

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.

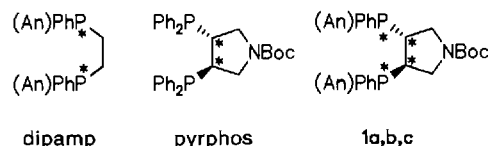


Abb. 1. Die Strukturen von dipamp, pyrphos und deren Überlagerung zu **1a**, **1b**, **1c**. Die Sterne markieren ein stereogenes Zentrum. An = 2-Methoxyphenyl (Anisyl), Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

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

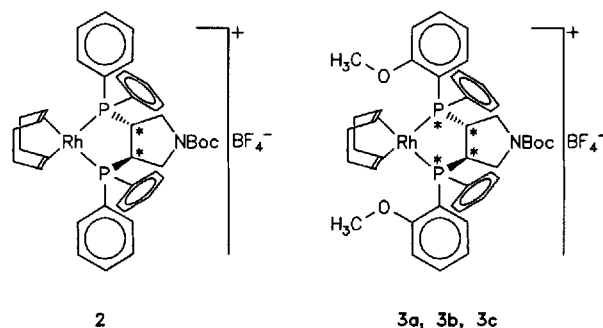


Abb. 2. Die Strukturen der Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c**. Die räumliche Anordnung der Arylgruppen in **3a**, **3b**, **3c** ist in Abbildung 3 gezeigt.

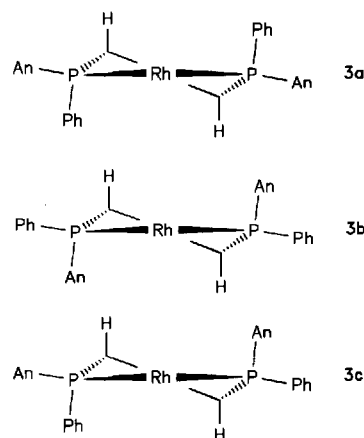


Abb. 3. Die räumliche Anordnung der Arylgruppen in den Katalysatoren **3a**, **3b** und **3c**. Nur die wesentlichen Teile der Moleküle sind gezeigt (Blickrichtung entlang der C₂-Achse von **3a** und **3b**).

[*] 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].

möglich, unter Beibehaltung der C_2 -Symmetrie, der Frage nachzugehen, welchen Einfluß die zusätzlichen Ethergruppen haben. Welche Folgen eine Erniedrigung der Symmetrie mit sich bringt, zeigt der Vergleich der Aktivitäten von **3c** mit denen von **2** und **3a, b**.

Da die Enantioselektion wie die Geschwindigkeit der Katalyse von mehreren äußeren Parametern abhängt, haben wir Druck und Temperatur variiert. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für die Hydrierung von *Z*- α -Acetamidozimtsäure zu (*S*)-*N*-Acetylphenylalanin mit den Katalysatoren **2** und **3a–c** in den Abbildungen 4–7 wiedergegeben.

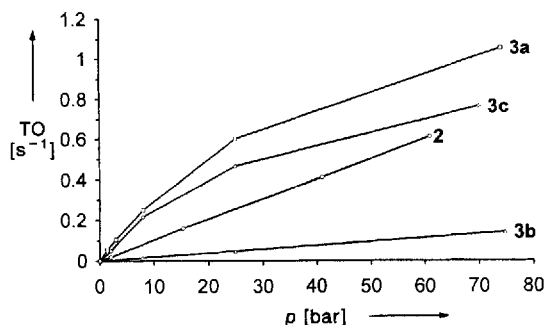


Abb. 4. Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von *Z*- α -Acetamidozimtsäure mit den Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c** in Abhängigkeit vom H_2 -Druck bei 25.0 °C. TO = Turnover.

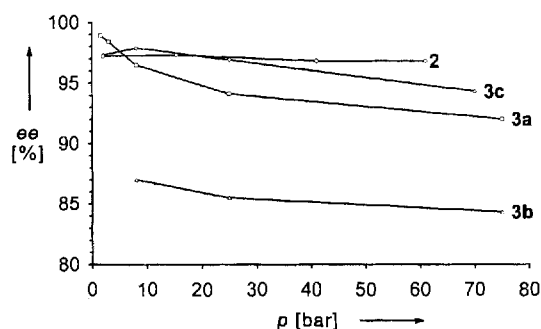


Abb. 5. *ee*-Werte des gebildeten (*S*)-*N*-Acetylphenylalanin mit den Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c** in Abhängigkeit vom H_2 -Druck (Katalyse bei 25.0 °C).

