

## Experimentelles

2-4: Zu einem Gemisch aus  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2(\text{thf})_2]$  **1** (550 mg, 1.05 mmol) und dem Alkalimetallcarbonylat [15] werden bei Raumtemperatur 20 mL Toluol und 2 mL THF gegeben. Nach 1 h Rühren werden 20 mg Na-Pulver zugefügt und weitere 2 h gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 25 mL Pentan extrahiert. Nach Filtration wird das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 4 mL Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die Verbindungen 2-4 werden als gelbe, kristalline Feststoffe in 37, 65 bzw. 31% Ausbeute erhalten.

5, 6: Ein Gemisch aus 2 oder 3 (0.5 mmol) und **1** (260 mg, 0.5 mmol) wird in 10 mL Benzol gelöst und die Lösung gerührt. Nach 24 h ist die Bildung von 5 bzw. 6 abgeschlossen. Nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum und Waschen des Rückstands mit kaltem Pentan werden die festen Produkte in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert.

7, 8: Eine Lösung von 0.29 mmol  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Zr}\{\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ : 2, Ru: 3) in 5 mL Toluol wird mit  $16.5 \mu\text{L}$   $\text{CH}_3\text{NC}$  (0.29 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 5 mL Diethylether extrahiert. Nach Filtration wird der Extrakt auf ca. 3 mL eingeeengt und bei  $-60^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Verbindungen 7 und 8 werden als gelbe, kristalline Feststoffe erhalten (Ausbeute: 62 bzw. 67%). Die gleichen Produkte werden mit  $\text{CH}_3\text{NC}$  im Überschuss isoliert.

Eingegangen am 24. Januar 1996 [Z8748]

## Stichworte: Heterodimetallkomplexe · Zirconiumverbindungen

- [1] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676.
- [2] a) M. Herberhold, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 964; b) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- [3] B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 219.
- [4] a) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, *3*, 504; b) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205.
- [5] T. Bartik, H. Windisch, A. Sorkau, K.-H. Thiele, C. Kriebel, A. Herfurth, M. Tschoerner, G. Zucchi, G. Pályi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 201.
- [6] a) H. Bürger, D. Beiersdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 111; b) K. Wiegel, H. Bürger, *ibid.* **1976**, *426*, 301; c) D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Gschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 343; d) H. Bürger, W. Gschwandtner, G. R. Liewald, *ibid.* **1983**, *259*, 145.
- [7] S. Friedrich, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1995**, *14*, 5344.
- [8] Die Verschiebung der asymmetrischen  $^{12}\text{C}$ -O-Streckschwingung kann als Maß für die Acceptorstärke des Lewis-aciden Metallfragments relativ zu der der Base  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]^-$  verwendet werden: R. A. Fischer, T. Priermeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4306, zit. Lit.
- [9] Kristallstrukturdaten von 2:  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 661.67$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.333(3)$ ,  $b = 13.001(3)$ ,  $c = 19.364(4)$  Å,  $\beta = 96.58(3)^\circ$ ,  $V = 2834.30$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.551$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1352$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.42$  mm $^{-1}$ . Gelbe Kristalle ( $0.37 \times 0.32 \times 0.32$  mm $^3$ ) in Lindemann-Kapillaren unter Ar. Strukturlösung durch Schweratommethode und Verfeinerung gegen  $F^2$  für 2725 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3$ . Insgesamt 5394 gemessene Reflexe ( $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ) mit einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer bei 295 K. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme derer an der zweifach fehlgeordneten Methylengruppe C(9) (60:40); die Wasserstoffatome der Cp-Ringe wurden in Differenz-Fourier-Analysen lokalisiert, die übrigen in idealisierten Positionen mit  $U_{\text{iso}} = 0.11$  (Cp) und  $0.08$  Å $^2$  verfeinert.  $R = 0.0559$ ,  $R_w = 0.0554$  für 308 Parameter. Verwendete Programme: Lit. [16a-c]. - Kristallstrukturdaten von 3:  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 752.06$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.3944(9)$ ,  $b = 13.196(2)$ ,  $c = 19.5280(14)$  Å,  $\beta = 96.191(5)^\circ$ ,  $V = 2919.1(6)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.711$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1496$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12.181$  mm $^{-1}$ . Gelbe, quaderförmige Kristalle ( $0.48 \times 0.40 \times 0.40$  mm $^3$ ) in Lindemann-Kapillaren unter Ar. Strukturbestimmung mit Direkten Methoden; Verfeinerung gegen  $F^2$  für 3907 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe. 4138 gemessene Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0610$ , max./min. Transmission 0.386/0.125) mit einem Siemens-P4-Diffraktometer ( $\theta_{\text{max}} = 56.74^\circ$ ) bei 293 K. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme derer an der zweifach fehlgeordneten Methylengruppe C(9) (60:40); die Wasserstoffatome der Cp-Ringe wurden in Differenz-Fourier-Analysen lokalisiert, die übrigen in idealisierten Positionen mit  $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{aq}}$  (Cp) und  $1.5 U_{\text{aq}}$  (benachbarte C-Atome) verfeinert.  $R_1 = 0.0379$ ,  $wR_2 = 0.0961$  ( $I/\sigma(I) > 2$ ) und  $R_1 = 0.0432$ ,  $wR_2 = 0.2808$  (alle Reflexe);  $\text{GOF}(F^2) = 1.113$  für 316 Parameter. Verwendete Programme: Lit. [16d]. - Lit. [14b].
- [10] C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665.
- [11] G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Parkanyi, M. Zonneville, *Organometallics* **1988**, *7*, 1967.
- [12] Im Unterschied hierzu konnte bei  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  die Rotation um die Zr-Ru-Bindungen bei 180 K eingefroren werden [4].

