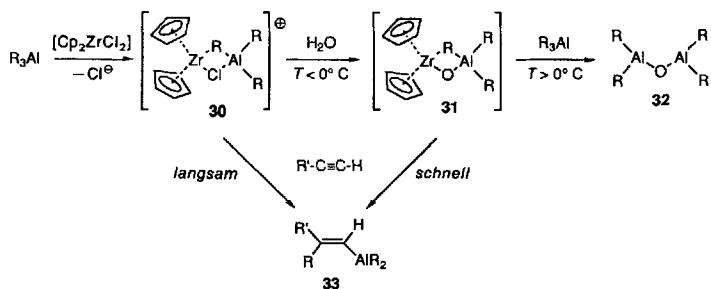


dichlorid und Wasser unter 0 °C die Bildung eines thermodynamisch labilen, jedoch katalytisch hochaktiven, oxo-verbrückten Dimers **31** eintritt (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung einer katalytisch hochaktiven Spezies bei der wasserbeschleunigten Zr-katalysierten Carbaluminierung von Alkinen.

Wir haben eine neuartige Geschwindigkeitserhöhung durch Wasser bei der Tieftemperatur-Carbaluminierung von Alkinen beschrieben. Dabei werden innerhalb von Minuten bei –23 °C Alkenylalane erzeugt, die als Ausgangsverbindungen für die stereoselektive Synthese funktionalisierter trisubstituierter Alkene dienen. Es handelt sich um ein weiteres Beispiel für die einzigartigen und dennoch im Grunde unerschlossenen Effekte von Wasser bei Reaktionen mit Organometallverbindungen<sup>[1,5]</sup>.

### Experimentelles

Methode A: **7:** Zu einer Lösung von 5 mL (10 mmol) einer 2 M Lösung von Trimethylaluminium in Hexan und 208 mg (0.71 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 90  $\mu\text{L}$  (5 mmol) Wasser hinzugegeben. **Vorsicht: exotherme Reaktion!** Nach 10 min wurde eine Lösung von 265.8 mg (3.23 mmol) 1-Hexin in 5 mL Dichlormethan zugesetzt. Nach weiterem 10 min Röhren bei –23 °C wurde eine Lösung von 983 mg (3.88 mmol) Iod in 5 mL THF tropfenweise addiert. 10 min später wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, und 1 mL gesättigte  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde unter heftigem Rühren langsam hinzugegeben. Nach 15 min fügte man 2 g  $\text{MgSO}_4$  hinzu, filtrierte und schüttete mit Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter verminderter Druck eingeengt und an Kieselgel chromatographiert (Petrolether). 641.9 mg (89%) **7** wurden als farbloses Öl erhalten. **7:**  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C):  $\delta$  = 5.85 (s, 1 H; CH), 2.20 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.2 Hz, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44–1.37 (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.33–1.22 (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.3 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C):  $\delta$  = 148.4, 74.4, 39.4, 29.9, 23.8, 22.2, 13.9; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2930, 2870, 2859, 1617, 1456, 1377, 1267, 1142, 764, 668  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  224 (20%, [ $\text{M}^+$ ]), 182 (18), 168 (4), 97 (15), 84 (10), 55 (100).

Methode B: **24:** Zu einer Lösung von 3 mL (5.7 mmol) einer 1.9 M Lösung von Triethylaluminium in Toluol und 122 mg (0.42 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 56  $\mu\text{L}$  (3.1 mmol) Wasser hinzugegeben. **Vorsicht: exotherme Reaktion!** Nach 30 min wurde eine Lösung von 155 mg (1.89 mmol) 1-Hexin in 3 mL Dichlormethan zugesetzt. Nach weiterem 30 min Röhren bei –23 °C wurde eine Lösung von 575 mg (2.26 mmol) Iod in 4 mL THF tropfenweise addiert. 10 min später wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, und 1 mL gesättigte  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde unter heftigem Rühren langsam hinzugegeben. Aufarbeitung nach Methode A lieferte 332.3 mg (74%) eines Gemisches von **24** und **25** im Verhältnis von 73:27 als farbloses Öl. **24:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 5.80 (s, 1 H; CH), 2.17 (m, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.44–1.25 (m, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.00 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.6 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.1 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 153.1, 73.6, 36.5, 30.5, 30.0, 22.3, 13.9, 11.8; IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2961, 2930, 2872, 1462, 1377, 1244, 1142, 762, 668  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$ : 238 (25%, [ $\text{M}^+$ ]), 196 (15), 167 (10), 84 (8), 69 (100), 55 (40).

