

- [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. Nivert, J. M. Lieber, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 87; c) P. Braunstein, L. Douce, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Bayeul, Y. Dusaouy, 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] Bezüglich des postulierten In-situ-Produktes der Reaktion von 2 Äquivalenten AgBF_4 mit $[(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ 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 $5\text{-(BF}_4)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Fe}_4\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}_2 \cdot 4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, $M_r = 2206.34$, $0.29 \times 0.14 \times 0.05$ mm, triklin, Raumgruppe = $P\bar{1}$, $a = 10.934(2)$, $b = 14.322(3)$, $c = 16.956(4)$ Å, $\alpha = 73.29(2)^\circ$, $\beta = 83.43(2)^\circ$, $\gamma = 81.66(2)^\circ$, $V = 2509(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.460$ g cm⁻³, $Z = 1$, $\theta_{\text{max}} = 22.60^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.11$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 1120$. Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, $-120 \pm 1^\circ\text{C}$, ω - θ -Technik ($2\theta \leq 45.9^\circ$); 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.

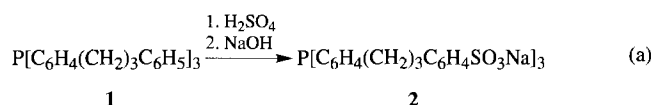
Synthese eines oberflächenaktiven chiralen Diphosphans und seine Verwendung zur Hydrierung von prochiralen Olefinen**

Hao Ding, Brian E. Hanson* und József Bakos

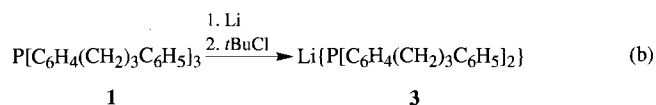
An der Synthese von neuartigen wasserlöslichen Phosphanen bestand in der letzten Zeit großes Interesse^[1]. Ein wesentlicher Teil der Bemühungen zielte darauf ab, lösliche chirale Diphosphane für die asymmetrische Hydrierung in Zweiphasensystemen herzustellen^[2–5]. Bei Synthesen von wasserlöslichen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

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 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na}]_2$ -Gruppen enthalten.

Vor kurzem berichteten wir, daß die Sulfonierung von $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-(CH}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_5]_3$ **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 Å^[8].

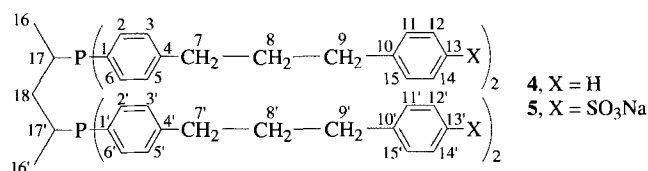


Triarylphosphane werden unter einer Reihe von Reaktionsbedingungen sehr leicht von Alkalimetallen gespalten^[9]. Für gemischte Triarylphosphane $\text{PAR}_3\text{-}_x\text{Ar}'_x$ wurde beschrieben, daß die am stärksten elektronenziehende Arylgruppe abgespalten wird^[10], aber die NMR-spektroskopische 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 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-(CH}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_5]_2$ -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 D₂O wird das korrespondierende deuterierte sekundäre Phosphan erhalten (³¹P-NMR: $\delta = -43.06$ (¹J_{D,P} = 32.7 Hz).

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



[*] 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 Diphosphanliganden und den NATO Advanced Research Workshops für die Initiierung der Zusammenarbeit.

Sulfonierung erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie Reaktion (a). Das tetrasulfonierte Produkt **5** (schematisch dargestellt in Abb. 1) ist nach sechs Stunden in hoher Ausbeute entstanden. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum sind in Einklang mit einer Sulfonierung in der *para*-Positionen: Im ^1H -NMR-Spektrum ist nur das für eine *para*-Substitution zu erwartende AA'BB'-Muster der Signale der aromatischen Protonen zu sehen, und das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält vier Signale für den in ω -Position zum Phosphor stehenden Benzolring und keine sechs, wie sie bei einer *ortho*- oder *meta*-Substitution notwendig wären.