[13] Die zweikernigen Verbindungen 5 und 6 können auch durch Umsetzung von 1 mit einem Moläquivalent  $\text{K}[\text{CpM}(\text{CO})_2]$  hergestellt werden.

[14] a) Kristallstrukturdaten von 8:  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2\text{Si}_2\text{Zr}$ ,  $M_r = 793.12$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.8252(9)$ ,  $b = 13.0511(9)$ ,  $c = 23.089(2)$  Å,  $\beta = 95.720(6)^\circ$ ,  $V = 3245.8(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.623$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1584$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.340$  mm $^{-1}$ . Gelbe Kristalle ( $0.50 \times 0.40 \times 0.38$  mm $^3$ ) in Lindemann-Kapillaren unter Ar. Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung bezüglich  $F^2$  für 5665 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe aus einer Gesamtzahl von 7245 mit einem Siemens-P4-Diffraktometer gemessenen ( $R_{\text{int}} = 0.0212$ , max./min. Transmission 0.300/0.233) mit ( $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ) bei 293 K. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme derer am zweifach fehlgeordneten Cp-Ring an Ru(2) (70:30); die Wasserstoffatome an den Methyl- und Methyl-C-Atomen wurden in idealisierten Positionen fixiert mit  $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{aq}}$  (Cp) und  $1.5 U_{\text{aq}}$  (benachbarte C-Atome).  $R_1 = 0.0335$ ,  $wR_2 = 0.0765$  ( $I/\sigma(I) > 2$ ) und  $R_1 = 0.0531$ ,  $wR_2 = 0.0882$  (alle Reflexe),  $\text{GOF}(F^2) = 1.050$  für 328 Parameter. Verwendete Programme: Lit. [16d]. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-36“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax.: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).

[15] a) M. Brookhart, W. B. Studabaker, R. Husk, *Organometallics* **1987**, *6*, 1141; b) K. Noak, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1555; c) A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1135; d) D. Seyferth, M. D. Millar, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 373.

[16] a) SHELX76: G. M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976; b) SHELX86: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986; c) DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158; d) SHELXTL: Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), 1994.