Eingegangen am 20. Januar 1993 [Z 5818]

- [1] Übersichtsartikel: a) J. F. Normant, A. Alexakis, *Synthesis* **1981**, 841; b) G. Zweifel, J. A. Miller, *Org. React.* **1984**, 32, 375; c) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 65; d) E. Negishi, T. Takahashi, *Synthesis* **1988**, 1; e) P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 865.
- [2] I. Paterson, M. Gardner, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5283.
- [3] R. Baker, J. L. Castro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 378.

- [4] R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gegnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5071.
- [5] a) C. L. Rand, D. E. Van Horn, M. W. Moore, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4093; b) E. Negishi, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2333; c) E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6639.
- [6] D. E. Van Horn, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2252.
- [7] a) P. Wipf, J. H. Smitrovich, C.-W. Moon, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3178; b) P. Wipf, *Synthesis*, 1993, im Druck.
- [8] Sämtliche Carbaluminierungen wurden bei –23 °C (Trockeneis/CCl<sub>4</sub>-Bad) durchgeführt. Durch diese Vorgehensweise werden Schwierigkeiten vermieden, die durch das rasche Gefrieren des Wassers unter –30 °C entstehen. Alle Produkte wurden durch ihre  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektren charakterisiert.
- [9] Wie die Ausbeuten der Abfangreaktionen zeigen, wird das intermedäre Vinylalan nicht von Wasserresten in der Reaktionsmischung hydrolysiert. In einem Kontrollversuch wurden anstelle von  $\text{H}_2\text{O}$  1.5 Äquivalente  $\text{D}_2\text{O}$  bei der beschleunigten Methylaluminierung des Alkins **18** eingesetzt. Nach Zugabe des Alkins bei –23 °C, wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 0 °C gerührt bevor das Abfangreagens ( $\text{I}_2$ ) hinzugefügt wurde. Nur 3.4% der deuterierten Verbindung **i** wurden neben 66% des Iodids **ii**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.



- [10] TBPDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.
- [11] M. Kobayashi, L. F. Valente, E. Negishi, *Synthesis* **1980**, 1034. Gemäß dieser Versuchsbeschreibung wird der Homoallylkohol **14** durch Metallierung (*nBuLi*) des intermedären Vinyliodids und anschließende Umsetzung mit Propenoxid im Überschuss erhalten.
- [12] K. Shibata, T. Aida, S. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1077.
- [13] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99; b) S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, 9, 429; c) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 393.
- [14] a) D. W. Harney, A. Meisters, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 1639; b) A. Storr, K. Jones, A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3173.
- [15] Verwandte Effekte von Wasser bei Organometall-Reagentien: a) D. E. Ward, Y. Gai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1851; b) M. Miyashita, M. Hoshino, A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6483; c) E. J. Corey, F. J. Hannon, N. W. Boaz, *Tetrahedron* **1989**, 45, 545.