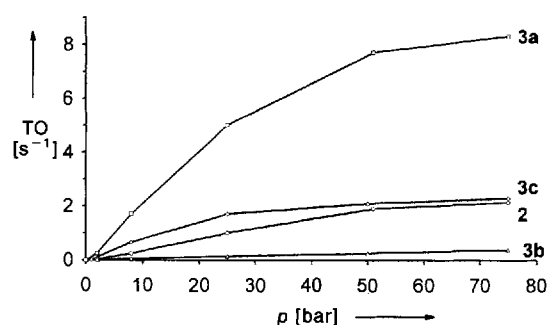


Abb. 6. Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von *Z*- α -Acetamidozimtsäure mit den Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c** in Abhängigkeit vom H_2 -Druck bei 50.0 °C.

Die Einführung der zusätzlichen Methoxygruppen in den Katalysator **2** hat abhängig von der Symmetrie und damit von der relativen Stellung zum Rhodium erwünschte geschwindigkeitserhöhende (**3a** und **3c**), aber auch geschwindigkeitserniedrigende Effekte (**3b**). Analoges gilt für die bei der Hydrierung von *Z*- α -Acetamidozimtsäure erzielbaren Enantiomerenüberschüsse. Mit den Verbindungen **3a**, **3b**, und **3c** ist ein direkter Vergleich von C_2 -Symmetrie mit

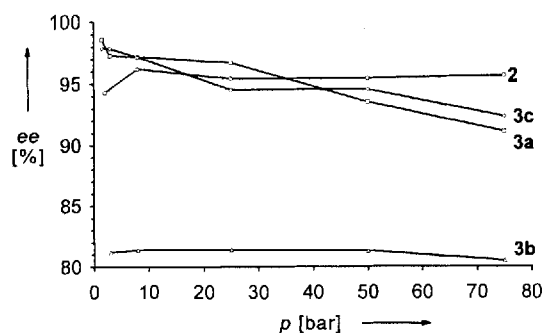


Abb. 7. *ee*-Werte des gebildeten (*S*)-*N*-Acetylphenylalanin mit den Katalysatoren **2**, **3a**, **3b** und **3c** in Abhängigkeit vom H_2 -Druck (Katalyse bei 50.0 °C).

Asymmetrie (C_1 -Symmetrie) möglich, da es sich um Stereoisomere gleicher Bruttoformel handelt. Für diesen Fall sind kaum Beispiele bekannt. Erstaunlich ist, daß man mit dem asymmetrischen Diastereomer **3c** fast gleich gute, zum Teil bessere Ergebnisse als mit **3a** erhält^[12]. C_2 -Symmetrie ist, zumindest in diesem Fall, nicht erforderlich, um hohe Enantiomerenüberschüsse zu erreichen. Während mit der Stammverbindung **2** konstante Enantiomerenüberschüsse über den ganzen Druckbereich erhalten werden, fallen die mit den Katalysatoren **3a**, **3b** und **3c** erreichbaren *ee*-Werte unterschiedlich stark ab. Dadurch ist **2** im Druckbereich über 40 bar der selektivere Katalysator. Im Niederdruckbereich sind **3a** und **3c** der Stammverbindung **2** deutlich überlegen. Der Hybridligand **3a** des Katalysators (matched pair) vereint die Teilstrukturen *R*-pyrphos (gibt (*S*)-*N*-Acetylphenylalanin mit 97% *ee*) und *R*-dipamp (gibt das *S*-Isomer mit 95% *ee*) und gibt das *S*-Isomer mit bis zu 99% *ee*. Der Hybridligand in **3b** (mismatched pair) vereint die Teilstrukturen *R*-pyrphos und *S*-dipamp und gibt das *S*-Isomer mit bis zu 87% *ee*. Der unsymmetrische Hybridligand in **3c** aus *R*-pyrphos und *meso*-dipamp gibt das *S*-Isomer mit bis zu 98% *ee*, ist aber bei hohem Druck erstaunlicherweise dem matched pair **3a** deutlich überlegen. Das Strukturelement pyrphos dominiert in jedem Falle die Selektivität. Zur Optimierung eines Liganden ist das Isoinversionsprinzip^[13] nur bedingt eine Hilfe. Unsere Messungen zeigen, daß bei 25 °C höhere Selektivitäten erreicht werden als bei 50 °C. Die Unterschiede sind jedoch nicht besonders ausgeprägt.