## NMR-spektroskopische Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses ungeschützter Aminosäuren mit $\text{C}_2$ -chiralen Palladiumverbindungen

Bernd Staubach und Joachim Buddrus\*

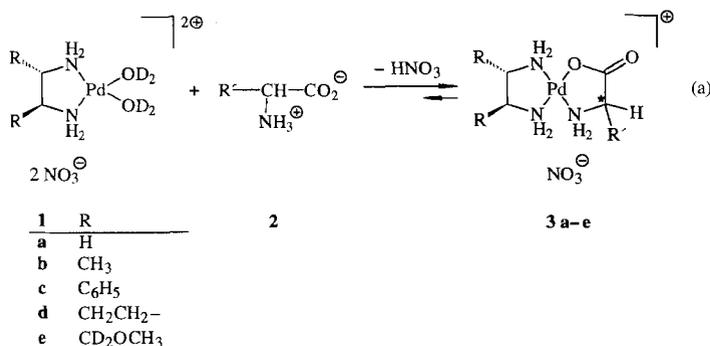
$\alpha$ -Aminosäuren sind wichtige Verbindungen in Chemie und Biochemie. Im Mittelpunkt der Synthese stehen sowohl die *R*- als auch die *S*-konfigurierten Verbindungen sowie solche mit zusätzlichen Substituenten in  $\alpha$ - oder anderen Positionen<sup>[1-3]</sup>. Zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wird die chirale Aminosäure in der Regel chemisch modifiziert und NMR-spektroskopisch oder chromatographisch analysiert. Für die NMR-Analyse<sup>[4]</sup> wird die Aminosäure mit chiralen Carbonsäurechloriden unter Schotten-Baumann-Bedingungen<sup>[5]</sup> oder mit chiralen Phosphonsäureestern<sup>[6]</sup> in Diastereomere überführt; bei beiden Methoden muß das Diastereomeregemisch vor der NMR-Analyse aufgearbeitet werden. Auch mit wasserlöslichen chiralen Lanthanoidenshifreagentien ist die NMR-Analyse möglich, doch treten häufig Linienverbreiterungen auf, die auf paramagnetische Relaxation zurückzuführen sind<sup>[7]</sup>. Zur gaschromatographischen Analyse wird die Aminosäure in zwei Reaktionsschritten in den *N*-Acylester überführt und das Derivat an einer chiralen stationären Phase untersucht<sup>[8,9]</sup>. Die flüssigchromatographische Analyse ist entweder nach Umwandlung in Diastereomere (mit chiralen Isothiocyanaten<sup>[10]</sup>) an einer achiralen Phase oder mit den freien Aminosäuren unter Umkehrphasen-Bedingungen mit chiralen Auxiliären in der mobilen<sup>[11]</sup> oder der stationären Phase<sup>[12]</sup> möglich; Probleme treten bei der UV-Detektion von aliphatischen freien Aminosäuren auf<sup>[11b]</sup>. Die kapillarelektrophoretische Analyse gelingt

[\*] Prof. Dr. J. Buddrus, Dipl.-Chem. B. Staubach  
Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie an der Universität  
Postfach 101352, D-44013 Dortmund  
Telefax: Int. +231/1392-120

nach Derivatisierung mit *o*-Phthaldialdehyd/Cystein<sup>[13]</sup>. Hier stellen wir nun eine NMR-Methode zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses ungeschützter Aminosäuren mit chiralen Palladiumverbindungen vor<sup>[14]</sup>.

Wie bereits beschrieben<sup>[15]</sup>, reagiert [Pd(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit  $\alpha$ -Aminosäuren **2** in Wasser zu den quadratisch-planaren bicyclischen Verbindungen **3a**. Ausgehend von optisch aktiven C<sub>2</sub>-chiralen Diaminen haben wir wäßrige Lösungen der chiralen Palladiumverbindungen **1b–e** hergestellt und mit Aminosäuren analog zu den diastereomeren Palladiumkomplexen **3b–e** (*cis-trans*-Isomere) umgesetzt. Die NMR-Analyse der diastereomeren Komplexe liefert direkt das Enantiomerenverhältnis der eingesetzten Aminosäuren.

