

CD_3CN ein schwacher 1:1-Komplex ($K_a = 170 \pm 20 \text{ L mol}^{-1}$, $\Delta G^0 = -3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) gebildet wurde.

Die Synthese dieser ersten, vom chiralen Binaphthyl (*R*)-(+)-**6** abgeleiteten Rezeptoren veranschaulicht die gute Zugänglichkeit der großen, in Schema 1 dargestellten Rezeptorfamilie, und die vorläufigen Bindungsstudien vermitteln einen Eindruck von ihrer Leistungsfähigkeit bei der molekularen Erkennung. Die festgestellte Komplexierung von neutralen Kohlenhydraten in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels deutet darauf hin, daß mit geeigneten Rezeptoren dieser Klasse eine Komplexierung dieser Substrate in wässriger Lösung schon bald erreicht werden könnte.

Experimentelles

Synthese von (*R,R,R*)(-)-**16**, (*R,R,R,R*)(-)-**17** und (*R,R,R,R,R*)(-)-**18** durch Glaser-Hay-Kupplung: CH_2Cl_2 (1.0 L, frisch destilliert über CaH_2) wurde zu einer Mischung aus (*R*)(+)-**6** (150 mg, 0.4 mmol) und frisch hergestelltem [20] Kupfer(I)-chlorid (2.71 g, 27 mmol) gegeben. Die Mischung wurde unter wasserfreier Luft 10 min stark gerührt (heftiges Röhren verringert die Partikelgröße des Kupfer(I)-chlorids, was die Reaktion bei Zugabe von TMEDA beschleunigt). Anschließend wurde TMEDA (4.21 mL, 3.24 g, 28 mmol) hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelgrün. Nach 20 min ergab die dünnschichtchromatographische Analyse (SiO_2 ; Cyclohexan/AcOEt 80/20), daß die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt war. Die Reaktion wurde mit H_2O abgebrochen (1.0 L) und die Reaktionsmischung ausgiebig mit H_2O ($3 \times 1.0 \text{ L}$) gewaschen bis die CH_2Cl_2 -Phase gelb und der größte Teil an Kupfersalzen entfernt war. Die organische Phase wurde eingeeengt und (*R,R,R*)(-)-**16** (31 mg, 20%), (*R,R,R,R*)(-)-**17** (31 mg, 20%) sowie (*R,R,R,R,R*)(-)-**18** (5 mg, 3%) Flash-säulenchromatographisch (SiO_2 ; Cyclohexan, dann Cyclohexan/AcOEt 85/15) und schließlich Cyclohexan/AcOEt (80/20) isoliert.

Eingegangen am 8. März 1995 [Z 7772]

Stichworte: Biaryle · Cyclophane · Kohlenhydrate · Molekulare Erkennung · Wasserstoffbrücken

- [1] N. Sharon, H. Lis, *Sci. Am.* **1993**, *268*(1), 74–81.
- [2] C. H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 453–474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 412–423.
- [3] F. A. Quiocco, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1293–1306.
- [4] R. U. Lemieux, M.-H. Du, U. Spohr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9803–9804.
- [5] a) G. Das, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11139–11140; b) P. B. Savage, S. H. Gellman, *ibid.* **1993**, *115*, 10448–10449; c) L. K. Mohler, A. W. Czarnecki, *ibid.* **1993**, *115*, 2998–2999; d) J. M. Cotterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *ibid.* **1993**, *115*, 10066–10076; e) Y. Kikuchi, Y. Tanaka, S. Sutarto, K. Kobayashi, H. Toi, Y. Aoyama, *ibid.* **1992**, *114*, 10302–10306; f) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kato, Y. Aoyama, *ibid.* **1992**, *114*, 10307–10313; g) R. Liu, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2573–2576; h) M.-F. Paugam, G. T. Morin, B. D. Smith, *ibid.* **1993**, *34*, 7841–7844; i) H. Murakami, T. Nagasaki, I. Hamachi, S. Shinkai, *ibid.* **1993**, *34*, 6273–6276; j) R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1497–1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1407–1408; k) K. M. Bhattacharai, R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 752–754; l) R. P. Bonar-Law, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 259–271; m) A. V. Eliseev, H. J. Schneider, *ibid.* **1994**, *116*, 6081–6088; n) J. Cuntze, L. Owens, V. Alcázar, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *78*, 367–390.
- [6] J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245–255.
- [7] R. U. Lemieux, *ACS Symp. Ser.* **1991**, *519*, 5–18.
- [8] C. F. Koelsch, *Org. Synth. Collect. Vol.* **1955**, *3*, 132–133.
- [9] Kristallstrukturanalyse von (\pm)-**11** ($C_{34}H_{24}Br_2O_4$, $M_r = 656.4$): Orthorhomatisch, Raumgruppe $Pccn$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.531 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $a = 10.928(6)$, $b = 15.873(11)$, $c = 16.415(11) \text{ \AA}$, $V = 2847(3) \text{ \AA}^3$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $2\theta \leq 40^\circ$, 1322 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode (SHELXTL PLUS) gelöst und durch die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode mit experimenteller Gewichtung (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop, mit auf stereochemischen Kriterien beruhenden Atompositionen) verfeinert. $R(F) = 0.0398$, $wR(F) = 0.0490$ für 181 Variablen und 915 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] J.-M. Brunel, G. Buono, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7313–7314. Die hier vorgeschlagene Zugabe von PCl_3 zu (*L*)-Menthol in THF führte zu einem Produktgemisch, das durch Substitution von ein, zwei oder drei Cl-Atomen durch Menthol entstand. Wurde Menthol hingegen zu PCl_3 gegeben, so wurde vorwiegend

