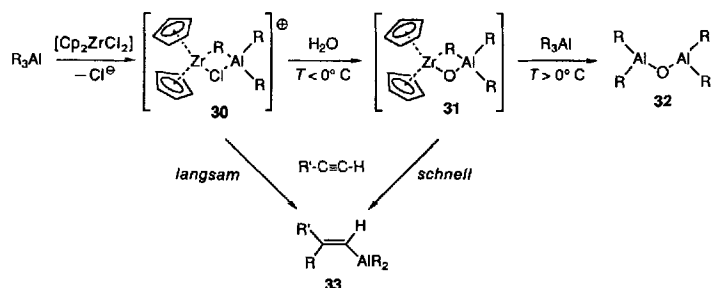


dichlorid und Wasser unter 0 °C die Bildung eines thermodynamisch labilen, jedoch katalytisch hochaktiven, oxo-verbrückten Dimers **31** eintritt (Schema 1).



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^[15].

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) [Cp₂ZrCl₂] in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 90 µL (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 zugefügt. Nach weiterem 10 min Rühren 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 K₂CO₃-Lösung wurde unter heftigem Rühren langsam hinzugegeben. Nach 15 min fügte man 2 g MgSO₄ hinzu, filtrierte und schüttelte mit Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert (Petrolether). 641.9 mg (89%) **7** wurden als farbloses Öl erhalten. **7:** ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 5.85 (s, 1H; CH), 2.20 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H; CH₂), 1.82 (s, 3H; CH₃), 1.44–1.37 (m, 2H; CH₂), 1.33–1.22 (m, 2H; CH₂), 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 148.4, 74.4, 39.4, 29.9, 23.8, 22.2, 13.9; IR (Film): ν̄ = 2957, 2930, 2870, 2859, 1617, 1456, 1377, 1267, 1142, 764, 668 cm^{–1}; MS (70 eV): m/z 224 (20%, [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) [Cp₂ZrCl₂] in 12 mL Dichlormethan wurden bei –23 °C unter kräftigem Rühren langsam 56 µL (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 zugefügt. Nach weiterem 30 min Rühren 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 K₂CO₃-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:** ¹H-NMR: δ = 5.80 (s, 1H; CH), 2.17 (m, 4H; 2CH₂), 1.44–1.25 (m, 4H; 2CH₂), 1.00 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H; CH₃), 0.90 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR: δ = 153.1, 73.6, 36.5, 30.5, 30.0, 22.3, 13.9, 11.8; IR (Film): ν̄ = 2961, 2930, 2872, 1462, 1377, 1244, 1142, 762, 668 cm^{–1}; MS (70 eV): m/z: 238 (25%, [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/CCl₄-Bad) durchgeführt. Durch diese Vorgehensweise werden Schwierigkeiten vermieden, die durch das rasche Gefrieren des Wassers unter –30 °C entstehen. Alle Produkte wurden durch ihre ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.
[9] Wie die Ausbeuten der Abfangreaktionen zeigen, wird das intermediäre Vinylalan nicht von Wasserresten in der Reaktionsmischung hydrolysiert. In einem Kontrollversuch wurden anstelle von H₂O 1.5 Äquivalente D₂O 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 (I₂) hinzugefügt wurde. Nur 3.4% der deuterierten Verbindung **i** wurden neben 66% des Iodids **ii** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



- [10] TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.
[11] M. Kobayashi, L. F. Valente, E. Negishi, *Synthesis* **1980**, 1034. Gemäß dieser Versuchsbeschreibung wird der Homoallylalkohol **14** durch Metallierung (*n*BuLi) des intermediären 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*-sulfonylierten Phenylsubstituenten – Kristallstruktur von P(C₆H₄-*p*-SO₃K)₃ · KCl · 0.5H₂O **

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

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Sulfonylierte Triphenylphosphane haben seit dem Einsatz wasserlöslicher Rh^I-Komplexe von P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)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^[1, 2]. Aufgrund seiner extremen Wasserlöslichkeit kann der Rh-Katalysator [HRh(CO)(tppts)₃] auf einfache Weise von den hydrophoben Produkten abgetrennt und in den Prozeß zurückgeführt werden.

