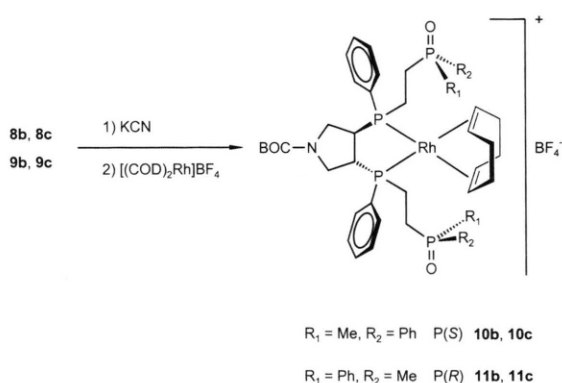


Abb. 6. Darstellung der enantiomerenreinen Rhodiumkomplexe **10b**, **10c** und **11b**, **11c** aus den optisch reinen Palladiumkomplexen.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Rh-Komplexe sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren stark verrauscht und es lassen sich nur Multipletts ablesen.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen beweisen die absolute Konfiguration und zeigen die nichtkoordinierten Oxophosphanlygruppen.

Katalyse

10b und **11b** bzw. **10c** und **11c** unterscheiden sich untereinander nur in der unterschiedlichen Konfiguration an den oxidierten P-Atomen, die nicht koordinieren. Dagegen unterscheiden sich **10b** und **10c** bzw. **11b** und **11c** durch die Konfiguration der koordinierten P-Atome. Um diese unterschiedlichen Randbedingungen hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Auswirkungen auf den *ee*-Wert zu testen, verwendeten wir als Substrate *Z*- α -Acetamidozimtsäure (AAZ), Pinakolin, Ketopantolacton und Methylphenylglyoxylat.

Eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist deutlich feststellbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei 50°C um den Faktor 10 höher als bei 25°C . Eine Druckabhängigkeit läßt sich kaum feststellen, bei 75 bar ist die Hydrierung etwas schneller als bei 25 bar. Die Enantioselektion hängt kaum von der Temperatur oder vom Druck ab. Alle Isomere dirigieren nach *S* wie es die Quadrantenregel [11] erwarten läßt. Die im Gerüst C_2 -symmetrischen Katalysatoren **10b** und **11b** erzielen bei allen Druck- und Temperaturvariationen immer einen deutlich höheren *ee* als **10c** und **11c**. Das läßt sich mit einem im Vergleich zu den P=O-Gruppen höheren Beitrag der koordinierenden P-Stereozentren erklären. Der Einfluß der P=O-Gruppen ist dennoch deutlich zu erkennen. Die *S*-Konfiguration gibt höhere *ee*-Werte als die *R*-Konfiguration. Dies gilt für jede einzelne Konfiguration an den koordinierenden P-Atomen und eine *R,R*-Konfiguration im Pyrrolidinring. Obschon die P=O-Gruppen wahrscheinlich nicht in den Katalysezyklus eingreifen, üben sie aufgrund der unterschiedlichen sterischen Orientierung einen Einfluß auf den Übergangszustand und damit auf den *ee* aus. Benutzt man als Maß für die Enantioselektion $\ln(R\text{-Produkt}/S\text{-Produkt})$, ein Maß, das der Differenz der freien Aktivierungsenergie $\Delta\Delta G^\ddagger$ proportional ist, hat man den Eindruck, daß bei festliegender Konfiguration der C-Atome der Einfluß der anderen Stereozentren in grober Näherung additiv ist. Dabei ist der Einfluß der koordinierenden P-Atome auf die Enantioselektion etwa eineinhalbfach größer als der der P=O-Gruppen. Zusammenfassend ergibt sich folgende Reihenfolge des Einflusses der 6 Stereozentren im Liganden auf die Enantioselektion der Katalyse. Den stärksten Einfluß haben die C-Stereozentren im Pyrrolidinring [6]. Dann folgen die koordinierten P-Stereozentren.

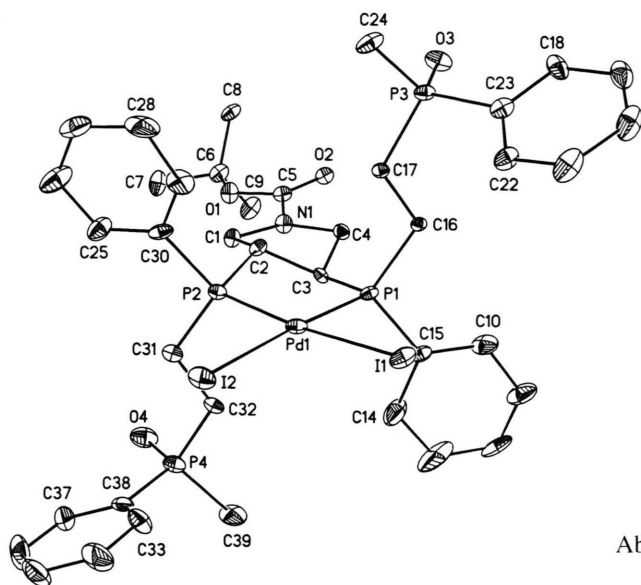


Abb. 7. Molekülstruktur von **8b**.

Den geringsten, aber immer noch deutlich sichtbaren Einfluß haben die P=O-Gruppen. Vergleicht man die P=O-Gruppen-haltigen Liganden mit 3,4-Bis-(methylphenylphosphino)pyrrolidin [2, 3], 3,4-Bis-(diphenylphosphino)pyrrolidin [12] oder 3,4-Bis-(anisylphenylphosphino)pyrrolidin [6], so läßt sich feststellen, daß für das Substrat AAZ die [2-(Methyl-phenyl-oxophosphanyl)ethyl]-Gruppe und die Methyl-Gruppe im Liganden einen deutlich schlechteren *ee* induzieren als eine Arylgruppe. Arylgruppen als rigide Gruppen schränken die Freiheitsgrade im Übergangszustand erheblich ein und sind folglich günstiger für den *ee*.

Ketone hingegen werden deutlich schlechter hydriert als AAZ. Es werden generell nur sehr niedrige *ee* erzielt. Salzzusätze beeinflussen den *ee* kaum. Am Beispiel des Methylphenylglyoxylats läßt sich kein Einfluß der unterschiedlichen Konfiguration der Phosphanoxidatome auf den *ee* nachweisen. Der Einfluß der P=O-Gruppen kann deshalb nicht besonders diskutiert werden. Wie bei der AAZ sind auch für Ketone als Substrat diejenigen 3,4-Bisphosphinopyrrolidinliganden am besten geeignet, die zwei Arylgruppen direkt an jedes P-Atom gebunden enthalten, z.B. 3,4-Bis[phenyl-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphanyl]pyrrolidin [5].