das monosubstituierte Menthylphosphorodichlorid gebildet. In der zitierten Vorschrift wurde das Phosphit durch Umsetzung zum Phosphat und anschließende Reduktion mit LiAlH_4 gespalten.

- [11] Der Diastereomerüberschuß (*de*) wurde aus dem ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von umkristallisiertem (*–*)-**12** berechnet. M. Mikolajczyk, J. Omelanckzuk, M. Leitloff, J. Drabowicz, A. Ejchart, J. Jurczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7003–7008.
- [12] J. Reeder, P. P. Castro, C. B. Knobler, E. Martinborough, L. Owens, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3151–3160.
- [13] J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138–2152.
- [14] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [15] Die Schutzgruppen wurden nach der Makrocyclisierung entfernt, da bei der Glaser-Hay-Kupplung mit (*R*)(*–*)-**19** das Problem der Furan-Bildung auftrat. Unter neutralen und leicht basischen Bedingungen scheinen 2-Alkinylphenole stabil zu sein, während sie unter stark sauren oder basischen Bedingungen Furane bilden; a) C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4071–4078; b) S. Torii, L. H. Xu, H. Okumoto, *Synlett.* **1992**, 515–516.
- [16] CDCl_3 wurde vor Gebrauch in Titrationen mindestens 24 h über wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet. Verbleibendes Wasser wurde entfernt, indem kleine Mengen an pulverförmigem Molekularsieb (4 Å) in das NMR-Röhrchen gegeben wurden, bis das Wassersignal bei $\delta = 1.54$ im ^1H -NMR-Spektrum gerade verschwand; siehe Lit.[5].
- [17] Associate V1.6. Blake Peterson, Dissertation, University of California, Los Angeles, CA, **1994**.
- [18] C.-Y. Huang, L. A. Cabell, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2778–2792.
- [19] Y. Kikuchi, H. Toi, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1856–1858.
- [20] R. N. Keller, H. D. Wycoff in *Inorganic Syntheses*, Vol. 2 (Hrsg.: W. C. Ferrelius), McGraw Hill, New York, **1946**, S. 1–4.

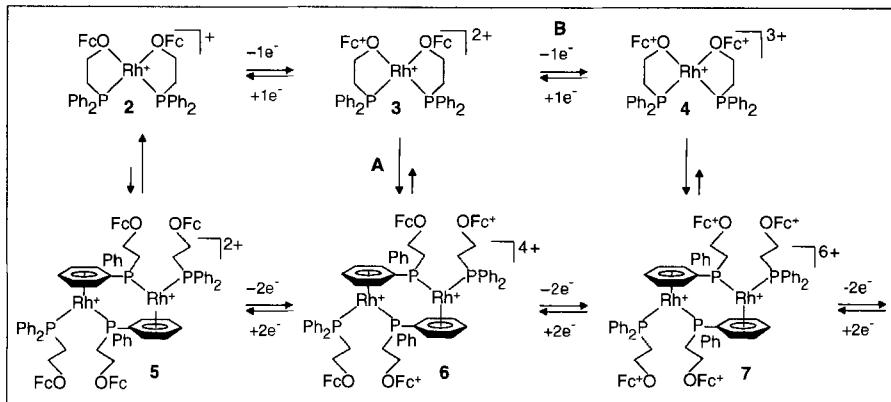
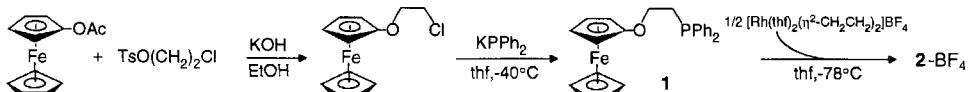
Ein redoxschaltbarer semilabiliger Ligand: Beeinflussung der Koordinationssphäre eines Rh^{I} -Komplexes**