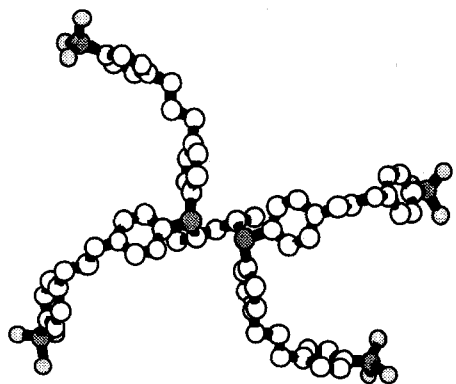
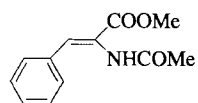


Abb. 1. Schematische Darstellung des Liganden **5**. Der Ligand ist maßstabsgetreu und in der Konformation gezeigt, in der er ein Metall chelatisieren kann.

Dynamische Lichtstreuexperimente ergaben, daß sich in einer wäßrigen Lösung, die 0.01 M an **5** und 0.25 M an NaCl ist, Aggregate aus **5** mit einem Radius von 25 Å bilden.

Um zu überprüfen, ob der oberflächenaktive Charakter von **5** dessen katalytische Aktivität in einem Zweiphasensystem beeinflusst, wurde die Hydrierung eines prochiralen Olefins, (*Z*)-2-(*N*-Acetamido)zimtsäuremethylester (AACA-Me), in einem Zweiphasensystem, bestehend aus Dichlormethan oder Ethylacetat und Wasser, durchgeführt. Die Ergebnisse einiger dieser Experimente sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden auch Resultate mit BDPP^[12] und tetrasulfoniertem BDPP (BDPPTS)^[12] aufgenommen.



AACA-Me

Es ist bekannt, daß BDPP nicht der beste Ligand für die asymmetrische Hydrierung von AACA-Me ist: Der maximale mit ihm erreichte *ee*-Wert betrug 72%, während mit Diphosphanderivaten von Methyl- α -D-Glucopyranosiden (glup) und verwandten Verbindungen als Liganden in Gegenwart nicht-chiraler Detergentien *ee*-Werte von >95% erhalten wurden^[13]. AACA-Me wurde dennoch als Substrat gewählt, um zu prüfen, ob ein zweiphasiges Reaktionsmedium durch Zugabe von oberflächenaktiven chiralen Liganden so modifiziert werden kann, daß sich sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität verbessern, weil sich eine potentielle Verbesserung der Selektivität am besten mit einem Ligand-Substrat-System nachweisen läßt, das in seiner bekannten Form eine moderate Selektivität aufweist, wie das bei den oben erwähnten glup-Liganden der Fall ist.

Nahezu identische Hydrierungsaktivitäten und -selektivitäten wurden mit den Rhodiumkomplexen von **5** und von BDPP erhalten, wenn die Reaktion homogen in Methanol durchgeführt wurde (Experimente 1, 2 und 3). Die Selektivität von BDPPTS in einem Zweiphasensystem ist abhängig von der organischen

Tabelle 1. Hydrierung von AACA-Me unter verschiedenen Bedingungen [a].

Exp.	Ligand	Lösungsmittel	Druck [atm]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
1	BDPP [b]	MeOH	1	0.20	100	72
2	5 [c]	MeOH	1	0.75	100	75
3	BDPPTS	MeOH	15	1	100	72
4	5 [b]	EtOAc/H ₂ O	1	1.5	100	69
5	5 [d]	EtOAc/H ₂ O	1	1.5	100	66
6	5 [e]	EtOAc/H ₂ O	1	20	67	35
7a	BDPPTS [f]	EtOAc/H ₂ O	15	nicht angegeben	100	45
7b	BDPPTS [g]	EtOAc/H ₂ O	15	1.3	100	44
8	BDPPTS [h]	EtOAc/H ₂ O	1	20	32	20
9	BDPPTS [i]	EtOAc/H ₂ O	1	20	36	18