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsschritte erfolgten, wenn nicht anders angegeben, unter Argon (Schlenkrohrtechnik) in wasser-

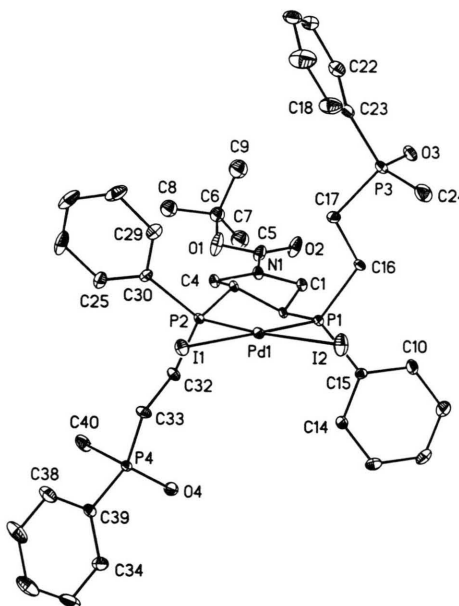


Abb. 8. Molekülstruktur von **9b**.

freien Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und waren schutzgas-sättigt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: (+)- und (-)-Bromessigsäurementhylester [13], *n*-Butoxyphenylchlorphosphan [14] und *n*-Butoxyphenylvinylphosphan [15].

Mikroelementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff: Fa. Carlo Erba, Modell 1106. - MS (FAB): Finnigan TSQ 70

	8b	9b
Verbindung	C ₄₀ H ₅₆ Cl ₂ I ₂ NO ₆ P ₄ Pd	C ₃₉ H ₅₄ I ₂ NO ₇ P ₄ Pd
Summenformel		
Molare Masse	1201.84	1132.92
Farbe, Form	gelb, Quader	orange, Nadel
Messtemperatur	-100°C	-100°C
Kristallgrösse (mm*mm*mm)	0.40*0.40*0.50	0.10*0.10*0.30
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Elementarzelle		
<i>a</i> [Å]	28.965(9)	14.164(3)
<i>b</i> [Å]	9.340(3)	16.324(3)
<i>c</i> [Å]	21.936(6)	19.654(4)
β [°]	121.94(2)	
Zellvolumen [Å ³]	5036(3)	4544(2)
Zahl der Formeleinh. / Zelle	4	4
Dichte (g·cm ⁻³)	1.585	1.656
Strahlung [Mo-K α]	0.71073	0.71073
2 θ -Bereich	8 - 50	4 - 50
	-34 < <i>h</i> < -5	-16 < <i>h</i> < 16
	-10 < <i>k</i> < 10	0 < <i>k</i> < 19
	-19 < <i>l</i> < 26	-23 < <i>l</i> < 23
Reflexe, gemessen	14066	16564
Reflexe, unabhängig	7027	8008
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6197	6954
<i>R</i> _{int}	0.037	0.041
Parameter / Restraints	496 / 1	485 / 6
Flackparameter [18]	-0.02(3)	0.00(2)
Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	+1.56, -0.99	+0.88, -0.63
<i>R</i> ₁ für [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0563	0.0332
<i>wR</i> ₂ (auf <i>F</i> ²)	0.1445	0.0788
Gerät	Siemens P4	Siemens P4
Programmsystem [19]	P4, SHELXTL V5.03	P4, SHELXTL V5.03

Tab. II. Kristalldaten, Datensammlung und Auswertung, Strukturanalyse [20] und Verfeinerung von **8b** und **9b**.

Definition:

$$P = (\max(0.3333 \cdot F_o^2, 0) + 0.6667 \cdot F_c^2);$$

$$w_{\text{SHELXTLV5.03}} = [\exp(5.00 \cdot (\sin \theta / \lambda)^2)] / [\sigma^2(F_o^2) + 17.86 \cdot P + (0.1037 \cdot P)^2] \text{ für } \mathbf{8b};$$

$$w_{\text{SHELXTLV5.03}} = [\exp(5.00 \cdot (\sin \theta / \lambda)^2)] / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0383 \cdot P)^2] \text{ für } \mathbf{9b}.$$

(Nitrobenzylalkohol, 70eV, 30°C). - IR: Bruker IFS 48 mit dem Computer Aspect 1000. - ¹H-NMR: Bruker AC 250 (250.13 MHz); int. Standard Lösungsmittelsignal; ¹³C{¹H}-NMR: Bruker AC 250 (62.9 MHz); int. Standard Lösungsmittelsignal; ³¹P{¹H}-NMR: Bruker WP 80 und AC 80 (32.39 und 32.44 MHz); Raumtemperatur-Messungen (35°C) ext. Standard 85% H₃PO₄ in D₂O, Tieftemperatur-Messungen (-30°C) ext. Standard 1% H₃PO₄ in [D₆]Aceton; Bruker AC 250 (101.26 MHz), int. Standard deuteriertes Lösungsmittelsignal. - Enantiomerenanalytik: GC: Chrompack, Modell 438 A. Detektor: FID (250°C), Split Injektor (250°C), Splitverhältnis 1:80. - Kapillarsäule 1: Macherey-Nagel Permabond L-Chirasil-Val[®] (50 m, 0.25 mm ID); 175°C isotherm, 1.4 bar H₂-Druck; Eichsubstanz: Aus dem Racemat und einer Probe (*S*)-N-Acetylphenylalanin (99.95% *ee*) hergestellt. - Kapillarsäule 2: Eigenanfertigung von AK Prof. V. Schurig Chirasil-Dex (20 m, 0.2 mm ID, 40% Selektor, Heptakis-(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin), 50°C isotherm für Pinakolin, 0.53 bar H₂-Druck. - Kapillarsäule 3: Macherey-Nagel FS-Lipodex[®]-E (50 m, 0.25 mm ID, Octakis-(2,6-di-O-pentyl-3-O-

butyryl)- γ -cyclodextrin), 115°C isotherm für Methylphenylglyoxylat und 160°C isotherm für Ketopantolacton, 1.2 bar H₂-Druck. Datenerfassung und Auswertung mit Software Fa. Kontron, Data-System 450-MT2, V1.02 auf IBM kompatiblen PC. - Kristallstrukturen: Einkristalldiffraktometer P4 der Firma Siemens mit Tieftemperaturanlage.

P(S)-(-)-(Menthoxycarbonylmethyl)phenylvinylphosphanoxid [16] (**4**)

Zu 14.26 g (51.5 mmol) (-)-Bromessigsäurementylester werden bei 100°C 10.7 g (51.5 mmol) *n*-Butoxyphenylvinylphosphan so zugetropft, daß die Temperatur konstant bleibt. Danach wird 30 min. auf 115°C erhitzt und ein schwaches Vakuum angelegt, um Butylbromid abzusaugen und dadurch einen höheren Reaktionsumsatz zu erhalten. Man läßt auf 20°C abkühlen, gibt 50 ml Toluol dazu und zieht das Lösungsmittel weitgehend bis zur öligen Konsistenz ab. Man gibt 5 ml Toluol dazu und es fallen spontan weiße Kristalle aus. Man läßt 2 d bei 20°C stehen, trennt den kristallinen Niederschlag ab, wäscht mit wenig eiskaltem Toluol nach und

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **8b** und **9b**.