### Ein neuer Zugang zu wasserlöslichen Phosphanen mit *para*-sulfonierten Phenylsubstituenten – Kristallstruktur von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^{**}$

Von Oliver Herd, Klaus Peter Langhans, Othmar Stelzer\*, Norbert Weferling und William S. Sheldrick

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Sulfonierte Triphenylphosphane haben seit dem Einsatz wasserlöslicher Rh<sup>I</sup>-Komplexe von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3$  (tppts) als Katalysatoren bei der großtechnisch durchgeführten Hydroformylierung von Propen im Zweiphasensystem Wasser/organisches Lösungsmittel nach dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren zunehmend an Bedeutung gewonnen<sup>[1, 2]</sup>. Aufgrund seiner extremen Wasserlöslichkeit kann der Rh-Katalysator  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{tppts})_3]$  auf einfache Weise von den hydrophoben Produkten abgetrennt und in den Prozeß zurückgeführt werden.

[\*] Prof. Dr. O. Stelzer, O. Herd, K. P. Langhans  
Fachbereich 9, Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal  
Telefax: Int. + 202/439-2901

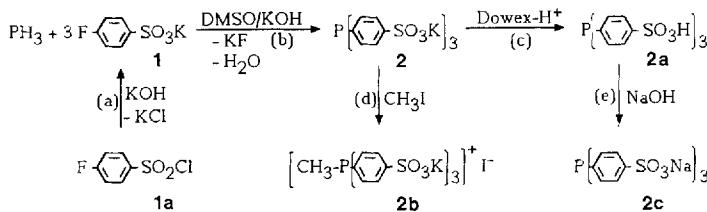
Dr. N. Weferling  
Hoechst AG, Werk Knapsack

Prof. Dr. W. S. Sheldrick  
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum

[\*\*] Wasserlösliche Phosphane, 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wasserlösliche Liganden wie tppts lassen sich durch Direktsulfonierung von  $\text{PPh}_3$  mit Oleum darstellen. Diese Synthese verläuft jedoch wenig spezifisch und liefert Gemische *meta*-sulfonierter Phenylphosphane mit unterschiedlichem Sulfonierungsgrad neben Phosphanoxiden und -sulfiden. Die Reindarstellung einheitlicher Produkte erfordert aufwendige Trennoperationen<sup>[3, 4]</sup>. Nach der kürzlich von Larpent, Patin, Thilmont und Valdor<sup>[5]</sup> beschriebenen modifizierten Direktsulfonierung von  $\text{PPh}_3$  erhält man zwar das Oxid von tppts in guten Ausbeuten, seine Überführung in das Phosphan erfordert jedoch mehrere ausbeutemindernde Reaktionsschritte.

Das Kaliumsalz **2** der 4,4',4''-Phosphantriylbenzolsulfonsäure ist, wie wir nun zeigen konnten, überraschend einfach und in hoher Reinheit durch Umsetzung von Kalium-*p*-fluorbenzolsulfonat **1** mit  $\text{PH}_3$  im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid(DMSO)/KOH<sup>[6]</sup> zugänglich [Ausbeute ca. 60%, Reaktion (b) in Schema 1]. **1** wurde durch Hydrolyse von *p*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid **1a** mit wäßriger KOH dargestellt [Reaktion (a) in Schema 1] und im Gemisch mit dem dabei gebildeten KCl eingesetzt<sup>[7]</sup>.



Schema 1.

Die Bildung von **2** nach Reaktion (b) erfolgt in mehreren Schritten durch nucleophile aromatische Substitution des Fluoratoms in **1** durch die im superbasischen Medium im Gleichgewicht mit  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})$  und  $\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})_2$  gebildeten Phosphid-Ionen  $\text{PH}_2^-$ ,  $[\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})]^-$  und  $[\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})_2]^-$ .

Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit KCl-haltigem **1** fällt **2** als Hydrat eines Doppelsalzes der Zusammensetzung **2** · KCl · 0.5H<sub>2</sub>O kristallin an. Zur Darstellung von KCl-freiem **2** wird in Reaktion (b) reines **1** eingesetzt, das durch Hydrolyse von **1a** mit wäßriger Essigsäure und anschließender Neutralisation mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugänglich ist (Ausbeute 85%). **2** fällt in Form des Dihydrats an, von dem jedoch keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

Die Elementarzelle von **2** · KCl · 0.5H<sub>2</sub>O (Raumgruppe *Fd*<sub>3</sub>)<sup>[8]</sup> enthält 32 Formeleinheiten, wobei das Anion von **2** kristallographische *C*<sub>3</sub>-Symmetrie hat (Abb. 1). Die P-C-Bindungen (1.843(4) Å) sind nur wenig länger als die in  $\text{PPh}_3$  (Mittelwerte 1.828(3)<sup>[9a]</sup> oder 1.831(2) Å)<sup>[9b]</sup>). Für die P-C-P-Valenzwinkel in **2** (103.5(2)°) und  $\text{PPh}_3$  (Mittelwerte 103.0(8)<sup>[9a]</sup> oder 102.8(9)<sup>[9b]</sup>) werden nahezu identische Werte gefunden. Die aromatischen Substituenten sind im gleichen Sinn gegeneinander verdreht. Der Winkel  $\omega$  zwischen der Ebene, die von den drei *ipso*-C-Atomen (C(1), C(1a), C(1b)) aufgespannt wird, und den aromatischen Ringen beträgt 65.7°. Die Kaliumatome weisen acht und neun Sauerstoff- bzw. Chloratome in ihren ersten Koordinationsphären auf. **2** ist das erste sulfonierte Triphenylphosphan, dessen Aufbau durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist.

Das Kaliumsalz **2** lässt sich durch Umsetzung mit der sauren Form eines Ionenaustauschers (Dowex-H<sup>+</sup>) in die Sulfonsäure **2a** überführen [Reaktion (c) in Schema 1]. Durch Quaternisierung von **2** mit CH<sub>3</sub>I im Zweiphasensystem

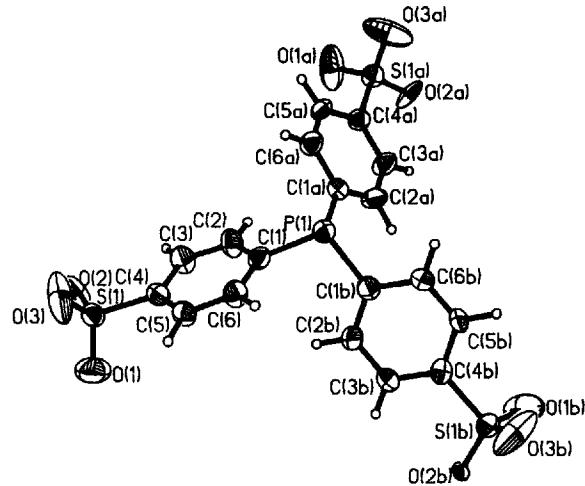
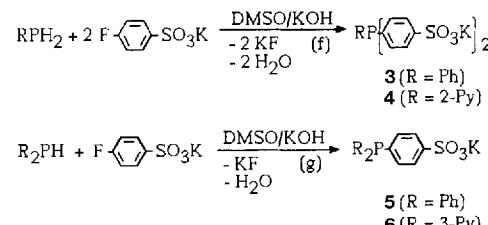


Abb. 1. Struktur des Anions  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3^-)_3$  in **2** · KCl · 0.5H<sub>2</sub>O. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-C(1) 1.843(4), S(1)-O(1) 1.413(4), S(1)-O(2) 1.406(4), S(1)-O(3) 1.440(5); C(1)-P(1)-C(1a, 1b, 1c) 103.5(2), O(1)-S(1)-O(2) 114.1(4), O(1)-S(1)-O(3) 109.5(4), O(2)-S(1)-O(3) 110.5(4).

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser erhält man das Phosphoniumsalz **2b** [Reaktion (d) in Schema 1]. Die Neutralisation von **2a** mit NaOH liefert das Na-Salz **2c**.