[a] Die Reaktionen wurden wie folgt durchgeführt: $T = 25^\circ\text{C}$, Lösungsmittel EtOAc/H₂O = 1/1 (außer in den Experimenten 1, 2 und 3); der Katalysator wurde aus $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{C}_2\}_2]$ und dem wasserlöslichen Liganden in Wasser hergestellt. Die optische Reinheit wurde anhand des Drehwertes bestimmt [4b]. [b] Siehe Lit. [11]. [c] 0.0025 M Rh, 0.0025 M **5**, AACA-Me/Rh = 100/1. [d] Wie bei [c] + 0.05 M SDS. [e] Wie bei [b] + 0.05 M Na₂HPO₄. [f] Siehe Lit. [2]. [g] Wiederholung des in Lit. [2] beschriebenen Experiments. [h] 0.0025 M Rh, 0.0025 M BDPPTS, AACA-Me/Rh = 100/1. [i] Wie bei [g] + 0.05 M SDS.

Phase. In EtOAc/H₂O wurden bei 15 atm 45% *ee* erhalten (Eintragungen 7 in Tabelle 1). Außerdem verlaufen die Reaktionen mit BDPPTS in einem Zweiphasensystem relativ langsam: In EtOAc/H₂O betrug der Umsatz nach 20 Stunden bei 1 atm nur 32% (Experiment 8). Im Vergleich dazu erhält man im gleichen Zweiphasensystem mit auf **5** basierenden Katalysatoren in 1.5 Stunden einen Umsatz von 100% und einen Enantiomerenüberschuß von 69% (Experiment 4). Das ist eine Verbesserung gegenüber dem BDPPTS-Liganden im gleichen Lösungsmittelsystem, aber alle Reaktionen in den Zweiphasensystemen verlaufen weniger selektiv als die in homogener Lösung in Methanol durchgeführten.

Die Zugabe eines Salzes, Na₂HPO₄, setzt die Reaktivität von **5** herab (Experiment 6). Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da kein überschüssiges Phosphan zur Bildung von Micellen bei hohen Ionenstärken vorhanden ist. Es wurde in ähnlichen Systemen bereits beobachtet, daß eine hohe Ionenstärke die Reaktivität in einem Zweiphasensystem mit einem schlecht wasserlöslichen Substrat bei Abwesenheit von Micellen herabsetzt. Na₂HPO₄ erniedrigt außerdem die Selektivität, was möglicherweise auf die Bildung von Monohydriden zurückzuführen ist^[13]. Die Selektivität wird nicht erhöht, wenn Natriumdodecylsulfat (SDS) dem Katalysator zugesetzt wird (Experiment 5). Das ist angesichts der Resultate von Selke et al.^[14] überraschend. Diese stellten fest, daß Detergentien sowohl eine geringe Erhöhung der Selektivität als auch eine Verbesserung der Reaktivität bei der Hydrierung von Zimtsäurederivaten mit glup-Liganden in Wasser induzieren können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Katalysatoren mit dem oberflächenaktiven Liganden **5** reaktiver sind als solche mit dem BDPP-Liganden und daß die Selektivitäten sich ähneln. Wir schließen daraus, daß die Einführung der leicht sulfonierbaren Seitenkette *p*-(3-Phenylpropyl)phenyl in andere Diphosphane ebenfalls zu chiralen Katalysatoren mit erhöhter Reaktivität in Zweiphasensystemen führen sollte. Die Selektivität wird dabei durch den chiralen Stammliganden bestimmt werden.

Experimentelles

Die Phosphane **4** und **5** wurden unter Stickstoff nach Standardverfahren der Organophosphorchemie synthetisiert [8]. Die NMR-Messungen wurden mit einem WP-200-Spektrometer bei 200.13 MHz für ^1H , 50.323 MHz für ^{13}C und 81.015 MHz für ^{31}P durchgeführt. Ein Sternchen bei der Multiplizitätsangabe steht für pseudo. Die Numerierung der Kohlenstoffatome ist der Formel von **5** zu entnehmen.