8b							
Pd1 - P2	2.260(2)	Pd1 - P1	2.264(3)	Pd1 - I2	2.6314(12)	Pd1 - I1	2.6347(11)
P1 - C15	1.812(10)	P1 - C16	1.815(9)	P1 - C3	1.842(8)	P2 - C30	1.810(10)
P2 - C31	1.814(10)	P2 - C2	1.837(9)	P3 - O3	1.486(7)	P3 - C24	1.807(13)
P3 - C23	1.808(10)	P3 - C17	1.809(9)	P4 - O4	1.469(10)	P4 - C39	1.80(2)
P4 - C32	1.815(11)	P4 - C38	1.827(14)				
P2 - Pd1 - P1	90.08(8)	P2 - Pd1 - I2	87.19(7)	P1 - Pd1 - I2	173.64(7)		
P2 - Pd1 - I1	174.42(6)	P1 - Pd1 - I1	86.44(6)	I2 - Pd1 - I1	96.71(3)		
C15 - P1 - C16	106.6(5)	C15 - P1 - C3	103.3(4)	C16 - P1 - C3	109.7(4)		
C15 - P1 - Pd1	115.3(3)	C16 - P1 - Pd1	116.0(3)	C3 - P1 - Pd1	105.0(3)		
C30 - P2 - C31	106.8(5)	C30 - P2 - C2	101.6(4)	C31 - P2 - C2	109.2(4)		
C30 - P2 - Pd1	117.9(4)	C31 - P2 - Pd1	115.8(3)	C2 - P2 - Pd1	104.3(3)		
O3 - P3 - C24	113.7(6)	O3 - P3 - C23	112.1(6)	C24 - P3 - C23	106.5(5)		
O3 - P3 - C17	113.6(4)	C24 - P3 - C17	102.3(6)	C23 - P3 - C17	107.9(5)		
O4 - P4 - C39	114.1(9)	O4 - P4 - C32	111.6(5)	C39 - P4 - C32	102.7(7)		
O4 - P4 - C38	114.1(7)	C39 - P4 - C38	108.5(7)	C32 - P4 - C38	104.8(6)		
C3 - C2 - P2	112.5(5)	C1 - C2 - P2	123.2(7)	C4 - C3 - P1	122.8(6)		
C2 - C3 - P1	110.9(6)						
9b							
Pd1 - P1	2.2736(15)	Pd1 - P2	2.260(2)	Pd1 - I2	2.6440(7)	Pd1 - I1	2.6531(7)
P1 - C15	1.818(5)	P1 - C16	1.826(6)	P1 - C2	1.836(6)	P2 - C30	1.811(5)
P2 - C32	1.825(6)	P2 - C3	1.830(5)	P3 - O3	1.495(5)	P3 - C24	1.797(7)
P3 - C23	1.801(7)	P3 - C17	1.813(6)	P4 - O4	1.490(4)	P4 - C40	1.775(7)
P4 - C39	1.803(6)	P4 - C33	1.806(6)				
P2 - Pd1 - P1	88.09(5)	P2 - Pd1 - I2	173.65(4)	P1 - Pd1 - I2	86.10(4)		
P2 - Pd1 - I1	90.56(4)	P1 - Pd1 - I1	178.58(4)	I2 - Pd1 - I1	95.24(2)		
C15 - P1 - C16	104.9(3)	C15 - P1 - C2	106.9(2)	C16 - P1 - C2	109.5(3)		
C15 - P1 - Pd1	114.6(2)	C16 - P1 - Pd1	114.4(2)	C2 - P1 - Pd1	106.3(2)		
C30 - P2 - C32	107.5(3)	C30 - P2 - C3	103.7(2)	C32 - P2 - C3	105.4(3)		
C30 - P2 - Pd1	118.5(2)	C32 - P2 - Pd1	116.2(2)	C3 - P2 - Pd1	103.9(2)		
O3 - P3 - C24	113.2(4)	O3 - P3 - C23	112.2(3)	C24 - P3 - C23	106.6(4)		
O3 - P3 - C17	111.3(3)	C24 - P3 - C17	106.6(3)	C23 - P3 - C17	106.4(3)		
O4 - P4 - C40	112.5(4)	O4 - P4 - C39	113.6(3)	C40 - P4 - C39	104.9(3)		
O4 - P4 - C33	112.0(3)	C40 - P4 - C33	106.5(3)	C39 - P4 - C33	106.8(3)		
C1 - C2 - P1	123.9(4)	C3 - C2 - P1	109.1(4)	C4 - C3 - P2	122.5(4)		
C2 - C3 - P2	109.9(4)						

kristallisiert mit 10 ml Toluol um. Die reinweißen Kristalle sind hygroskopisch, aber nicht oxidationsempfindlich. Ausbeute: 1.Krist.: 5.08 g (14.57 mmol) 28.35% d.Th., 94.5% d.Lit., $[\alpha]_{589} = -86^\circ$ (c, 0.61, CHCl_3). 2.Krist.: 3.55 g (10.18 mmol) 19.8% d.Th., $[\alpha]_{589} = -90.79^\circ$ (c, 0.61, CHCl_3), Schmp.: 152°C . Physikalische und spektroskopische Daten siehe Literatur.

P(R)-(+)-(Menthoxycarbonylmethyl)phenylvinylphosphanoxid (5)

Darstellung siehe 4.

Ausbeute: 1.Krist.: 7.85 g (22.5 mmol) 29.63% d.Th., 98.8% d.Lit., 2.Krist.: 5.06 g (14.5 mmol) 19.1% d.Th.,

$[\alpha]_{589} = +88.75^\circ$ (c, 0.64, CHCl_3) (1.Kristallisation), $[\alpha]_{589} = +93.87^\circ$ (c, 0.61, CHCl_3) (2.Kristallisation), Schmp.: 152°C . Spektroskopische Daten siehe Literatur.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$ (348.6)
Ber.: C 68.85 H 8.32 %,
Gef.: C 68.83 H 8.53 %.

P(S)-Methylphenylvinylphosphanoxid [8] (3)

3.6 g (10.33 mmol) *P(S)-(-)-(Menthoxycarbonylmethyl)phenylvinylphosphanoxid* werden in 40 ml DMSO gelöst und nach Zugabe von 2.19 g (51.6 mmol) wasserhaltigem Lithiumchlorid und 0.18 ml (10.38 mmol) Wasser für 3 h auf 205°C erhitzt. Nun wird DMSO

Tab. IV. Hydrierung von AAZ mit **10b**, **c** und **11b**, **c** in Methanol. 10 μ mol Kat., 10 mmol AAZ in 50 ml MeOH.