Ähnlich wie  $\text{PH}_3$  lassen sich auch primäre und sekundäre Phosphane wie  $\text{PhPH}_2$ , 2-PyPH<sub>2</sub> (2-Py = 2-Pyridyl)<sup>[10a]</sup>,  $\text{Ph}_2\text{PH}$  und 3-Py<sub>2</sub>PH<sup>[10b]</sup> durch Arylierung mit **1** in superbasischem Medium gezielt in die tertiären Phosphane **3**, **4**, **5** bzw. **6** mit definiertem Sulfonierungsgrad überführen [Reaktionen (f) und (g) in Schema 2]<sup>[11]</sup>.



Schema 2.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$  der Phosphane  $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})_n$  [**2** ( $\delta = -8.9$ ), **3** ( $-13.2$ ), **5** ( $-7.9$ )] zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad *n* und der Position der SO<sub>3</sub>M-Gruppierungen im aromatischen Ring [**2** ( $\delta = -8.9$ ), tppts ( $-5.3$ )]<sup>[5]</sup>. Die Löslichkeit der anionischen Phosphane in Wasser nimmt mit steigendem Sulfonierungsgrad zu [**2** (0.8 kg L<sup>-1</sup>), **3** (0.4), **5** (0.1)]. Mit ca. 0.8 und 0.9 kg L<sup>-1</sup> ist die Löslichkeit von **2** bzw. **2c** nur wenig geringer als die des Na-Salzes von tppts (ca. 1.1 kg L<sup>-1</sup>).

### Experimentelles

**2:** Zu 50 mL wäßriger 2 N KOH-Lösung wurden 19.5 g (0.1 mol) *p*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid gegeben und die Mischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 40 °C (20 mbar) verblieb **1** im Gemisch mit KCl als farbloses Pulver. Dieses wurde innerhalb von 1 h in die mit  $\text{PH}_3$  gesättigte Suspension von 26.4 g (0.4 mol) KOH (85proz.) in 100 mL DMSO eingetragen. Der  $\text{PH}_3$ -Druck wurde durch Zudosieren konstant auf 1.1 bar gehalten. Anschließend wurden 50 mL H<sub>2</sub>O und 250 mL Ethanol zugesetzt. Dabei fiel **2** als farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und zweimal aus Wasser umkristallisiert wurde. Korrekte Elementaranalysen (C, H, P), 12.4 g (53%) Ausbeute. <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (32.2 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = -8.9$ ; <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (62.9 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 140.1$  (11.0, C1), 135.1 (19.8, C2), 126.7 (7.3, C3), 144.5 (C4); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, D<sub>2</sub>O); Spinsystem AA'BB'X (A, A' = H<sub>a</sub>, H<sub>a'</sub>; B, B' = H<sub>b</sub>, H<sub>b'</sub>; X = <sup>31</sup>P):  $\delta = 7.28$  [<sup>3</sup>J(PH<sub>a</sub>) = 8.0, <sup>3</sup>J(H<sub>a</sub>H<sub>a'</sub>) = 8.4,

$^4J(H_3H_2) = 1.8$ ,  $^5J(H_3H_1) \approx 0.1$  Hz;  $H_1$ : 7.61 [ $^4J(PH_1) = 1.3$ ;  $^4J(H_3H_2) = 1.7$  Hz;  $H_2$ ]. IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} = 1205, 1034\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{SO}_3$ ,  $\nu_s\text{SO}_3$ ).

Eingegangen am 4. Januar 1993 [Z 5795]