Elizabeth T. Singewald, Chad A. Mirkin* und Charlotte L. Stern

Mit neuartigen Liganden kann elektrochemisch die elektronische und sterische Umgebung von Metallzentren beeinflußt werden. Die Synthese des redoxschaltbaren semilabilen Liganden (RHL) $\text{FcOCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ **1** [$\text{Fc} = (\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)$] und dessen Komplexierung mit Rh^{I} zum quadratisch-planaren *cis*-Phosphan-*cis*-Ether- Rh^{I} -Komplex **2** ist in Schema 1 dargestellt. Der zweizähnige Ligand **1**, der auf die Komplexierung später Übergangsmetalle zugeschnitten wurde, weist zwei charakteristische Eigenschaften auf: Zunächst ist der Ligand **1** im Komplex **2** semilabil, denn die Phosphaneinheit bindet stark an das Rh^{I} -Zentrum und ist nicht substituierbar, die Etherseinheit dagegen ist schwach an das Rh^{I} -Zentrum gebunden und daher leicht substituierbar. Semilabile Liganden wurden bereits eingehend untersucht^[1]. Zusätzlich ist in **1** eine Ferrocenylgruppe kovalent an die Ethergruppe gebunden. Daher hängt die Affinität des Sauerstoffatoms zum Rhodiumzentrum vom Oxidationszustand der Ferrocenylgruppe ab. Mit einem solchen

[*] Prof. C. A. Mirkin, E. T. Singewald, C. L. Stern
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 708/491-7713

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF, CHE-9121859), der Dow Chemical Company und von Johnson-Matthey (Spende von RhCl_3) gefördert. Außerdem wurde die Arbeit durch Stipendien (C. A. M.) der Dreyfus Foundation (1991–1996), des Beckman Young Investigator-Programms (1992–1994), des Naval Young Investigator-Programms (1994–1997), des National Science Foundation Young Investigator-Programms (1993–1998) und der A. P. Sloan-Stiftung (1995–1997) gefördert.



Schema 1. Synthese von Ligand 1 und Komplex 2 (oben) und Vorschlag für die elektrochemischen Reaktionsfolgen für 2 (im Kasten). Formalladungen sind innerhalb, Gesamtladungen außerhalb der Klammern angegeben.

Liganden ist es möglich, Koordinationsstellen am Übergangsmetall, an das **1** gebunden ist, durch Anlegen eines zur Oxidation der Ferrocenylgruppe geeigneten Potentials selektiv zu labilisieren. So sollten sich im Prinzip durch elektrochemische Beeinflussung die Koordinationsumgebung des Übergangsmetalls, die Reaktivität und die katalytischen Eigenschaften des Komplexes gezielt verändern lassen. Das Design neuer Elektrokatalysatoren auf der Basis des RHL-Konzepts ist eine Ergänzung zu Arbeiten, die zum einen die Gestaltung redoxschaltbarer Liganden für Sensoren und ionenselektive Membranen^[2] und zum anderen die Verwendung *substitutionsärmerer* redoxaktiver Liganden zur Abstimmung der Reaktivität von Übergangsmetallen^[3] zum Ziel haben. Unser Ansatz unterscheidet sich grundsätzlich von letzterem, denn er konzentriert sich darauf, die Charakteristik der bindenden Liganden zu beeinflussen und nicht den elektronischen Charakter des Übergangsmetallzentrums, an das der redoxaktive Ligand gebunden ist^[4].