Nr.	Kat.	Substrat/Kat.	Druck [bar]	Reaktionsdauer [h]	TO-Frequ. 50% ^[a]	ee [%]
Hydrierung bei 50°C						
1	10b	995	2.2	150	fallend ^[a]	72.6 S
2	10b	1035	2.4	150	fallend ^[a]	71.0 S
3	10b	1082	25	22	0.024 ^[a]	78.5 S
4	10b	983	75	11	0.035 ^[a]	78.2 S
5	10c	964	25	93	fallend ^[a]	61.1 S
6	10c	1013	75	16	0.025 ^[a]	64.4 S
7	11b	1046	25	35	0.015 ^[a]	71.1 S
8	11b	1028	75	15	0.023 ^[a]	68.3 S
9	11c	1086	25	74	fallend ^[a]	46.3 S
10	11c	1104	75	16	0.026 ^[a]	47.1 S
Hydrierung bei 25°C						
1	10b	1003	25	260	0.002	83.8 S
2	10b	1000	71	118	0.003	80.4 S
3	10c	489	25	105	0.002	61.0 S
4	10c	989	74	138	0.0035	62.6 S
5	11b	997	25	165	0.0027	71.6 S
6	11b	996	71	118	0.0034	69.4 S
7	11b	530	25	95	0.0036	72.0 S
8	11c	491	25	95	0.0025	45.6 S
9	11c	1065	75	139	0.0023	44.5 S

[a] Turnover-Frequency: Zahl der Substratmoleküle, die pro Sekunde hydriert werden. Dieser Wert wurde nach einem Umsatz von 50% der verbrauchten Substratmenge ermittelt.

Tab. V. Hydrierung von Ketonen mit **10b**, **c** und **11b**, **c** bei einem H₂-Druck von 75 bar und einem Substrat/Katalysatorverhältnis von 1000:1. 1.5 μ mol Kat., 1.5 mmol Substrat in 25 ml MeOH bei 50°C.

Nr.	Substrat	Kat.	t [h]	TO-Frequ. 10 min [a]	TO-Frequ. 50%	Ausb. Alkohol [%]	ee [%]
1	Ketopantolacton + [b]	10b	1.2	0.2	0.13	30	0
2	Ketopantolacton + [b]	11b	2	0.42	0.17	60	0
3	Pinakolin	10b	2	0.23	0.15	60	25 R
4	Pinakolin	10c	1.4	0.28	0.17	60	7.8 R
5	Pinakolin + [b]	10c	3.2	0.32	0.16	70	4.8 S
6	Pinakolin + [c]	10c	10	0.23	0.08	70	7.4 R
7	Methylphenylglyoxylat	10b	36	0.37	0.12	90	2.4 S
8	Methylphenylglyoxylat	10b	60	0.34	0.15	80	1.6 S

[a] Dieser Wert wurde nach 10 min. Hydrierdauer ermittelt. [b] 1.5 μ mol Natriumtetraphenylborat zugegeben.

[c] 1.5 μ mol KI zugegeben.

bei 60°C am Hochvakuum über ein U-Rohr abgezogen und der braune Rückstand mit 100 ml Dichlormethan versetzt und in das Ultraschallbad gestellt. Danach wird die Lösung über Kieselgur abgedrückt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird in einer Kugelrohrdestille destilliert; man erhält weiße Kristalle. Ausbeute: 0.74 g (4.46 mmol) 43.6 % d.Th., 72.7% d. Lit. Spektroskopische Daten s. Lit.

P(R)-Methylphenylvinylphosphanoxid (**6**)

1.4 g (4.02 mmol) *P(R)*-(+)-(Menthoxycarbonylmethyl)phenylvinylphosphanoxid werden in 40 ml DM-SO gelöst und nach Zugabe von 0.85 g (20.08 mmol) wasserfreiem Lithiumchlorid und 0.07 ml (4.02 mmol) Wasser für 3 h auf 205°C erhitzt. Bei 75°C wird das DMSO über ein U-Rohr abgezogen und man erhält einen

braunen Rückstand. Dieser wird in 100 ml Dichlormethan extrahiert, über Kieselgur abfiltriert und die organische Phase am Rotationsverdampfer abgezogen; das Rohprodukt wird anschließend in einer Kugelrohrdestille destilliert; man erhält weiße Kristalle.

Ausbeute: 0.24 g (1.45 mmol) 35.8% d.Th., 59.7% d.Lit. (für P(S)-Isomeres), Schmp.: 73°C, Sdp.: 120°C (0.1 mbar). Spektroskopische Daten siehe Literatur.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8a-c und 9a-c.
a) Liganden:

P(R,S),3R,4R,P'(R,S)-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin (1a-c)

Zu 1.3 g (3.37 mmol) **7** in 15 ml Tetrahydrofuran (THF) gibt man 2.5 Spatelspitzen Kalium-*tert*-butanolat. Die Lösung färbt sich gelb und anschließend fügt man 1.12 g (6.74 mmol) (P(S))-Methylphenylvinylphosphanoxid dazu. Entfärbt sich die Reaktionslösung, gibt man noch einige mg Kalium bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zu. Nach 30 min fällt ein weißer Niederschlag aus, man läßt über Nacht rühren. Nun wird mit wenig wäßriger Zitronensäurelösung hydrolysiert und der pH-Wert auf ca. 5.5 gebracht. Dabei löst sich der Niederschlag fast auf. THF wird bei 20°C abgezogen, der Rückstand wird mit 30 ml Dichlormethan und 5 ml entgastem Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Kieselgel filtriert und anschließend das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 2.04 g (2.84 mmol) 84.3% d.Th., Schmp.: 68°C

¹H-NMR (CDCl₃): 1.38, 1.48, 1.53 (je s, 9H, Boc-CH₃), 1.2-2.06 (m, 10H, CH₂ u. P-CH), 1.5 (d, 6H, P-CH₃, *J*_{PH} = 12.7 Hz), 2.7-3.6 (m, N-CH₂), 6.8-7.5 (m, 20H, Ph-H), ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 15.2-17.0 (m, P-CH₃ u. P-CH₂), 25.5-28.5 (m, P-CH₂), 28.5 (s, Boc-CH₃), 41-41.5 (m, P-CH), 47.9-48.05 (m, N-CH₂), 79.6 (s breit, quart. Boc-C), 128.5-134.05 (m, Ph-C), 154.2 (s, Boc-C=O), ³¹P{¹H}-NMR (THF): C₂-Isomere (ABXY-System): (AB-Teil) -15.23 bis -19.52 Multiplett, XY-Teil (P=O) 31.56-34.35 Multiplett; C₁-Isomere (2 ABXY-Systeme): (AB-Teil) -15.23 bis -19.52 Multiplett; (XY-Teil) 31.56-34.35 Multiplett.

IR (KBr)[cm⁻¹]: 697, 743 (s, breit, Ph-H out of plane), 1174, (s breit, P=O), 1399 (CH₃-Def.), 1437 (P-Ph), 1692 (ss, Boc-C=O), 2908, 2928 (m, CH₂-Valenz), 2974 (m, CH₃-Valenz). MS (FAB, 50 eV)[*m/z*, (%): 736.2 (20) M⁺+O, 720.3 (58) M⁺, 620.3 (80) M⁺-Boc.