Experimentelles

Die Darstellung der Katalysatoren **2**[6] und **3a–c**[1] wurde bereits beschrieben. Zur Hydrierung werden unter Argon in einen Rührautoklaven 5–10 μ mol Katalysator, 5–10 mmol Substrat und 50 mL Methanol eingebracht. Das Argon wird durch Evakuieren entfernt, danach wird Wasserstoff aufgepreßt. Die Hydrierung wird mit Anschalten des Rührers gestartet. Der H_2 -Verbrauch kann mit einer Auflösung von ± 0.01 mmol zu jedem Zeitpunkt der Reaktion verfolgt werden. Die Hydrierung gliedert sich in drei Stufen: 1) Einrührphase: Mit Starten des Rührers wird der Wasserstoff in die Lösung eingerührt (ungefähr 3 min). 2) Induktionsphase: Bei Hydrierungen im Niederdruckbereich (bis 10 bar) nimmt die Geschwindigkeit der Hydrierung am Anfang langsam zu (vermutlich bis alles Cyclooctadien (cod) des Katalysators hydriert ist). 3) Hydrierphase: Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist bei den von uns gewählten Katalysator/Substrat-Verhältnissen konstant. Aufarbeitung: Das Lösemittel wird abgezogen, das Rohprodukt mit NaOH in Wasser gelöst und je dreimal mit Dichlormethan und Diethylether ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit 2 N HCl bis pH = 3 angesäuert. Das gebildete *N*-Acetylphenylalanin wird mit Essigester extrahiert. Analytik: Eine Lösung von *N*-Acetylphenylalanin in Methanol wird durch Methanol in Salzsäure in den entsprechenden Methylester überführt. Die enantiomeren Ester werden gaschromatographisch basisliniengetreunt (GC: Chrompack CP 9000 mit Flammenionisationsdetektor, Integration: Chrompack-Integrator mit Mosaic-Auswertungsprogramm, Kapillarsäule belegt mit (*S*)-Chirasil-Val, Eichsubstanzen aus dem Racemat und einer Probe (*S*)-*N*-Acetylphenylalanin (99.95% *ee*) hergestellt).

Eingegangen am 27. Januar,
veränderte Fassung am 12. März 1993 [Z 5835]

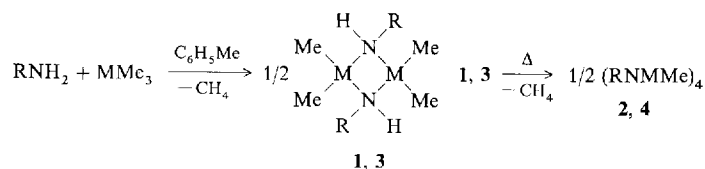
- [1] U. Nagel, T. Krink, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1091–1100.
 [2] J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
 [3] Übersichtsartikel: K. E. König in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, S. 71–101; H. Brunner in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 5 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1989**, S. 109–146; H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 129–247; I. Ojima, N. Clos, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901–6939; R. Noyori, M. Kitamura in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5 (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Berlin, **1989**, S. 115–198; R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187–208.
 [4] H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, S. 1–39; H. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, S. 51–102.
 [5] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581–1590; M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519, zit. Lit. Zur Problematik von C₂-symmetrischen Liganden als chirale Induktoren siehe durch: O. Reiser, *Angew. Chem.* **1992**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 547.
 [6] U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123–1131; U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 1534–1538; U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223–239.
 [7] U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061–1072; [1].
 [8] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, K. H. Whitmire, *Organometallics* **1992**, *11*, 3588–3600. diop = 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan.
 [9] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952; U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326–3343.
 [10] Das Pyrrolidin-Stickstoffatom ist durch die Boc-Gruppe, die leicht abspaltbar ist, geschützt.
 [11] Wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der Amidbindung der Boc-Gruppe existieren von 2c Rotamere, die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch zu beobachten sind.
 [12] Kürzlich erschien in dieser Zeitschrift der Übersichtsartikel „Quantifizierung der Chiralität“: A. B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1012–1031, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 989. Darin versuchen Mislow et al., Chiralitätsmaße für geometrische Figuren anzugeben. Eine Folgerung ihrer Untersuchungen ist, ... daß die maximale Chiralität mit minimaler Symmetrie korreliert ...
 [13] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480–518, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 414. Mit dem Isoinversionsprinzip kann man voraussagen, daß bei dieser Art der Katalyse ein optimal an das Substrat angepaßter Katalysator die besten ee-Werte bei 49 °C und 2.3 bar erzielen sollte.