Zur Synthese von **2-BF₄** werden zunächst Essigsäureferrocester^[5] (5.8 mmol), KOH (5.8 mmol) und TsOCH₂CH₂Cl (Ts = *p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻, 23 mmol) in 30 mL Ethanol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]$ in 65% Ausbeute (Schema 1). Dieses (6.9 mmol) wird mit einem Äquivalent KPPPh₂ in 60 mL thf bei -40°C in 92% Ausbeute zum Liganden **1** umgesetzt. Die Reaktion des Liganden **1** (0.52 mmol) mit der Rh-Verbindung $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{thf})_2]\text{BF}_4$ ^[6] (0.26 mmol) in 100 mL thf bei -78°C und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan führen in 55% Ausbeute zum orangefarbenen kristallinen Salz **2-BF₄**.

Die spektroskopischen Daten von **2-BF₄** in CD₂Cl₂ (siehe Experimentelles) (\approx 10 mM) stützen den Strukturvorschlag. Das ³¹P-NMR-Signal und die Rh-P-Kopplung weisen klar auf einen quadratisch planaren *cis*-Phosphan-*cis*-Ether-Rh^I-Komplex **2** hin^[1, 7a] und ähneln den ³¹P-NMR-Daten des kristallographisch charakterisierten isoelektronischen Komplexes in $[\text{Rh}(\eta^4\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 61.2$, d, $J_{\text{Rh}-\text{P}} = 210.6$ Hz)^[7b]. Langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **2-BF₄** in CH₂Cl₂ (\approx 0.9 mM) lieferte Einkristalle, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichte.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, daß **2** im Festkörper überraschenderweise als $\mu_2\text{-}\eta^6\text{-Aren}$ -Dimer **5** vorliegt (Abb. 1). Aus zwei Einheiten mit $\eta^6\text{-Aren}$ -Klavierschlüsselstruktur aufgebaute Bis(phosphan)-Komplexe, die **5** ähneln, sind bekannt, haben aber alle Bis(phosphan)-Chelatliganden^[9]. Beim Lösen von etwa 2 mg kristallinem **5** in CD₂Cl₂ (0.5 mL)

monomerisiert die Verbindung wieder zu **2**, wie das ³¹P-NMR-Spektrum beweist. Offensichtlich stehen **2** und **5** miteinander im Gleichgewicht (Abb. 1), und bei hohen Konzentrationen (z.B. im Einkristall) ist das Dimer **5** gegenüber dem Monomer **2** bevorzugt.

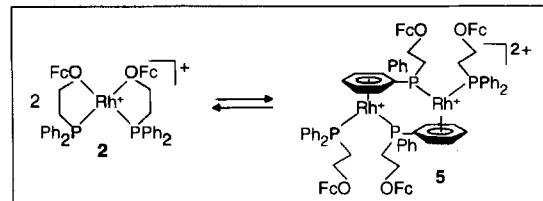
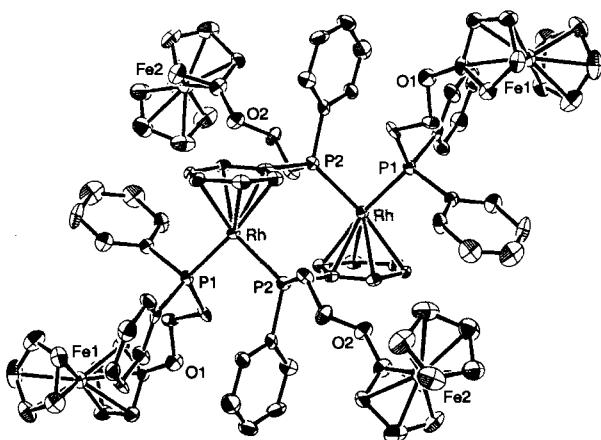


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die BF₄⁻-Ionen und die CH₂Cl₂-Moleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-Rh 4.238(2), Rh-P1 2.260(3), Rh-P2 2.239(3), Rh-C(Zentrum) 1.423 Å; P1-Rh-P2 95.08(9)°.