P(R,S),3R,4R,P'(R,S)-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin (2a-c)

0.64 g (1.7 mmol) **7** werden analog zu obiger Vorschrift mit 0.565 g (3.4 mmol) (P(R))-Methylphenylvinylphosphanoxid in 10 ml THF umgesetzt.

Ausbeute: 1.03 g (1.43 mmol) 84.1% d.Th., Schmp.: 68°C.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.25, 1.41, 1.47, (je s, 9H, Boc-CH₃), 1.2-2.4 (m, 10H, CH₂ u. P-CH), 1.38 (d, 6H, P-CH₃, *J*_{PH} = 12.7 Hz), 2.8-3.6 (m, N-CH₂), 6.9-7.5 (m, 20H, Ph-H), ¹³C{¹H}-NMR: 15.4-16.8 (m, P-CH₃ u. P-CH₂), 27.14-28.45 (m, P-CH₂), 28.45 (s, Boc-CH₃), 40.5-42 (m, P-CH), 47.75 (s breit, N-CH₂), 79.43 (breit, quart. Boc-C), 128.69-133.65 (m, Ph-C), 154.18 (s, Boc-C=O).

³¹P{¹H}-NMR: C₂-Isomere (ABXY-System): (AB-Teil) -15.87 bis -20.22 Multiplett, XY-Teil (P=O) 31.2 bis 33.6 Multiplett; C₁-Isomere (2 ABXY-Systeme): (AB-Teil) -15.87 bis -20.22 Multiplett; (XY-Teil) 31.2 bis 33.6 Multiplett.

IR (KBr)[cm⁻¹]: 697, 743 (s breit, Ph-H out of plane), 1173, (s breit, P=O), 1399 (CH₃-Def.), 1436 (P-Ph), 1692 (ss, Boc-C=O), 2928 (m, CH₂-Valenz), 2973, 3053 (m, CH₃-Valenz). MS (FAB, 50 eV)[*m/z*, (%): 736 (28) M⁺+O, 720.4 (85) M⁺, 620.3 (100) M⁺-Boc, 554 (25) M⁺-C₂H₄POMePh.

b) Palladium-Komplexe und Chromatographie

Die Palladiumkomplexe werden aus den freien Liganden direkt hergestellt, indem diese in Aceton mit einem Äquivalent Na₂PdCl₄ zuerst 3 h unter Lichtausschluß gerührt, anschließend mit dem fünffachen Überschuß Natriumiodid versetzt und über Nacht gerührt werden. Danach wird das Aceton abgezogen und der kristalline Rückstand in Dichlormethan wieder aufgenommen. Die burgunderrote Lösung wird über Kieselgur filtriert und auf 5 ml eingengt. Diese Lösung wird auf eine Chromatographiesäule (Säulendurchmesser: 2.5 cm, Säulenlänge: 50 cm, Kieselgel: Machery-Nagel & Co., 0.04-0.063 mm, 230-400 Mesh ASTM) aufgetragen und mit Aceton 75%, Toluol 13%, Ethylacetat 10%, Methanol 2% als Elutionsmittel eluiert. Der Vorlauf enthält die Michael-Substrate und deren Polymere. Danach läuft das Diastereomerenmisch der Palladium-Komplexe (dabei kann man das C₁-Isomere fast quantitativ von den C₂-Isomeren abtrennen) aus der Säule. Das Elutionsmittel wird abgezogen, das Gemisch in 10 ml Dichlormethan gelöst und auf eine Chromatographiesäule (Säulendurchmesser: 3.3 cm,

Säulenlänge: 94 cm, Kieselgel: Merck 60 H, 0.005-0.040 mm, 600 g) aufgetragen. Als erstes verlassen die C₂-Isomeren die Säule, danach das C₁-Isomere, wobei das gleiche Elutionsmittelgemisch verwendet wird.

[(P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (8a-c)

Einwaage 2.34 g (3.26 mmol) Ligand Nr **1a-c**. Ausbeute: 1.46 g (42%) Diastereomerengemisch **8a-c**: **8a** : **8b** : **8c** = 4.2% : 69.6% : 26.2%.

[(P(S),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (8a)

Ausbeute: 0.062 g (1.8%) **8a**. - ¹H-NMR (Aceton): 1.12 (s, 9H, Boc-CH₃), 2.17-3.47 (m 14H, CH₂ u. CH), 7.3-7.9 (m, 20H, Ph-H) - ¹³C{¹H}-NMR (Aceton): 15.2 (d, PO-CH₃, J_{CP} = 12 Hz), 16.35 (dd, J_{CP} = 10 Hz für beide, P-CH₂), 27.31 (s, PO-CH₂), 28.36 (s, Boc-CH₃), 44.34, 44.79 (t, Boc-Rotamer, N-CH₂, je J_{CP} = 15.1 Hz), 79.74 (s, quart.Boc-C), 126.47-136.39 (m, Ph-C), 154.12 (s, Boc-CO) - ³¹P{¹H}-NMR (Aceton): ABCD-Spektrum, ca. 35.3, ca. 35.9 (je d, J_{P(O)P} = ca. 55.7 Hz), ca. 40.76, ca. 40.93 (m, J_{PP} = ca. 21.7 Hz) - IR (KBr, cm⁻¹): 694, 742 (s, Ph-H out of plane), 1117, 1178 (s, P=O), 1396 (s breit, CH₃-Def.), 1436 (s, Ph-H), 1688 (s, CO-Boc), 2855, 2926 (w, CH₂-Valenz), 2962, 3053 (w, CH₃-Def.) - MS(FD)[m/z]: 952.3 M⁺-I, 851.9 M⁺-I-Boc, 341.2 PPhC₂H₄POPh₂⁺.

[(P(R),3R,4R,P'(R))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}-pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (8b)

Ausbeute: 1.016 g (29%) - Schmp.: ca. 180°C Zersetzung, [α]₅₈₉ = +102.30° (c, 0.61, CH₂Cl₂) ¹H-NMR (CDCl₃): 1.26 (s, 9H, Boc-CH₃), 1.66 (d, POCH₃, J_{PH} = 10 Hz), 2.34-3.5 (m, 14H, CH₂ u. CH), 7.25-7.71 (m, 20H, Ph-H). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 14.5-16.1 (m, P-CH₂), 17.14 (d, PO-CH₃, J_{CP} = 69.95 Hz), 28.07 (s, Boc-CH₃), 30.0 (d, PO-CH₂, J_{CP} = 27 Hz), 42.8-43.1 (m, N-CH₂), 51.7-52.38 (m, P-CH), 80.5 (s, quart.Boc-C), 128.12-132.2 (m, Ph-C), 153.6 (s, Boc-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (Aceton): ABCD-Spektrum: 35.9, 36.08 (je d, J_{P(O)P} = 55.7 Hz), 40.76, 40.93 (m, J_{PP} = 21.7 Hz). - IR (KBr, cm⁻¹): 690, 724, 739 (s, Ph-H out of plane), 1078, 1193 (s, P=O), 1437 (s, Ph-P), 1683 (s, C=O-Boc), 2876, 2925

(w, CH₂-Valenz), 2973 (w, CH₃-Valenz). - MS (FD)[m/z]: 952.3 M⁺-I, 853.8 M⁺-I-Boc, 341.2 PPhC₂H₄POPh₂⁺.