(C₆F₅NGaMe)₄ und (C₆F₅NInMe)₄: die ersten Gallium-Stickstoff- und Indium-Stickstoff-Verbindungen mit Cubanstrukturen**

Von Thomas Belgardt, Herbert W. Roesky*,
 Mathias Noltemeyer und Hans-Georg Schmidt

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Heterocubangerüsten sind in der Chemie der Hauptgruppenelemente schon seit längerer Zeit bekannt^[1]. Die erste Aluminium-Stickstoff-Verbindung mit Cubanstruktur, (Ph₃AlPh)₄, wurde 1962 dargestellt und zehn Jahre später strukturell charakterisiert^[2]. In der Zwischenzeit sind einige weitere Verbindungen dieses Typs beschrieben worden^[3]. Im Gegensatz dazu gibt es keine Hinweise auf analog gebaute Gallium-Stickstoff- und Indium-Stickstoff-Verbindungen. Edukte für die Synthese der Verbindungen mit zentraler würfelförmiger Al₄N₄-Einheit sind die Aminoalane (RNHAlR₂)_n, die durch intermolekulare Reaktion Cubane bilden. Power et al. haben diese Reaktionen auf die entsprechenden Aminogallane übertragen und dabei beobachtet, daß unter C-H-Aktivierung intramoleku-



Schema 1. 1, 3: M = Ga; 2, 4: M = In. R = C₆F₅.

lar Kohlenwasserstoffe eliminiert werden^[3b]. Entsprechende Reaktionen der Aminoindane sind nicht bekannt. Um eine C-H-Aktivierung zu vermeiden, haben wir nun GaMe₃ und InMe₃ jeweils mit Pentafluoränilin umgesetzt (Schema 1).

Als Zwischenstufen erhält man die Aminometallane 1 und 3, welche in hoher Ausbeute in Form nadelförmiger Kristalle anfallen. Durch Erhitzen der Aminometallane ohne Lösungsmittel und anschließendes Umkristallisieren der Produkte aus *n*-Hexan können die Verbindungen 2 und 4 hergestellt werden, die ersten Gallium-Stickstoff- bzw. Indium-Stickstoff-Verbindungen mit Cubangerüst. 2 gehört zur Klasse der Iminogallane (RNGaR')_n, von der unseres Wissens nur eine Verbindung mit komplexer Käfigstruktur bekannt ist^[4]. Verbindung 4 ist das erste strukturell gesicherte Iminoindan (RNInR')_n.

Die Struktur von 2 im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[5]. Das Grundgerüst besteht aus vierfach koordi-

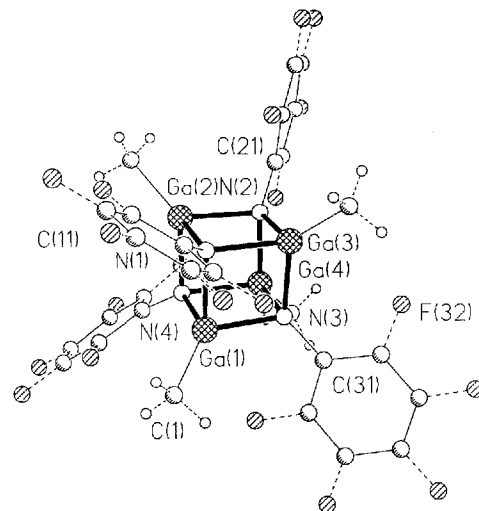


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)–N(4) 199.5(4), Ga(2)–N(4) 201.7(4), Ga(1)–C(1) 192.6(6), Ga(4)–C(4) 193.3(5), N(2)–C(21) 142.1(6), N(4)–C(41) 140.1(7); N(3)–Ga(1)–N(4) 88.8(2), Ga(1)–N(1)–N(3) 91.5(2).

nierten Ga- und N-Atomen, die zusammen einen regulären Cubus bilden (Winkel an Ga und N zwischen 85.9(2) und 94.0(2)°). Allerdings weichen die Winkel von 90°-Winkel eines perfekten Cubus deutlich ab, im Gegensatz zu (PhAlNPh)₄, bei dem annähernd 90°-Winkel zu beobachten sind. Die Bindungslängen Ga–N liegen zwischen 197.2 und 203.9 pm und betragen im Mittel 200.8(4) pm. Damit entsprechen sie den Atomabständen in Aminogallanen, z.B. denen von (Me₂GaNHPh)₂^[3b]. Erwartungsgemäß sind die Abstände etwas länger als bei Iminoalanen mit Cubanstruktur (bei (PhAlNPh)₄ zwischen 186(2) und 193(1) pm); zum Vergleich haben wir außerdem die zu 2 und 4 analoge Aluminiumverbindung (C₆F₅AlMe)₄ (Al–N-Bindungslängen im Bereich von 190.5 bis 196.7 pm) auf ähnliche Weise hergestellt^[6]. Der mittlere Ga···Ga-Abstand in 2 beträgt 290 pm und der N···N-Abstand 276 pm.

Die Struktur von 4 im Kristall ist in Abbildung 2 gezeigt^[7]. Es liegt ein etwas verzerrter Cubus aus alternieren-

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, T. Belgardt, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
 Telefax: Int. + 551/39-3373

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.