4: 0.14 g fein geschnittenes Lithium (0.02 mol) wurden in 10 mL wasserfreiem THF suspendiert. Dazu wurden innerhalb von 10 min 6.2 g (0.01 mol) Tris[*p*-(3-phenylpropyl)phenyl]phosphan in 100 mL THF aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren getropft. Die resultierende tiefrote Lösung wurde noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 0.93 g *tert*-Butylchlorid (0.01 mol) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 15 min unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die Lösung auf 10 mL eingengt und 80 mL wasserfreies, entgastetes Pentan zugegeben. Ein dunkelroter, viskoser Rückstand (3) schied sich bei -78°C ab. Das rote Öl wurde in 50 mL THF gelöst und 2.0 g (4.9 mmol) (*S,S*)- oder (*R,R*)-2,4-Pentandiylditosylat in 10 mL THF zugegeben. Nach 10 h wurde das Lösungsmittel entfernt, und es blieb ein hellgelbes Öl zurück. Dieses wurde in 40 mL Diethylether gelöst und die Lösung dreimal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit MgSO_4 getrocknet und ihr Volumen auf ungefähr 10 mL eingengt. Nach Zugabe von 30 mL Methanol wurde ein hellgelbes Öl als Reaktionsprodukt (4) erhalten. Ausbeute: 3.2 g (71 %).

^{31}P -NMR-Daten von 3 und dem aus ihm durch Deuterolyse gebildeten sekundären Phosphan in THF: 3: -25.97 (s); Deuterium bis [*p*-(3-phenylpropyl)phenyl]phosphan: $\delta = -43.06$ (t, $^1J(\text{D,P}) = 32.7$ Hz).

Physikalische Daten von 4: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.87$ {dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, $^3J(\text{H,P}) = 15.4$ Hz, 6H, (16) CH_3 + (16') CH_3 }, 1.31 {* quin., $^3J(\text{H,H}) + ^3J(\text{H,P}) = 6.9$ Hz, 2H, (18) CH_2 }, 1.86 {m, 8H, (8) CH_2 + (8') CH_2 }, 2.37 {m, 2H, (17) CH + (17') CH }, 2.53 {m, 16H, (7) CH_2 + (7') CH_2 + (9) CH_2 + (9') CH_2 }, 7.01–7.30 (m, 36H, aromatische Protonen); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.72$ {d, $^2J(\text{C,P}) = 12.1$ Hz, 2C, (16) CH_3 + (16') CH_3 }, 27.49 {*t, 2C, (17) CH + (17') CH }, 32.64 {s, 4C, (8) CH_2 + (8') CH_2 }, 35.18 {s, 4C, (9) CH_2 + (9') CH_2 }, 35.42 {s, 4C, (7) CH_2 + (7') CH_2 }, 36.54 (br. s, 1C, (18) CH_2 }, 125.72 {s, 4C, (13) CH + (13') CH }, 128.26 {s, 8C, (12) CH + (12') CH + (14) CH + (14') CH }, 128.38 {s, 8C, (11) CH + (11') CH + (15) CH + (15') CH }, 133.62 {d, $^3J(\text{C,P}) = 21.1$ Hz, 8C, (3) CH + (3') CH + (5) CH + (5') CH }, 142.51 {d, $^2J(\text{C,P}) = 50.3$ Hz, 8C, (2) CH + (2') CH + (6) CH + (6') CH }, die Signale von (1) C , (4) C und (10) C traten nicht auf; ^{31}P -NMR: δ (in CDCl_3) = -1.80 (s), δ (in THF) = -2.30 (s); MS (FAB $^+$): m/z : 913 ($M+1$).