[(P(R),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (8c)

Ausbeute: 381 mg (11%) - [α]₅₈₉ = +57.38° (c, 0.61, CH₂Cl₂). - ¹H-NMR (CDCl₃): 1.18, 1.22, 1.32 (je s, 9H, Boc-CH₃), 1.6 (d, POCH₃, J_{PH} = 10 Hz), 2.03-4.05 (m, 14H, CH u. CH₂), 7.0-8.14 (m, 20H, Ph-H). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 15.35 (d, P-CH₂, J_{CP} = 18.8 Hz), 20.40 (d, J_{CP} = 35.8 Hz, PO-CH₃), 28.7 (d, J_{CP} = 13.2 Hz, PO-CH₂), 29.5 (d, J_{CP} = 16.35 Hz, Boc-CH₃), 42.45, 43.77 (je d, J_{CP} = 18.24 Hz, Boc-Rotamere, N-CH₂), 49.36, 50.18 (je d, J_{CP} = 12.58 u. J_{CP} = 15.73 Hz, Boc-Rotamere, P-CH), 80.9 (s, quart.Boc-C), 128.2-135.4 (m, Ph-C), 154.8 (s, Boc-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (Aceton): 2 Boc-Rotamere ABCD-Spektren, AB-Teil (Pd-P) und CD-Teil nicht separierbar: 36.53-45.54 Multiplett - IR (KBr, cm⁻¹): 692, 726, 742 (s, Ph out of plane), 1117, 1175 (s, P=O), 1401 (s breit, CH₃-Def.), 1436 (s, Ph-P), 1680 (s, C=O-Boc), 2926 (w, CH₂-Valenz), 2969, 3052 (w, CH₃-Valenz). - MS (FD)[m/z]: 851.9 M⁺-I-Boc, 341.2 PPhC₂H₄POPh₂⁺.

[(P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl]phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (9a-c)

Einwaage 0.94 g (1.31 mmol) Ligand **2a-c**. Ausbeute: 0.798 g (56%) Diastereomerengemisch **9a-c**: **9a** : **9b** : **9c** = 5% : 62.7% : 32.3%.

[(P(S),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl]phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (9a)

Ausbeute: 40 mg (2.8%). - ¹H-NMR (CDCl₃): 1.15-1.34 (m, 9H, Boc-CH₃), 1.58 (d, 3H, POCH₃, J_{PH} = 2.5 Hz), 2.10-3.81 (m, 14H, CH₂ u. CH), 7.2-7.7 (m, 20H, Ph-H). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 15.23 (s, PO-CH₃), 19.12 (s, P-CH₂), 28.43 (dd, PO-CH₂, J nicht ablesbar), 30.5 (s, Boc-CH₃), 80.15 (s, quart.Boc-C), 128.33-132.5 (m, Ph-C). - ³¹P{¹H}-NMR (Aceton): 33.8-34.0 Multiplett, AB-Teil u. C-Teil nicht aufgelöst IR (KBr, cm⁻¹): 694, 743 (m, Ph-H out of plane), 1119, 1177 (s, P=O), 1393 (s, CH₃-Def.), 1435 (m, Ph-P), 1693, 1728 (s, C=O-Boc), 2854, 2874, 2926 (w, CH₂-Valenz), 2961, 3053 (w, CH₃-Valenz). - MS (FAB, 50°)[m/z(%): 951.1 (100) M⁺-I, 896 (15) M⁺-I-C₄H₈, 824.2 (10) M⁺-2I, 602.2 (18) M⁺-2I-C₄H₈-C₂H₄POCH₃C₆H₅, 275 (100) PC₆H₅C₂H₄POCH₃C₆H₅.

[(P(R),3R,4R,P'(R))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis-{2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl}phenyl-phosphanyl]pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (9b)

Ausbeute: 500 mg (35.6%) - $[\alpha]_{589} = +92.79^\circ$ (c, 0.61, CH₂Cl₂). - ¹H-NMR (CDCl₃): 1.29 (s, 9H, Boc-CH₃), 1.70 (d, 3H, POCH₃, $J_{PH} = 10$ Hz), 2.08-3.44 (m, 14H, CH₂ u. CH), 7.09-7.70 (m, 20H, Ph-H). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 14.98 (m, P-CH₂), 16.4 (d, PO-CH₃, $J_{CP} = 8.2$ Hz), 28.4 (s, Boc-CH₃), 29.3 (d, $J_{CP} = 15.16$ Hz, PO-CH₂), 42.6-42.9 (m, N-CH₂), 51.8-52.5 (m, P-CH), 80.6 (s, quart. Boc-CH₃), 127.8-132.9 (m, Ph-C), 153.4 (s, Boc-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (Aceton): ABCD-Spektrum, ca. 35.05, ca. 35.36 (d, $J_{P(O)P} = \text{ca. } 49$ Hz), ca. 41.66, ca. 41.83 (m, $J_{PP'} = \text{ca. } 21.5$ Hz). - IR (KBr, cm⁻¹): 693, 742 (s, Ph-H out of plane), 1118, 1178 (s, P=O), 1392 (s, CH₃-Def.), 1686 (s, C=O-Boc), 2908, (w, CH₂-Def.), 2971, 3053 (w, CH₃-Valenz). - MS (FAB, 50°)[*m/z*(%)]: 952.1 (45) M⁺-I, 896.1 (18) M⁺-I-C₄H₈, 825.2 (10) M⁺-2I, 602.2 (15) M⁺-2I-C₄H₈-C₂H₄POCH₃C₆H₅, 275.0 (100) C₆H₅PC₂H₄POCH₃C₆H₅⁺.

[(P(R),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis-{2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl}phenyl-phosphanyl]pyrrolidin-P,P']-palladiumdiiodid (9c)

Ausbeute: 258 mg (18.3%) - $[\alpha]_{589} = +68.36^\circ$ (c, 0.61, CH₂Cl₂). - ¹H-NMR (Aceton): 1.25 (s, 9H, Boc), 1.51 (m, POCH₃), 1.74-3.5 (m, 14H, CH₂ u. CH), 7.04-8.02 (m, 20H, Ph-H). - ¹³C{¹H}-NMR (Aceton): 14.14 (s, P-CH₂), 17.8 (d, PO-CH₃, $J_{CP} = 14.8$ Hz), 29.0 (d, PO-CH₂, $J_{CP} = 9.4$ Hz), 30.98 (s, Boc-CH₃), 80.01 (s, quart. Boc-C), 129.23-133.73 (m, Ph-C), 154.6 (s, Boc-CO). - ³¹P{¹H}-NMR (Aceton, 101.3 MHz): 2 Boc-Rotamere ABCD-Spektren, (CD-Teil) (P=O): 38.27-40.49 (m, $J_{P(O)P}$), (AB-Teil): 45.16-46.64 (m, $J_{PP'}$). - IR (KBr, cm⁻¹): 694, 729, 744 (s, Ph-H out of plane), 1119, 1177 (s, P=O), 1410 (2 breit, CH₃-Def.), 1436 (s, Ph-P), 1679 (s, C=O-Boc), 2926 (w, CH₂-Valenz), 2965, 3053 (w, CH₃-Valenz). - MS (FAB, 50°)[*m/z*, (%)] : 952.2 (95) M⁺-I, 895 (40) M⁺-I-C₄H₈, 825.4 (15) M⁺-2I, 602.3 (40) M⁺-2I-C₄H₈-C₂H₄POCH₃C₆H₅, 273.3 (100) C₆H₅PC₂H₄POCH₃C₆H₅⁺.