- [1] E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 570; E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc), FR-B 2314910, 1975; *Chem. Abstr.* **1977**, 87, 101944n.
- [2] W. A. Herrmann, J. Kulpe, W. Konkol, H. W. Bach, W. Gick, E. Wiebus, T. Müller, H. Bahrmann (Ruhrcemie AG), DE-B 3822036, 1988; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 100262g.
- [3] L. Bexten, B. Cornils, D. Kupies (Ruhrcemie AG), DE-A 3431643, 1986; *Chem. Abstr.* **1986**, 105, 117009n.
- [4] W. A. Herrmann, J. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 85; ■■■ W. A. Hermann, J. A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 391.
- [5] C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdor, *Synth. Comm.* **1991**, 21, 495.
- [6] O. Stelzer, K. P. Langhans, J. Svara, N. Weferling (Hoechst AG), US-A 5003108, 1991; EP-B 307702, 1989; *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 97500j; Z. *Naturforsch. B* **1990**, 45, 203.
- [7] **1a** ist durch Sulfonierung von Fluorbenzol mit Chlorsulfonsäure in 90–95% Ausbeute zugänglich.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **2** · KCl · 0.5H<sub>2</sub>O: kubisch,  $F\bar{d}\bar{3}$ ,  $a = 27.948(5)$  Å,  $V = 21830(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 32$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.702$  Mgm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde zu  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.051$  für 1332 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $2\theta \leq 50^\circ$ ,  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ , semiempirische Absorptionskorrektur) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56854, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799; b) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653.
- [10] a) G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 989; b) G. U. Spiegel, O. Stelzer, unveröffentlicht.
- [11] <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (62.9 MHz, D<sub>2</sub>O): **3**:  $\delta = 141.0$  (10.9, C1), 134.8 (19.2, C2), 126.5 (7.0, C3), 144.0 (C4), 135.4 (7.6, C5), 135.0 (20.1, C6), 129.9 (7.6, C7) 130.7 (C8); **4**:  $\delta = 139.4$  (10.7, C1), 135.3 (19.9, C2), 126.7 (7.4, C3), 144.4 (C4), 161.1 (5.0, C5), 150.8 (12.1, C6), 124.9 (C7), 138.6 (3.0, C8), 129.9 (16.1, C9); **5**:  $\delta = 142.0$  (12.0, C1), 134.5 (19.2, C2), 126.9 (6.7, C3), 145.8 (C4), 137.3 (8.8, C5), 134.9 (20.0, C6), 130.0 (7.2, C7), 130.0 (C8); **6**:  $\delta = 139.9$  (9.8, C1), 134.6 (19.8, C2), 126.7 (7.2, C3), 144.5 (C4), 132.4 (13.1, C5), 153.7 (27.8, C6), 150.4 (C7), 125.5 (4.2, C8), 143.3 (14.3, C9); Werte in Klammern  $^nJ(\text{PC})$  ( $n = 1$ –4); Indizierung der C-Atome: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – SO<sub>3</sub>K: C1 (*ipso*), C2 (*o*), C3 (*m*), C4 (*p*); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: C5 (*ipso*), C6 (*o*), C7 (*m*), C8 (*p*); 2-Py, 3-Py; C5 (*ipso*), C6 (*o*, 3-Py; *m*, 2-Py), C7 (*p*), C8 (*m*), C9 (*o*).

## Katalytische Hydrierung mit Rhodiumkomplexen, die dipamp-pyrphos-Hybridliganden enthalten\*\*

Von Ulrich Nagel\* und Thomas Krink

Seit man entdeckte, daß mit Phosphan-Rhodium-Komplexen als Katalysatoren Olefine in homogener Phase hydriert werden können<sup>[2]</sup>, wobei chirale Komplexe und prochirale Olefine<sup>[3]</sup> zu Enantiomerengemischen unterschiedlicher Zusammensetzung führen, wurden auch zur Hydrierung von Dehydroaminoäuren eine Reihe entsprechender Katalysatoren<sup>[4]</sup> entwickelt. Neben anderen empirisch gefundenen Eigenschaften wurde von einem sehr effizienten Katalysator *C*<sub>2</sub>-Symmetrie<sup>[5]</sup> gefordert. Durch die Entwicklung P- und C-chiraler Bisphosphane-Liganden<sup>[6]</sup> mit zusätz-

[\*] Prof. Dr. U. Nagel, T. Krink

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen  
Telefax: Int. + 7071/292-436

[\*\*] Enantioselektive Katalyse, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Koppenhoefer, Tübingen, für wertvolle Hinweise zur Enantiomeranalytik und Herrn J. M. Briody, Maynooth, für die teilweise Messung der Enantiomerenüberschüsse. – 9. Mitteilung: [1].

lichen Ethergruppen<sup>[7]</sup> ist es nun möglich, systematische Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Symmetrie auf die Aktivität der Katalysatoren durchzuführen.