5: 5 g der Verbindung 4 (5.5 mmol) wurden in einen 100 mL-Kolben gegeben; dieser wurde auf -78°C abgekühlt, und danach wurden 20 mL 96proz. Schwefelsäure unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung ließ man langsam auf Raumtemperatur kommen und neutralisierte sie nach 6 h durch langsame Zugabe von 20proz. NaOH. Der pH-Wert wurde auf 9 eingestellt; das Endvolumen betrug ungefähr 120 mL. Nach Zugabe von 720 mL Methanol wurde 30 min unter Rückfluß gekocht, die Lösung anschließend filtriert und der Niederschlag mit 200 mL heißem Methanol extrahiert. Nach zwei Extraktionen wurden die Filtrate vereint und das Lösungsvolumen auf 45 mL verringert. Durch die Zugabe von 270 mL Aceton wurde das Produkt 5 als weißer Feststoff ausgefällt; dieser wurde isoliert und getrocknet. Ausbeute: 6.1 g (84 %).

Physikalische Daten von 5: ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 0.82$ {dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$, $^3J(\text{H,P}) = 15.5$ Hz, 6H, (16) CH_3 + (16') CH_3 }, 1.17 {m, 2H, (18) CH_2 }, 1.81 {m, 8H, (8) CH_2 + (8') CH_2 }, 2.38 {m, 2H, (17) CH + (17') CH }, 2.52 {m, 16H, (7) CH_2 + (7') CH_2 + (9) CH_2 + (9') CH_2 }, 7.02 {m, 8H} + 7.24 (m, 8H) {(12) CH + (12') CH + (14) CH + (14') CH + (11) CH + (11') CH + (15) CH + (15') CH }, 7.14 {m, 8H} + 7.64 {m, 8H} {(2) CH + (2') CH + (6) CH + (6') CH + (3) CH + (3') CH + (5) CH + (5') CH }; ^{13}C -NMR (CD_3OD): $\delta = 16.33$ {d, $^2J(\text{C,P}) = 17.9$ Hz, 2C, (16) CH_3 + (16') CH_3 }, 28.50 {*t, $^1J(\text{P,C}) + ^3J(\text{P,C}) = 8.4$ Hz, 2C, (17) CH + (17') CH }, 33.98 {s, 4C, (8) CH_2 + (8') CH_2 }, 36.10 {br. s, 8C, (9) CH_2 + (9') CH_2 + (7) CH_2 + (7') CH_2 }, 36.97 {br. s, 1C, (18) CH_2 }, 127.08 {s, 8C, (11) CH + (11') CH + (15) CH + (15') CH }, 129.35 {s, 8C, (12) CH + (12') CH + (14) CH + (14') CH }, 129.52 {d, $^3J(\text{C,P}) = 7.7$ Hz, 8C, (3) CH + (3') CH + (5) CH + (5') CH }, 134.78 {dd, $^2J(\text{C,P}) = 19.4$, $^6J(\text{C,P}) = 10.0$ Hz, 8C, (2) CH + (2') CH + (6) CH + (6') CH }, 142.09 {s, 4C, (10) C + (10') C }, 143.89 {s, 4C, (4) C + (4') C }, 144.38 {d, $^1J(\text{C,P}) = 4.2$ Hz, 4C, (1) C + (1') C }, 146.10 {s, 4C, (13) C + (13') C }; ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = -1.11$ (s); MS ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_4$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$; FAB $^+$): m/z : 1343 ($M + \text{Na}^+$), 1321 ($M + \text{H}^+$), 1241 ($M - \text{SO}_3^-$), 967 ($M\text{H}^+ - \text{R} - \text{SO}_3^- - \text{Na}^+$), 718 ($M - \text{PR}_2 + \text{Na}^+$), 648 ($\text{PR}_2 + \text{Na}^+$). C-H-Analyse berechnet für das Tetrahydrat: $\text{C}_{65}\text{H}_{74}\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{P}_2\text{S}_4 \cdot \text{C}$ 56.05, H 5.37%; gef.: C 55.63, H 5.53%.