Freisetzen der Liganden aus den Palladiumkomplexen: 0.5 mmol der enantiomerenreinen Palladiumkomplexe **8b**, **c** und **9b**, **c** werden in 15 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man 15 ml einer 5 mmol Kaliumcyanid enthaltenden wäßrigen Lösung. Dieses Zweiphasensystem wird solange bei R. T. gerührt, bis die rote Farbe der Palladiumkomplexe verschwunden ist. Aufgearbeitet wird jedoch erst, nachdem weitere 12 h gerührt wurde. Die Abspaltungszeit dauert für die drei Diastereomeren unterschiedlich lang. Die wäßrige Phase wird entfernt und die organische nach zweimaligem Waschen mit Wasser

i. Vak. bis zur Trockene gebracht. Die so erhaltene weiße kristalline Verbindung der optisch reinen Phosphane **1b**, **c** und **2b**, **c** ist zur Darstellung der Rhodium-Komplexe geeignet.

[(P(S),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis-{2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl}phenyl-phosphanyl]pyrrolidin (1b)

Einwaage 0.456 g (0.436 mmol) **8b**. Ausb. 0.312 g (96.2%) **1b**. - ¹H-NMR (CD₃OD): 1.4 (s, 9H, Boc-CH₃), 1.62 (d, POCH₃, $J_{PH} = 12.5$ Hz), 3.2-3.8 (m, 14H, CH₂ u. CH), 6.95-7.6 (m, 20H, Ph-H) - ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD, 101.3 MHz): ABXY-Spektrum, AB-Teil: -13.69 (d, $J_{PP'} = 10.5$ Hz), -13.27 (d, $J_{PP'} = 10.5$ Hz), XY-Teil (P=O): 44.18 (d, $J_{P(O)P} = 19.25$ Hz), 44.6 (d, $J_{P(O)P} = 19.25$ Hz).

[(P(S),3R,4R,P'(R))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis-{2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl}phenyl-phosphanyl]pyrrolidin (1c)

Einwaage: 0.289 g (0.269 mmol) **8c**. Ausb. 0.135 g (70%) **1c** - ³¹P{¹H}-NMR (int. Standard, -30°C, CH₂Cl₂): doppeltes ABXY-Spektrum, AB-Teil: -19.5(-)-11.53 Multiplett, XY-Teil (P=O): 35.6-37.5 Multiplett.

[(P(S),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis-{2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl}phenyl-phosphanyl]pyrrolidin (2b)

Einwaage 0.332 g (0.307 mmol) **9b**. Ausb. 0.182 g (82.4%) **2b**. - ³¹P{¹H}-NMR (int. Standard, -30°C, CH₂Cl₂, 32.44 MHz): ABXY-Spektrum, AB-Teil: -18.77 (d, $J_{PP'} = 13.9$ Hz), -17.37 (d, $J_{PP'} = 13.9$ Hz), XY-Teil (P=O): 35.5-37.2 nicht aufgelöste Dupletts.

[(P(S),3R,4R,P'(R))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis-{2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl}phenyl-phosphanyl]pyrrolidin (2c)

Einwaage 0.122 g (0.113 mmol) **9c**. Ausb. 0.064 g (79.2%) **2c**. - ³¹P{¹H}-NMR (int. Standard, -30°C): doppeltes ABXY-Spektrum, AB-Teil: -19.9(-)-16.72 Multiplett, XY-Teil (P=O): 35.57 (d, $J_{P(O)P} = 11.7$ Hz), 36.93 (d, $J_{P(O)P} = 9.7$ Hz).

Darstellung der Rhodiumkomplexe 10b, c und 11b, c: Eine Lösung von 0.300 mmol der freien Phosphane **1b**, **c** und **2b**, **c** in 8 ml Methanol wird auf -60°C abgekühlt. Danach gibt man mit 0.294 mmol Unterschuß [(COD)₂ Rh]BF₄ in 5 ml Methanol gelöst zu. Die farblose Lösung wird sofort gelb. Man rührt weitere 30 min, läßt auf 20°C erwärmen und entfernt bei 20°C i. Vak. das Methanol fast bis zur Trockene. Mit 15 ml Ether werden die Rhodiumkomplexe **b**, **c** ausgefällt. Der Feststoff wird

auf einer Fritte gesammelt und mehrmals mit Ether gewaschen. Abschließend werden die Komplexe i. Vak. getrocknet und sind danach für die Katalysen verwendbar.

[(P(R),3R,4R,P'(R))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-(1,5-cis-cis-cyclo-octadien)-rhodium-tetrafluoroborat (10b)

Einwaage 0.236 g (0.312 mmol) **1b**. Ausb. 0.30 g (95.3%) **10b**. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 250 MHz): 1.36, 1.41 (je s, 9H, Boc- CH_3), 1.74 (d, PO- CH_3 , $J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz), 2.21, 2.27 (m, 8H, COD- CH_2), 2.6–3.3 (m, 14H, CH u. CH_2), 4.6 (m, 2H, COD-CH), 4.92 (m, 2H, COD-CH), 7.4–7.6 (Ph-H) – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): 15.1 (d, PO- CH_3), 22.98 (m, P- CH_2), 27.6 (s, Boc- CH_3), 29.8 (d, PO- CH_2), 44.9 (m, N- CH_2), 129–132 (m, Ph-C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): ABCDX-Spektrum, Multipletts 28.67, 29.95, 32.4–32.92, 33.9–34.4, 42.67–43.61, 48.2 – IR (KBr, cm^{-1}): 696, 744 (m, Ph-H out of plane), 1060 (s, P=O), 1437 (s, P-Ph), 1695 (s, C=O-Boc), 2924, 2968 (CH_2) – MS (FAB)[m/z]: 822 (100) [M^+ -COD- BF_4^-], 765 (45) [M^+ -Rh-POCH $_2$ CH $_2$ CH $_3$ Ph], 721 (20) [M^+ -COD- BF_4 -Boc].

