

Preliminary communication

ASYMMETRISCHE KATALYSEN

VI*. $\text{NiCl}_2(-)\text{NORPHOS}$ -KATALYSIERTE CROSS-COUPPLING-REAKTION VON 1-PHENYLETHYL-GRIGNARD MIT VINYLBRMID

H. BRUNNER* und M. PRÖBSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg (Deutschland)

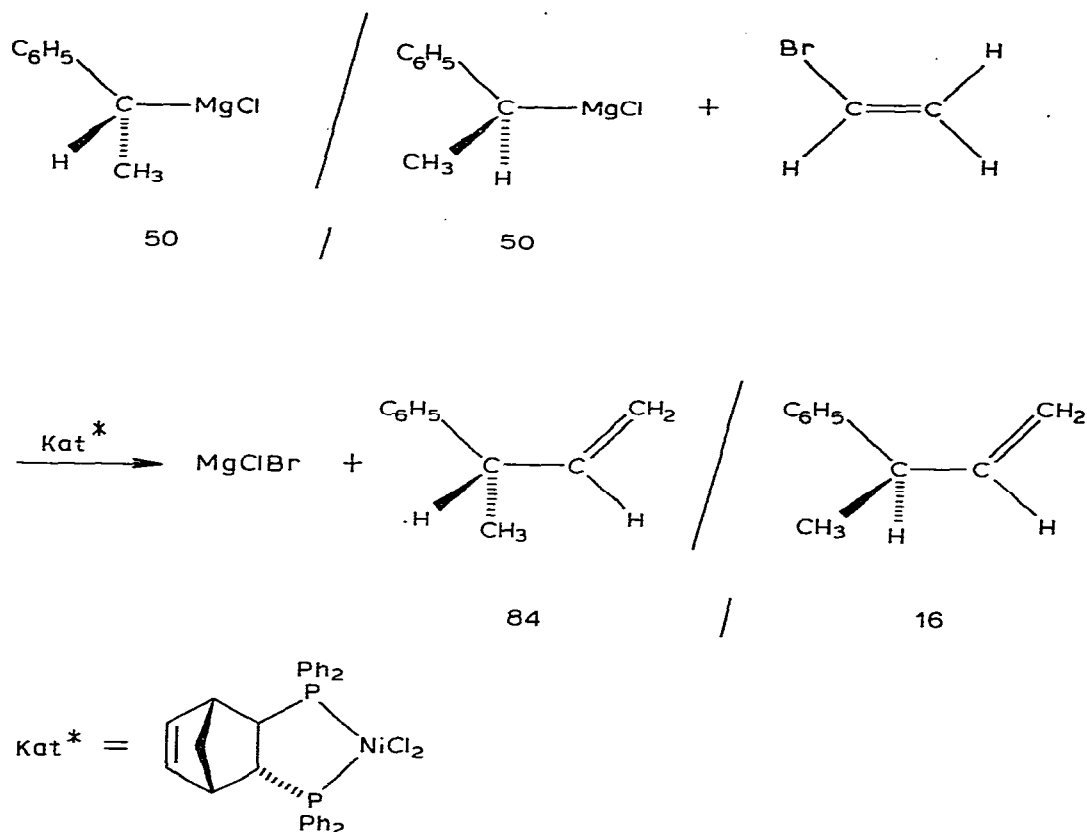
(Eingegangen den 29. Dezember 1980)

In the cross-coupling of racemic 1-phenylethyl-Grignard with vinylbromide, catalyzed by $\text{NiCl}_2(-)\text{Norphos}$, (*S*)-3-phenyl-1-butene is obtained in 95% chemical yield and 67% optical yield.

Seit ihrer Entdeckung hat die asymmetrisch katalysierte Cross-Coupling-Reaktion von sekundären racemischen Grignardverbindungen mit Vinylhalogeniden beträchtliches Interesse gefunden [2–4]. Die Umsetzung bietet die Möglichkeit, mit Hilfe geringer Mengen eines optisch aktiven Katalysators aus nicht optisch aktiven Vorstufen grosse Mengen optisch aktiver Produkte herzustellen. Die reaktionsfähige Vinyl-Gruppierung erlaubt, die Reaktionsprodukte als Synthone für die Synthese komplizierter optisch aktiver Stoffe zu verwenden. Insbesondere der Einsatz der Ni-Katalysatoren mit zweizähnigen Phosphin- oder Aminoalkylphosphin-Liganden ergibt teilweise ausgezeichnete chemische und optische Ausbeuten [5].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über asymmetrische Katalysen setzten wir den Liganden $(-)\text{Norphos}$ [1, 6] beim Nickel-katalysierten Cross-Coupling zwischen racemischem 1-Phenylethylmagnesiumchlorid und Vinylbromid ein (Schema 1). Die Reaktion ergab bei nahezu quantitativer chemischer Ausbeute eine optische Ausbeute von 67% ee an (*S*)-konfiguriertem 3-Phenyl-1-buten. Das Katalysator/Substrat-Verhältnis betrug dabei 1/500. Die im Vergleich zum analogen Diop-Nickel-Komplex (7–13% ee [2, 7]) hohe optische Ausbeute führen wir auf den günstigen fünfgliedrigen Chelatring und das starre Norbornen-Gerüst des $(-)\text{Norphos}$ -Liganden zurück [8].

*V. Mitteilung siehe Ref. 1.



SCHEMA 1

Experimenteller Teil

Der Katalysator NiCl_2 (–)Norphos wurde aus (–)Norphos und $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol nach Ref. 9 erhalten.

Die Grignardverbindung wurde aus 1.6 g (66 mmol) Magnesium und 8 ml (60 mmol) 1-Phenylethylchlorid in 100 ml Ether dargestellt. Sie wurde zu der 35.5 mg (0.06 mmol) NiCl_2 (–)Norphos enthaltenden Lösung von 2.1 ml (30 mmol) Vinylbromid in 50 ml Ether bei -78°C zugegeben. Die Reaktion begann beim langsamen Aufwärmen zwischen -40 und -30°C , am Farbwechsel von rötlich nach braun zu erkennen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die chemische Ausbeute wurde gaschromatographisch mit Hilfe eines Toluolstandards zu 95% bestimmt.

Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abgezogen. Dann wurde das Produkt destilliert. Zur Bestimmung der optischen Ausbeute wurde das entstandene 3-Phenyl-1-buten durch präp. Gaschromatographie gereinigt. Drehwert der reinen Flüssigkeit $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +3.98^\circ$, l 0.1 dm, entsprechend einer optischen Ausbeute von 67% [19].

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

Literatur

- 1 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, Chem. Ber., im Druck.
- 2 G. Consiglio und C. Botteghi, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 460.
- 3 H. Felkin und G. Swierczewski, Tetrahedron, 31 (1975) 2735.
- 4 M. Kumada, Pure Appl. Chem., 52 (1980) 669.
- 5 T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi und M. Kumada, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 79.
- 6 H. Brunner und W. Pieronczyk, Angew. Chem., 91 (1979) 655; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 620.
- 7 Y. Kiso, K. Tamao, N. Miyake, K. Yamamoto und M. Kumada, Tetrahedron Lett., 1 (1974) 3.
- 8 H. Brunner und A.F.M.M. Rahman, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 9 G. Booth und J. Chatt, J. Chem. Soc., (1965) 3238.
- 10 $[\alpha]_D^{22} -5.91^\circ$ (Flüssigkeit) [5].