Das elektrochemische Verhalten des Komplexes **2** in verdünnter Lösung (1 mM, nur **2** spektroskopisch nachweisbar) hängt von der Vorschubgeschwindigkeit im Cyclovoltammetrie-Experiment ab (Abb. 2). Bei 20 mV s⁻¹ zeigt das Cyclovoltammogramm zwei elektrochemisch reversible Wellen bei 260 mV und 980 mV gegen Ag-Draht (Abb. 2A). Zunächst erscheint es sinnvoll, die Welle bei 260 mV, ein Zwei-Elektronen-Übergang (siehe unten), der Oxidation der beiden Fc-Gruppen in **2** zuzuord-

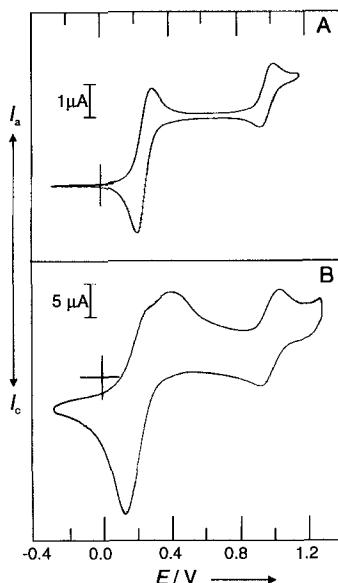


Abb. 2. Cyclic voltammograms of **2**-BF₄ ($\approx 1 \text{ mM}$) with 0.1 mM *n*Bu₄NPF₆ as supporting electrolyte in CH₂Cl₂ under use of an Au working electrode (0.03 cm^2) against an Ag reference electrode: A) scan rate 20 mVs^{-1} , B) 1 Vs^{-1} .

nen und die Welle bei 980 mV der Oxidation/Reduktion der Rhodiumzentren von **2**²⁺ (\equiv **4**; Schema 1). Ein reversibles Rh^I/Rh^{II}-Redoxpaar für **4** wäre aber höchst ungewöhnlich, da es nur wenige monomere Rh^{II}-Komplexe gibt. Zwar ist in einigen dieser Verbindungen Rhodium quadratisch-planar umgeben, aber es gibt keinen quadratisch-planaren *cis*-Phosphan, *cis*-Ether-Rh-Komplex^[10].

Die Modellverbindung **8** (Gegenion: BF₄⁻), die mit **2** isoelektronisch ist, zeigt eine *irreversible* Rh-zentrierte Oxidation ($E_p = 890 \text{ mV}$ gegen Ag-Draht)^[11]. Daraus schließen wir, daß die Verbindung, die bei 980 mV oxidiert wird, kein quadratisch-planarer *cis*-Phosphan-*cis*-Ether-Rh^I-Komplex sein kann.

Wird bei **2** die Vorschubgeschwindigkeit auf 1 V/s^{-1} erhöht, verbreitert sich die Oxidationswelle, die bei 20 mVs^{-1} der Oxidation der beiden Fc-Gruppen zugeordnet wird und spaltet dann in zwei getrennte Wellen auf (Abb. 2 B). Beim Umkehrvorschub wird nur eine kathodische Welle für das Fc/Fc⁺-Paar beobachtet. Auch bei 1 Vs^{-1} ist die Welle reversibel, die der Rh-Oxidation zugeordnet wird (Abb. 2 B).

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen für Verbindung **2** lassen sich mit einer elektrochemisch induzierten hapto-tropen Umlagerung und Dimerisierung erklären, die schließlich zum Komplex **7** führt (Schema 1). Entsprechend dem vorgeschlagenen Schema wird **2** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mVs^{-1} am Ferrocenyl-Zentrum zu **3** oxidiert. Dies schwächt die Fc⁺O-Rh-Bindung, und die Fc⁺O-Gruppe von **3** sowie die FcO-Gruppe werden in einer Dimerisierung auf der Zeitskala des Experiments rasch durch einen Arenliganden ersetzt, wobei **6** entsteht (Weg A in Schema 1). Sobald sie ersetzt sind, werden auch die verbliebenen FcO-Gruppen in **6** sofort oxidiert, und es entsteht Verbindung **7**. Ist die Dimerisierung auf der Zeitskala des elektrochemischen Experiments schnell, dann ist für die Oxidation der beiden Fc-Zentren pro Rh-Zentrum in **2** nur eine Welle zu erwarten (Abb. 2 A). Die spontane Oxidation der unkomplexierten FcO-Gruppen in **6** ist zu erwarten, da sie elektronenreicher als die an Rh⁺ komplexierten FcO-Gruppen in **3** sind und daher leichter oxidierbar sein sollten. Die Welle bei 980 mV wird einem Rh^I/Rh^{II}-Redoxpaar für **7** zugeordnet (Abb. 2 A). Dabei ist beachtenswert, daß die Rh-Zentren