Eingegangen am 20. März,
veränderte Fassung am 5. Mai 1995 [Z 7811]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Hydrierungen · Sulfonierungen

- [1] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524; b) B. Cornils, E. Wiebus, *CHEM-TECH* **1995**, *25*, 33.
[2] Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, F. Bakos, I. Toth, B. Heil, *Organometallics* **1989**, *8*, 542.
[3] a) C. Lensink, J. G. DeVries, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 235; b) J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste, D. Sinou, *J. Chem. Soc.* **1991**, 1684.
[4] a) I. Toth, B. E. Hanson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 890; b) I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *ibid.* **1990**, *1*, 913.
[5] K. Wan, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1262.

- [6] T. Bartik, B. B. Bunn, B. Bartik, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 164.
[7] a) W. A. Herrmann, G. A. Albanese, R. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 811; b) W. A. Herrmann et al., DE-B 4435190.
[8] H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761.
[9] W. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1*, Wiley Interscience, New York, **1972**.
[10] U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, A. Müller, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1497.
[11] I. Toth, B. E. Hanson, M. E. Davis, *Organometallics* **1990**, *9*, 675.
[12] J. Bakos, I. Toth, B. Heil, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 23.
[13] F. Joó, P. Csiba, A. Bényei, *J. Chem. Soc.* **1993**, 1602.
[14] a) A. Kumar, G. Oehme, P. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2197; b) R. Selke, C. Fackiam, H. Foken, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 369; G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, *71*, L1; I. Grassert, E. Paetzold, G. Oehme, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6605.

Photoschaltbare elektrische Kommunikation von Glucose-Oxidase und Glutathion-Reduktase mit Elektrodenoberflächen durch photoisomerisierbare Redoxvermittler**

Mazzi Lion-Dagan, Sharon Marx-Tibbon, Eugenii Katz und Itamar Willner*

Die reversible photochemische Aktivierung und Desaktivierung von Biomaterialien, speziell auch von Enzymen, wird in jüngster Zeit intensiv erforscht^[1]. Die photochemische Kontrolle von Enzymaktivitäten wurde durch chemische Modifikation der Biokatalysatoren mit photoisomerisierbaren Komponenten^[2,3], Immobilisierung der Biokatalysatoren in photoisomerisierbaren Polymeren^[4] und durch selektive Kopplung von Redoxproteinen an photoisomerisierbare, einlagige Grenzschichten erreicht^[5]. Photoschaltbare Redoxenzyme wurden zur amperometrischen Übertragung von optischen Signalen und deren Verstärkung eingesetzt^[5,6]. Die Elektronenübertragung zwischen Redoxproteinen wie Glucose-Oxidase oder Nitrat-Reduktase und Elektrodenoberflächen wird von Elektronenüberträgern wie Ferrocenen, Bipyridiniumsalzen und Chinonen^[7–9] vermittelt. Der Entwurf von photoisomerisierbaren Elektronenüberträger könnte am Anfang eines neuen Verfahrens zur photochemischen Steuerung von Redoxenzymen stehen, wenn die photoisomeren Zustände des Überträgers durch den Biokatalysator unterschieden werden könnten. Wir berichten nun von der reversiblen photochemischen Aktivierung und Desaktivierung der elektrischen Kommunikation der Redoxproteine Glucose-Oxidase, GOD, und Glutathion-Reduktase, GR, mit Elektrodenoberflächen. Diese Aktivierung/Desaktivierung wurde im Falle der GOD mit dem Ferrocen-Nitrospiropyran, **1a**^[10] und im Falle der GR mit dem Bipyridinium-Nitrospiropyran **2a**^[12] als photoisomerisierbaren Elektronenüberträgern erzielt.

Die Enzyme GOD und GR wurden in Multilagen-Anordnung auf einer selbstorganisierten Monolage auf einer rauen Goldelektrode^[14] organisiert (Schema 1). Der Rauigkeitsfaktor betrug 20. Dazu wurde zunächst eine Monolage Cystamin auf die Elektrode aufgetragen und anschließend mit Glutardialdehyd behandelt. Die resultierende Monolage wurde daraufhin

[*] Prof. I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, Dr. E. Katz
Institute of Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 2/6527715

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Science and Technology, Israel, und von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft gefördert.