Kürzlich wurde die Einführung von *ortho*-Substituenten in je eine Phenylgruppe von diop beschrieben<sup>[8]</sup>. Parallel dazu ist es uns gelungen, Liganden zu synthetisieren, die als eine Überlagerung der zwei „klassischen“, in der Hydrierung mit Erfolg eingesetzten Liganden dipamp und pyrphos aufgefaßt werden könnten (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Dabei geht die Ähnlichkeit in unserem Fall sehr weit, da sowohl dipamp als auch pyrphos 1,2-Bisphosphane sind.

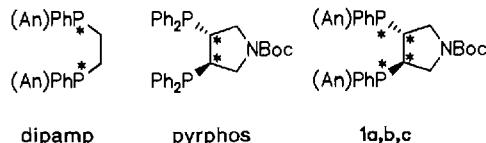


Abb. 1. Die Strukturen von dipamp, pyrphos und deren Überlagerung zu **1a**, **1b**, **1c**. Die Sterne markieren ein stereogenes Zentrum. An = 2-Methoxyphenyl (Anisyl), Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

Ersetzt man in pyrphos jeweils eine Phenylgruppe an beiden Phosphoratomen durch die *ortho*-Anisylgruppe, dann erhält man das Diastereomerengemisch **1a**–**c**<sup>[10]</sup>. Die Synthese der Liganden, ihre Trennung und die Herstellung der Katalysatoren **2** und **3a**–**c** (Abb. 2) ist in Lit.<sup>[11]</sup> beschrieben; in dieser Arbeit wird über die Ergebnisse bei der asymmetrischen Hydrierung berichtet.

Während **2** und **3a**, **b** *C*<sub>2</sub>-symmetrisch sind, ist **3c** asymmetrisch (Abb. 3)<sup>[11]</sup>. Durch Vergleich von **2** mit **3a**, **b** ist es

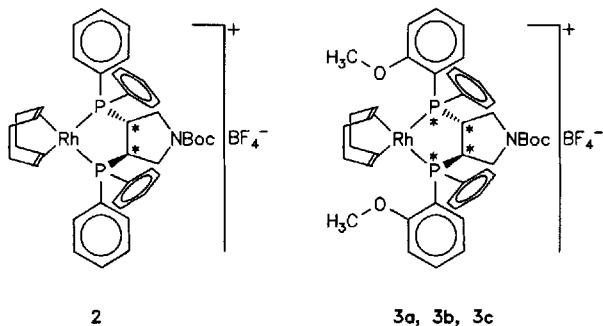


Abb. 2. Die Strukturen der Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c**. Die räumliche Anordnung der Arylgruppen in **3a**, **3b**, **3c** ist in Abbildung 3 gezeigt.

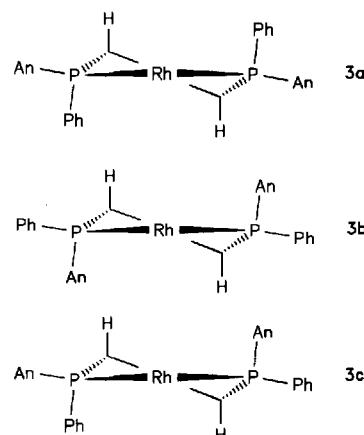


Abb. 3. Die räumliche Anordnung der Arylgruppen in den Katalysatoren **3a**, **3b** und **3c**. Nur die wesentlichen Teile der Moleküle sind gezeigt (Blickrichtung entlang der *C*<sub>2</sub>-Achse von **3a** und **3b**).