von Komplex **7** nicht quadratisch-planar umgeben sind, sondern beide Komplexeinheiten nun Klavierstuhl-Struktur haben. In einer Reihe isoelektronischer monomerer *cis*-Phosphan- η^6 -Aren-Komplexe mit Klavierstuhl-Struktur treten reversible Rh^I/Rh^{II}-Redoxpaare auf^[12]. Ein Vergleich der Ladung, die zur Oxidation von **7** notwendig ist (Schema 1 und Abb. 2) mit der Ladung des Übergangs von **7** nach **5** (1:2) zeigt, daß die Oxidation von **7** ein Zwei-Elektronen-Prozeß ist. Wir untersuchen derzeit, welches Produkt bei der Oxidation von **7** entsteht.

Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 Vs^{-1} verläuft die elektrochemische Reaktion von **2** nach einem anderen Mechanismus (Weg B in Schema 1), führt aber schließlich ebenfalls zur Bildung des Dimers **7**. Der erste Schritt ist eine Fc-zentrierte Oxidation von **2** zu **3**, aber ehe **3** dimerisiert, erfolgt eine zweite Fc-zentrierte Oxidation, die zu **4** führt. Da auf der Zeitskala des elektrochemischen Experiments die FcO⁺-Gruppe in **3** an das Rh-Zentrum gebunden bleibt, wird die zweite FcO-Gruppe bei einem positiveren Potential oxidiert als die entsprechende(n) Gruppe(n) in **2** (oder **6** bei Weg A, Abb. 2 B und Schema 1, Weg B). Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ist die zweite FcO-Gruppe in **2** schwieriger zu oxidieren als die erste, da sie durch ihre Wechselwirkungen mit dem Rh-Zentrum elektrisch miteinander kommunizieren. **4** dimerisiert dann zu **7**, wobei die Arenliganden die labilen Fc⁺O-Liganden ersetzen. Wie auch bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mVs^{-1} ist die Oxidation von **7** bei 1 Vs^{-1} reversibel. Sowohl bei 20 mVs^{-1} als auch bei 1 Vs^{-1} werden beim Umkehrvorschub alle Fc⁺O-Gruppen von **7** bei einem einzigen Potential reduziert und es entsteht **5**, denn diese Gruppen sind alle von den Rh-Zentren dissoziiert und kommunizieren daher nicht elektronisch. **5** dissoziiert und bildet wieder **2**, wodurch die ganze elektrochemische Sequenz reversibel wird. Die Dissoziation entspricht dem Vorgang beim Lösen der Kristalle von **5** in CD₂Cl₂, wobei **2** gebildet wird, wie das ³¹P-NMR-Spektrum beweist (siehe oben).

Diese Experimente zeigen, daß redoxschaltbare semilabile Liganden zur Beeinflussung der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen eingesetzt werden können. Im Falle der Verbindungen **2**–**7** können sie zur Beeinflussung der Lage des Monomer/Dimer-Gleichgewichts dienen.

Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Gemini-300-MHz-Spektrometer bei 20 °C aufgenommen. Für die ³¹P-NMR-Spektren wurde 85proz. H₃PO₄ als externer Standard verwendet.

(2-Chorethyl)ferrocenylether: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 3.20$ (t, $J(H,H) = 5.6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂Cl), 3.50 (t, $J(H,H) = 5.6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂O), 3.62 (t, $J(H,H) = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, Fc-Protonen), 3.89 (t, $J(H,H) = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, Fc-Protonen), 4.08 (s, 5H, Fc-Protonen); MS(EI): (60 eV, 190 °C): m/z 264 [M⁺]; C,H-Analyse: Ber. für C₁₂H₁₃ClFeO: C 54.49, H 4.95; gef. C 54.67, H 4.98.

1: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.43$ (t, $J(H,H) = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, CH₂P), 3.63 (t, $J(H,H) = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, Fc-Protonen), 3.86 (dt, $J(H,H) = J(H,P) = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂O), 3.92 (t, $J(H,H) = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, Fc-Protonen), 4.02 (s, 5H, Fc-Protonen), 7.00–7.45 (m, 10H, PH); ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = -21.3$ (s); FAB-MS: m/z : 414 [M⁺]; C,H-Analyse: Ber. für C₂₄H₂₃FeOP: C 69.58, H 5.59; gef. C 69.78, H 5.67.