Das Gleichgewicht (a) liegt weit, aber nicht vollständig auf der rechten Seite und ist langsam bezüglich der NMR-Zeitskala,



was durch NMR-Signale sowohl für die freie als auch für die komplexierte Aminosäure belegt wird. Die Komplexierung wird allerdings durch Zugabe von etwa 0.75 Äquivalenten NaOD vervollständigt. Der Einsatz von größeren Mengen an NaOD sollte vermieden werden, um die Dimerisierung von **1**<sup>[16]</sup> sowie die Ringöffnung von **3**<sup>[17]</sup> in alkalischer Lösung zu verhindern. Die NMR-Signale der beiden Diastereomere sind wie gewünscht sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum separiert. Der Aminosäurerest gibt zwei und der Diaminrest vier Sätze von NMR-Signalen (zwei Paare diastereomerer Atome). Die Abbildungen 1a und 1b zeigen das <sup>13</sup>C- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3d**, das aus DL-Alanin und **1d** erhalten wurde. Setzt man optisch aktives Alanin mit unterschiedlichen, durch Einwaage eingestellten *R/S*-Verhältnissen ein, liefert die NMR-Analyse dieses Verhältnis mit guter Genauigkeit ( $\pm 1\%$ ; Abb. 1c). Offensichtlich liegt eine – wenn überhaupt vorhandene – kinetische Bevorzugung unterhalb der NMR-Nachweisgrenze.

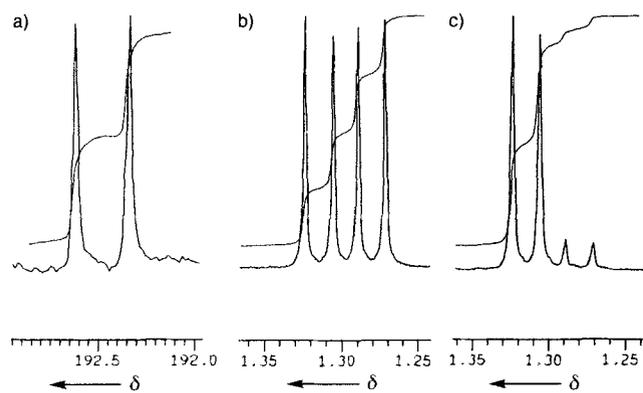
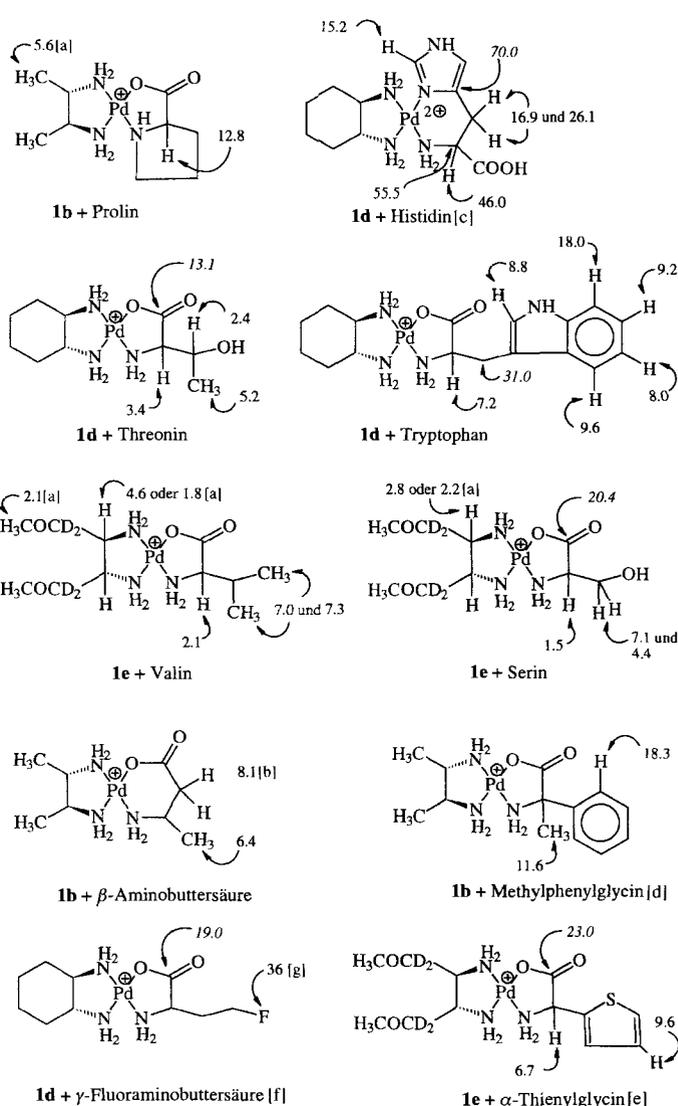


Abb. 1. NMR-Spektren von **3d** (R' = CH<sub>3</sub>) in D<sub>2</sub>O: a) <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz, Carbonylsignal); b) und c) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, Methylsignal) mit DL-Alanin bzw. mit L-Alanin (80 % ee).