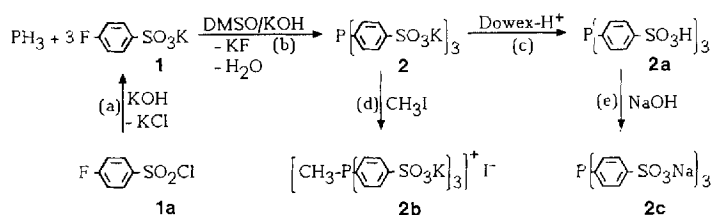
[*] Prof. Dr. O. Stelzer, O. Herd, K. P. Langhans
Fachbereich 9, Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal
Telefax: Int. + 202/439-2901

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 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^[3,4]. Nach der kürzlich von Larpent, Patin, Thilmont und Valdor^[5] beschriebenen modifizierten Direktsulfonierung von 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 PH_3 im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid(DMSO)/KOH^[6] 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^[7].



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 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 PH_2^- , $[\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})]^-$ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3)_2]^-$.

Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemischs der Umsetzung von PH_3 mit KCl-haltigem **1** fällt **2** als Hydrat eines Doppelsalzes der Zusammensetzung $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ 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_2CO_3 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 $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$)^[8] enthält 32 Formeleinheiten, wobei das Anion von **2** kristallographische C_3 -Symmetrie hat (Abb. 1). Die P-C-Bindungen (1.843(4) Å) sind nur wenig länger als die in PPh_3 (Mittelwerte 1.828(3)^[9a] oder 1.831(2) Å^[9b]). Für die P-C-P-Valenzwinkel in **2** (103.5(2)°) und PPh_3 (Mittelwerte 103.0(8)^[9a] oder 102.8(9)°^[9b]) werden nahezu identische Werte gefunden. Die aromatischen Substituenten sind im gleichen Sinn gegeneinander verdreht. Der Winkel ω 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 Koordinationssphären 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^+) in die Sulfonsäure **2a** überführen [Reaktion (c) in Schema 1]. Durch Quaternisierung von **2** mit CH_3I im Zweiphasensystem

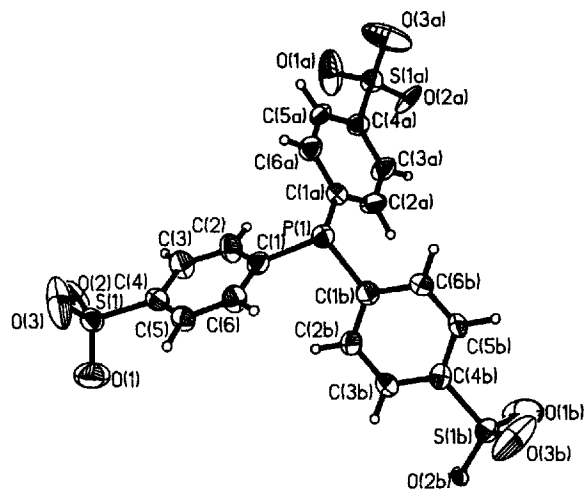
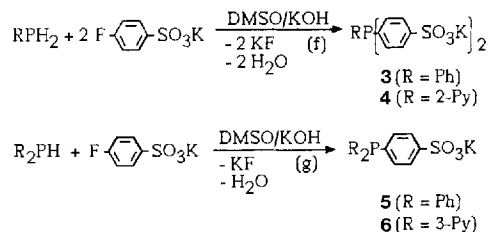


Abb. 1. Struktur des Anions $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3^-)_3$ in $2 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-C(1) 1.843(4), S(1)-O(1) 1.413(4), S(1)-O(2) 1.406(4), S(1)-O(3) 1.440(5); C(1)-P(1)-C(1a, 1b, 1c) 103.5(2), O(1)-S(1)-O(2) 114.1(4), O(1)-S(1)-O(3) 109.5(4), O(2)-S(1)-O(3) 110.5(4).

CH_2Cl_2 /Wasser erhält man das Phosphoniumsalz **2b** [Reaktion (d) in Schema 1]. Die Neutralisation von **2a** mit NaOH liefert das Na-Salz **2c**.

Ähnlich wie PH_3 lassen sich auch primäre und sekundäre Phosphane wie PhPH_2 , 2-Py PH_2 (2-Py = 2-Pyridyl)^[10a], Ph_2PH und 3-Py $_2\text{PH}$ ^[10b] 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]^[11].



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_3M -Gruppierungen im aromatischen Ring [**2** ($\delta = -8.9$), tppts (-5.3)]^[5]. Die Löslichkeit der anionischen Phosphane in Wasser nimmt mit steigendem Sulfonierungsgrad zu [**2** (0.8 kg L^{-1}), **3** (0.4), **5** (0.1)]. Mit ca. 0.8 und 0.9 kg L^{-1} ist die Löslichkeit von **2** bzw. **2c** nur wenig geringer als die des Na-Salzes von tppts (ca. 1.1 kg L^{-1}).