2-BF₄: ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2.78$ (m, 4H, CH₂P), 3.82 (m, 4H, Fc-Protonen), 3.98 (s, 10H, Fc-Protonen), 4.20 (m, 8H, CH₂O und Fc-Protonen), 7.27–7.42 (m, 20H, Ph); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 61.0$ (d, $J(Rh,P) = 211.3 \text{ Hz}$); FAB-HRMS: m/z : Ber. 931.0727 [M⁺], gef. 931.0703 [M⁺].

Eingegangen am 15. Februar,
veränderte Fassung am 13. April 1995 [Z 7715]

Stichworte: Elektrochemie · Rhodiumverbindungen · Komplexe mit Phosphorliganden

- [1] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.
 - [2] a) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409; b) J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583.
 - [3] a) I. M. Lorković, M. S. Wrighton, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6220; b) J. C. Kotz, C. L. Nirvert, J. M. Lieber, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 87; c) P. Braunstein, L. Douce, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Bayeul, Y. Dusausoy, P. Zanello, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 925.
 - [4] Nach Abschluß dieser Arbeit wurde kürzlich über ein Ligandensystem berichtet, das in diese Kategorie passen könnte: S. B. Sembiring, S. B. Colbran, D. C. Craig, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 761.
 - [5] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1959**, *129*, 1113.
 - [6] Bezuglich des postulierten In-situ-Produktes der Reaktion von 2 Äquivalenten AgBF_4 mit $[(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ in *thf* und der Synthesevorschrift für $[(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ siehe R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 722.
 - [7] a) A. M. Allgeier, E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Organometallics* **1994**, *13*, 2928; b) M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 249.
 - [8] Kristalldaten für $5\text{-}(\text{BF}_4)_2$: $C_{96}\text{H}_{22}\text{Fe}_4\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}_2 \cdot 4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, $M_r = 2206.34$, $0.29 \times 0.14 \times 0.05$ mm, triklin, Raumgruppe = $P\bar{1}$, $a = 10.934(2)$, $b = 14.322(3)$, $c = 16.956(4)$ Å, $\alpha = 73.29(2)$, $\beta = 83.43(2)$, $\gamma = 81.66(2)$ °, $V = 2509(2)$ Å 3 , $\rho_{\text{ver.}} = 1.460$ g cm $^{-3}$, $Z = 1$, $\theta_{\text{max}} = 22.60$ °, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 11.11$ cm $^{-1}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 1120$. Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, -120 ± 1 °C, ω - θ -Technik ($2\theta \leq 45.9$ °); Korrekturen: Lorentz- und Polarisationskorrektur, analytische Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren: 0.84–0.95); Strukturlösung: direkte Methode (SHELXS-86); von den 6959 Reflexen wurden 4065 mit $I > 3 \sigma(I)$ in die Verfeinerung (TEXAN 5.0) einbezogen, 589 Parameter, $R = 0.051$, $R_w = 0.052$; vier Dichlormethan-Moleküle wurden in der Elementarzelle gefunden, von denen zwei nach der Verfeinerung fehlgeordnet waren. Die höchste Restelektronendichte wurde in der abschließenden Elektronendichtedifferenzkarte in der Nachbarschaft der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle gefunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 - [9] a) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055; b) D. P. Riley, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 85; c) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1987**, *7*, 936; d) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245.
 - [10] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 1, zit. Lit.
 - [11] T. B. Higgins, E. T. Singewald, C. A. Mirkin, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [12] E. T. Singewald, C. A. Mirkin, A. D. Levy, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2473.

Synthese eines oberflächenaktiven chiralen Diphosphans und seine Verwendung zur Hydrierung von prochiralen Olefinen**

Hao Ding, Brian E. Hanson* und Jósef Bakos

An der Synthese von neuartigen wasserlöslichen Phosphanen bestand in der letzten Zeit großes Interesse^[1]. Ein wesentlicher Teil der Bemühungen zielte darauf ab, lösliche chirale Diphosphane für die asymmetrische Hydrierung in Zweiphasensystemen herzustellen^[2-5]. Bei Synthesen von wasserlöslichen Di-