Zur Untersuchung des Einflusses des Substituenten R in **3b–e** auf die Größe der NMR-Signalseparationen wurden mehrere optisch aktive 1,2-Diamine eingesetzt: (2*S*,3*S*)-2,3-Diaminobutan, (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethyldiamin, (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan, (2*R*,3*R*)-2,3-Diamino-1,1,4,4-tetrahydro-1,4-dimethoxybutan und zusätzlich zu diesen C<sub>2</sub>-chiralen Diaminen auch (*R*)-1,2-Diaminopropan. Die Ergebnisse mit DL-Alanin als Analyt sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die größte Signalseparation wurde mit **1c** (R = Phenyl) festgestellt, eine Folge der magnetischen Anisotropie der Benzolringe. Da **1c** in Wasser schwer löslich ist, sind hier vergleichsweise lange Meßzeiten erforderlich. Die meisten Experimente wurden mit **1b** durchgeführt, da diese Verbindung ausreichend wasserlöslich ist und ihre NMR-Spektren recht einfach sind. Mehrere natürliche und drei künstliche (davon eine in  $\alpha$ -Stellung alkylierte)  $\alpha$ -Aminosäuren sowie eine  $\beta$ -Aminosäure wurden untersucht; ausgewählte <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signalseparationen sind in Schema 1 wiedergegeben.



Schema 1. Diastereomere <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signalseparationen (in Hz) einiger Palladium/*rac*-Aminosäure-Komplexe (400 bzw. 100 MHz); <sup>13</sup>C-NMR-Signalseparationen sind kursiv dargestellt. a) Aufspaltung willkürlich einem der substituenten Protonen zugeordnet; b) Aufspaltung willkürlich einem der diastereomeren Protonen zugeordnet; c) Strukturvorschlag nach Lit. [20]; d)–f) Die Substanzen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. M. Schneider, Prof. Dr. H. J. Altenbach, Wuppertal, bzw. Herrn Prof. Dr. G. Haufe, Münster, zur Verfügung gestellt. g) <sup>19</sup>F-NMR bei 360 MHz.

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Signalseparationen der aus den Auxiliaren **1b–f** und DL-Alanin erhaltenen diastereomeren Komplexe **3**.

Auxiliar	<b>1c</b>	<b>1d</b>	<b>1b</b>	<b>1e</b>	<b>1f</b> [b]
Δδ [Hz][a]	22.4	14.0	10.8	8.2	7.0

[a] Separation der CH<sub>3</sub>-Signale des Alaninrestes bei 400 MHz. [b] Erhalten aus (R)-1,2-Diaminopropan [19].

Das Enantiomerenverhältnis von chiralen α- und β-Aminosäuren läßt sich also auf einfache Weise bestimmen: Die ungeschützte Aminosäure wird zu einer wäßrigen Lösung der optisch aktiven Palladiumverbindung **1** gegeben und die resultierende Diastereomerenmischung direkt <sup>1</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch analysiert. Die NMR-Linienbreiten der Komplexe **3** sind – im Unterschied zu den mit paramagnetischen Lanthanoidenshiftreagentien gemessenen – in allen untersuchten Fällen kleiner als 1 Hz. Weitere Auxiliare vom Typ **1** werden gegenwärtig im Hinblick auf größere NMR-Signalseparationen untersucht. Noch größere Signalseparationen wurden mit der C<sub>2</sub>-chiralen Verbindung **1a** mit (R)-NHCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> statt NH<sub>2</sub> für die Protonen der Methylgruppe in D,L-Alanin erhalten (98 Hz, bei 400 MHz).