[(P(R),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(S)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-(1,5-cis-cis-cyclo-octadien)-rhodium-tetrafluoroborat (10c)

Einwaage 0.135 g (0.179 mmol) **1c**. Ausb. 0.151 g (82.8%) **10c**. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 1.35, 1.39 (je s, 9H, Boc- CH_3), 1.92 (d, PO- CH_3 , $J_{\text{PH}} = 15$ Hz), 2.47 (m, 8H, COD- CH_2), 2.77–3.32 (m, 14H, CH u. CH_2), 5.5 (m, 2H, COD-CH), 7.51–7.93 (Ph-H) – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): ABCDX-Spektrum durch Rotamere verdoppelt, ABX-Teil: Multipletts: 31.6, 33.1, 35, 36.4, 43.46–44.27, 48.5 – IR (KBr, cm^{-1}): 696, 746 (m, Ph-H out of plane), 1063 (s, P=O), 1437 (s, P-Ph), 1695 (s, C=O-Boc), 2919, 3057 (CH_2) – MS (FAB)[m/z]: 822 (100) [M^+ -COD- BF_4^-], 765 (20) [M^+ -Rh-POCH $_2$ CH $_2$ CH $_3$ Ph], 721 (15) [M^+ -COD- BF_4 -Boc].

[(P(R),3R,4R,P'(R))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-(1,5-cis-cis-cyclo-octadien)-rhodium-tetrafluoroborat (11b)

Einwaage 0.236 g (0.312 mmol) **2b**. Ausb. 0.30 g (95.3%) **11b**. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 1.36, 1.41 (je s, 9H, Boc- CH_3), 1.74 (d, PO- CH_3 , $J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz), 2.21, 2.27 (m, 8H, COD- CH_2), 2.6–3.3 (m, 14H, CH u. CH_2), 4.6 (m, 2H, COD-CH), 4.92 (m, 2H, COD-CH), 7.4–7.6 (Ph-H) – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): 15.1 (d, PO- CH_3),

22.98 (m, P- CH_2), 27.6 (s, Boc- CH_3), 29.8 (d, PO- CH_2), 44.9 (m, N- CH_2), 129–132 (m, Ph-C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): ABCDX-Spektrum, Multipletts: 28.67, 29.95, 32.4–32.92, 33.9–34.4, 42.67–43.61, 48.2 – IR (KBr, cm^{-1}): 696, 744 (m, Ph-H out of plane), 1060 (s, P=O), 1437 (s, P-Ph), 1695 (s, C=O-Boc), 2924, 2968 (CH_2) – MS (FAB)[m/z]: 822 (100) [M^+ -COD- BF_4^-], 765 (45) [M^+ -Rh-POCH $_2$ CH $_2$ CH $_3$ Ph], 721 (20) [M^+ -COD- BF_4 -Boc].

[(P(R),3R,4R,P'(S))-1-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-bis{[2-(methyl-phenyl-P(R)-oxophosphanyl)-ethyl]-phenyl-phosphanyl}pyrrolidin-P,P']-(1,5-cis-cis-cyclo-octadien)-rhodium-tetrafluoroborat (11c)

Einwaage 0.064 g (0.083 mmol) **2c**. Ausb. 0.084 g (98%) **11c**. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 1.2, 1.36 (je s, 9H, Boc- CH_3), 1.76 (d, PO- CH_3 , $J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz), 2.47 (m, 8H, COD- CH_2), 3.32–3.37 (m, 14H, CH u. CH_2), 7.15–7.9 (m, Ph-H) – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): ABCDX-Spektrum durch Rotamere verdoppelt, Multipletts: 43.75–44.76, 47.1, 49.04 – IR (KBr, cm^{-1}): 696, 746 (m, Ph-H out of plane), 1066 (s, P=O), 1438 (s, P-Ph), 1696 (s, C=O-Boc), 2921, 3075 (CH_2 -Valenz) – MS (FAB)[m/z]: 822 (100) [M^+ -COD- BF_4^-], 765 (20) [M^+ -Rh-POCH $_2$ CH $_2$ CH $_3$ Ph].

Hydrierung: Zum experimentellen Vorgehen bei der Hydrierung siehe Literatur [6].

Derivatisierung der Produkte: Zur Derivatisierung von *N*-Acetylphenylalanin siehe Literatur [17].

Ketopantolacton, Pinakolin: Die Hydrierlösung wird auf 3 ml eingengt und über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Nachgewaschen wird mit *tert*-Butylmethylether. Diese Lösung wurde nach weiterem Verdünnen direkt für die GC-Analyse verwendet.

Methylphenylglyoxylat: Die Hydrierlösung wird auf 3 ml eingengt, davon 0.5 ml entnommen und das Lösemittel abgezogen. 0.3 ml CH_2Cl_2 und einige Tropfen Trifluoressigsäureanhydrid werden zugegeben und 30 min bei 20°C geschüttelt. Die Lösung wird im Argonstrom verblasen, in 3 ml *tert*-Butylmethylether aufgenommen und über eine 1 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Diese Lösung wird nach Bedarf weiter verdünnt und für die GC-Analyse verwendet.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Dr. U. Schaich, der viele wichtige Beiträge zur Synthese geleistet hat und Herrn M. Steimann für die Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchungen. Dem Arbeitskreis Prof. Dr. V. Schurig, namentlich Herrn Dipl.-Chem. H. Czesla, danken wir für die Leihgabe der Chirasil-Dex-Säule.

- [1] U. Nagel, C. Roller, Z. Naturforsch., eingereicht.
- [2] U. Nagel, B. Rieger, Chem. Ber. **121**, 1123 (1988).
- [3] U. Nagel, B. Rieger, Organomet. **8**, 1534 (1989).
- [4] U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, J. Organomet. Chem. **370**, 223 (1989).
- [5] U. Nagel, T. Krink, Chem. Ber. **128**, 309 (1995).
- [6] U. Nagel, T. Krink, Angew. Chem. **105**, 1099 (1993); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1052 (1993).
- [7] U. Nagel, T. Krink, Chem. Ber. **126**, 1091 (1993).
- [8] K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, J. Monkiewicz, J. Org. Chem. **49**, 1522 (1984).
- [9] K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, J. Monkiewicz, J. Org. Chem. **49**, 1522 (1984).
- [10] B. Märkl, M. Märkl, Tetrahedron Lett. **22**, 4463 (1981).
- [11] W. S. Knowles, Acc. Chem. Res. **16**, 106 (1983).
- [12] U. Nagel, Angew. Chem. **96**, 425 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 435 (1984).
- [13] J. B. Cohen, J. Chem. Soc. **99**, 1061 (1911).
- [14] M. J. Kabachnik, E. N. Cvetkov, C. Y. Chang, C. A. **54**, 20845 (1960).
- [15] M. J. Kabachnik, E. N. Cvetkov, C. Y. Chang, Zh. Obshch. Khim. **32**, 3351 (1962).
- [16] K. M. Pietrusiewicz, R. Bodalski, E. Rutkowska-Olma, Tetrahedron **36**, 2353 (1980).
- [17] U. Nagel, J. Leipold, Chem. Ber. **129**, 815 (1996).
- [18] G. Bernadinelli, H.D. Flack, Acta Crystallogr. **A41**, 500 (1985).
- [19] SHELXTL V5.03, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408015 für **8b** und CSD-408016 für **9b**, angefordert werden.