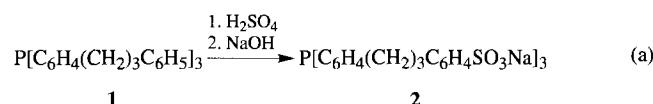
[*] Prof. B. E. Hanson, H. Ding
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, VA 24061-0212 (USA)
Telefax: Int. + 703/231-3255
E-mail: bhanson@chemserver.chem.vt.edu

Prof. J. Bakos
Organisch-chemisches Institut der Universität
Egyetem u. 10, POB. 158
H-8201 Veszprém (Ungarn)

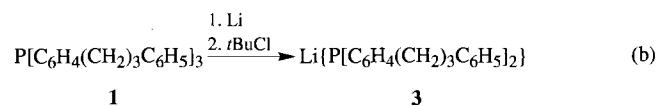
[**] Wir danken der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit, Dr. Imre Tóth für die Diskussionen über die Synthese von chiralen Diphosphhanliganden und den NATO Advanced Research Workshops für die Initiierung der Zusammenarbeit.

phosphanen, bei denen eine direkt an Phosphor gebundene Phenylgruppe sulfoniert wird, sind die Ausbeuten relativ gering, was zum Teil auf eine Oxidation des Phosphans zurückzuführen ist^[6]. Erst vor kurzem wurde von Herrmann et al. beschrieben, daß die Oxidation des Phosphans bei der Sulfonierung nahezu vollständig unterdrückt werden kann, wenn die Reaktion unter Zusatz von Orthoborsäure durchgeführt wird^[7]. Bei diesen Sulfonierungsbedingungen werden allerdings immer noch Oleum und lange Reaktionszeiten benötigt. Wir beschreiben nun die Synthese eines chiralen wasserlöslichen Diphosphans mit vier Sulfonatgruppen in hoher Ausbeute. Nach dynamischen Lichtstreuexperimenten aggregiert dieses Phosphan unter bestimmten Bedingungen in Wasser. Darüber hinaus verlaufen katalytische Reaktionen in einem Zweiphasensystem in seiner Gegenwart schneller als mit ähnlichen Liganden, die $P[C_6H_4-m-SO_3Na]_2$ -Gruppen enthalten.

Vor kurzem berichteten wir, daß die Sulfonierung von $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4-p-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5]_3$ **1** in hoher Ausbeute unter bemerkenswert milden Bedingungen möglich ist^[8]; für diese Reaktion wird konzentrierte Schwefelsäure (kein Oleum) verwendet, und die Umsetzung bei Raumtemperatur ist nach weniger als 3 Stunden vollständig [Gl. (a)]. Das Produkt, **2**, bildet in wäßriger NaCl-Lösung Aggregate mit einem hydrodynamischen Radius von 20 \AA ^[8].



Triarylphosphane werden unter einer Reihe von Reaktionsbedingungen sehr leicht von Alkalimetallen gespalten^[9]. Für gemischte Triarylphosphane $\text{PAr}_{3-x}\text{Ar}'_x$ wurde beschrieben, daß die am stärksten elektronenziehende Arylgruppe abgespalten wird^[10], aber die NMR-spektroskopische Analyse der Spaltprodukte hat gezeigt, daß im Fall von $\text{Ar} = \text{Ph}$ und $\text{Ar}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ die Spaltung nicht ausschließlich am Phenylring stattfindet^[11]. Aus diesem Grund wurde das Phosphan **1** und nicht ein gemischtes Triarylphosphan als Ausgangsverbindung für die Synthese chiraler chelatbildender Phosphane mit $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p(\text{CH}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_5]_2$ -Einheiten verwendet. Die Spaltung von **1** wird durch einen Überschuß an Lithiummetall in THF erreicht [Gl. (b)]. Das entstandene Lithiumphosphid **3** kann



nach Zugabe von Hexanen als rotes Öl isoliert werden. Dieses Öl wird direkt mit chiralen Ditosylaten umgesetzt. Durch seine Hydrolyse mit D_2O wird das korrespondierende deuterierte sekundäre Phosphoran erhalten (^{31}P -NMR: $\delta = -43.06$ ($^1J_{D,P} = 32.7$ Hz).

Bei der Umsetzung von **3** mit (*R,R*)-2,4-Pentandiyllditosylat entsteht in hoher Ausbeute das Bis(diphenylphosphino)pentan(BDPP)-Analogon **4** als ölige hellgelbe Flüssigkeit. Seine