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 PH_3 gesättigte Suspension von 26.4 g (0.4 mol) KOH (85proz.) in 100 mL DMSO eingetragen. Der PH_3 -Druck wurde durch Zudosieren konstant auf 1.1 bar gehalten. Anschließend wurden 50 mL H_2O 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. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.2 MHz, D_2O): $\delta = -8.9$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, D_2O): $\delta = 140.1$ (11.0, C1), 135.1 (19.8, C2), 126.7 (7.3, C3), 144.5 (C4); ^1H -NMR (250 MHz, D_2O): Spinsystem AA'BB'X (A, A' = H_a , H_a' ; B, B' = H_b , H_b' ; X = ^{31}P): $\delta = 7.28$ [$J(\text{PH}_a) = 8.0$, $J(\text{H}_a\text{H}_b) = 8.4$,

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 (Ruh Chemie AG), DE-B 3822036, **1988**; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 100262g.
 [3] L. Bexten, B. Cornils, D. Kupies (Ruh Chemie 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. Herrmann, 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 · 0.5 H₂O: kubisch, $Fd\bar{3}$, $a = 27.948(5) \text{ \AA}$, $V = 21830(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 32$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.702 \text{ Mg m}^{-3}$. 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] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, D₂O): **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: C₆H₄ – SO₃K: C1 (*ipso*), C2 (*o*), C3 (*m*), C4 (*p*); C₆H₅: 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^[2], wobei chirale Komplexe und prochirale Olefine^[3] zu Enantiomergemischen unterschiedlicher Zusammensetzung führen, wurden auch zur Hydrierung von Dehydroaminosäuren eine Reihe entsprechender Katalysatoren^[4] entwickelt. Neben anderen empirisch gefundenen Eigenschaften wurde von einem sehr effizienten Katalysator C₂-Symmetrie^[5] gefordert. Durch die Entwicklung P- und C-chiraler Bisphosphan-Liganden^[6] mit zusätz-

lichen Ethergruppen^[7] 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^[8]. 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)^[9]. Dabei geht die Ähnlichkeit in unserem Fall sehr weit, da sowohl dipamp als auch pyrphos 1,2-Bisphospane sind.

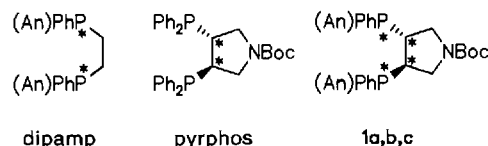


Abb. 1. Die Strukturen von dipamp, pyrphos und deren Überlagerung zu **1a**, **1b**, **1c**. Die Sterne markieren ein stereogenes Zentrum. An = 2-Methoxyphenyl (Anisyl), Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

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

Während **2** und **3a**, **b** C₂-symmetrisch sind, ist **3c** asymmetrisch (Abb. 3)^[11]. Durch Vergleich von **2** mit **3a**, **b** ist es

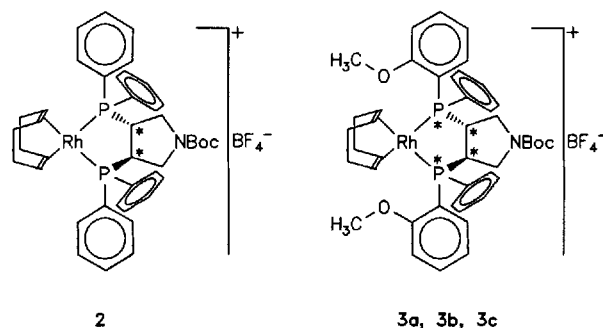


Abb. 2. Die Strukturen der Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c**. Die räumliche Anordnung der Arylgruppen in **3a**, **3b**, **3c** ist in Abbildung 3 gezeigt.

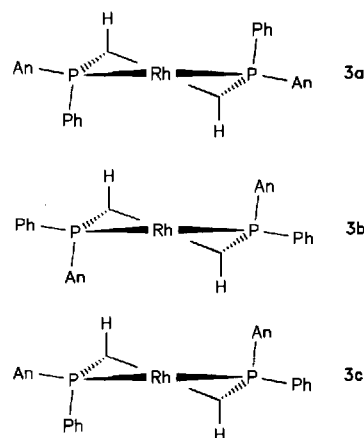


Abb. 3. Die räumliche Anordnung der Arylgruppen in den Katalysatoren **3a**, **3b** und **3c**. Nur die wesentlichen Teile der Moleküle sind gezeigt (Blickrichtung entlang der C₂-Achse von **3a** und **3b**).

[*] 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 Enantiomerenanalytik und Herrn J. M. Briody, Maynooth, für die teilweise Messung der Enantiomerenüberschüsse. – 9. Mitteilung: [1].