### Experimentelles

Die chiralen Diamine [18] wurden mit [K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>] zum entsprechenden [Pd(diamin)Cl<sub>2</sub>]-Komplex [21] umgesetzt. 0.02 mmol [Pd(diamin)Cl<sub>2</sub>] und 0.04 mmol AgNO<sub>3</sub> wurden in 1 mL D<sub>2</sub>O suspendiert und 30 min gerührt. Nach Zentrifugieren des ausgefallenen AgCl erhielt man eine klare, gelbe Lösung von [Pd(diamin)-(D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **1**, die bei Raumtemperatur mehrere Monate stabil war [16]. 0.017 mmol der freien Aminosäure und 0.015 mmol NaOD wurden hinzugegeben, die Mischung bis zum vollständigen Lösen der Aminosäure gerührt (1 bis 10 min) und anschließend <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch analysiert. Für die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen waren die Konzentrationen der Reaktanten etwa 15mal höher (ca. 0.3 M; dies entspricht der Obergrenze der Löslichkeit von **1b**, **1d** und **1e**).

Eingegangen am 15. Dezember 1995 [Z8648]

**Stichworte:** Aminosäuren · Chirale Auxiliare · NMR-Spektroskopie · Palladiumverbindungen

- [1] a) R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active α-Amino Acids*, Pergamon, Oxford, 1989; b) J. Mulzer, H. J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H. U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, 1991, S. 300.
- [2] J. Kamphuis, W. H. J. Boesten, B. Kaptein, H. F. M. Hermes, T. Sonke, Q. B. Broxterman, W. J. J. van den Tweel, H. E. Schoemaker in *Chirality in Industry* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheidrake, J. Crosby), Wiley, 1992, S. 187.
- [3] J. W. Scott, *Top. Stereochem.* 1989, 19, 209.
- [4] Übersichtsartikel zur NMR-spektroskopischen Enantiomerenanalytik von chiralen organischen Verbindungen (einschließlich Aminosäuren): a) D. Parker, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1441; b) R. Hulst, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, 114, 115.
- [5] a) W. H. Kruizinga, J. Bolder, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 1826; b) W. Breuer, I. Ugi, *J. Chem. Res. Minciprint* 1982, 2901.
- [6] a) R. Hulst, R. W. J. Zijlstra, N. Koen de Vries, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, 5, 1701; b) R. Hulst, N. Koen de Vries, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1092.
- [7] a) K. Kabuto, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1984, 316; b) R. Hulst, N. K. de Vries, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7453; c) J. Kido, Y. Okamoto, H. G. Brittain, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1412; d) J. A. Peters, C. A. M. Vijverberg, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 3141.
- [8] E. Gil-Av, B. Feibush, R. Charles-Sigler, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1009.
- [9] V. Schurig, *Asymmetric Synth.* 1983, 1, 59.
- [10] M. Lobell, M. P. Schneider, *J. Chromatogr.* 1993, 633, 287.
- [11] a) V. Davanakov, Y. Zolototarev, A. Kurganov, *J. Liq. Chromatography* 1979, 2, 1191; b) W. H. Pirkle, *Asymmetric Synth.* 1983, 1, 87.
- [12] a) T. Shinbo, T. Yamaguchi, K. Nishimura, M. Sugiura, *J. Chromatograph.* 1987, 405, 145; b) A. Shibukawa, T. Nakagawa in *Chiral Separations by HPLC* (Hrsg.: A. M. Krstulovic), Wiley, 1989, S. 476.
- [13] H. J. Issaq, K. C. Chan, *Electrophoresis* 1995, 16, 467.
- [14] NMR-Analyse von chiralen Aminophosphonsäuren mit [K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>]: Z. Glowacki, M. Topolski, E. Matczak-Jon, M. Hoffmann, *Magn. Res. Chem.* 1989, 27, 922.

- [15] M. C. Lim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 726.
- [16] M. C. Lim, R. B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976, 38, 1911.
- [17] T. G. Appleton, A. J. Bailey, D. R. Bedgood, Jr., J. R. Hall, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 217.
- [18] (1R,2R)-1,2-Diphenylethylendiamin und (1R,2R)-1,2-Diaminocyclohexan wurden von Fluka, Buchs (Schweiz), bezogen. (R)-1,2-Diaminopropan wurde nach Lit. [19] und (2S,3S)-2,3-Diaminobutan aus (2R,3R)-2,3-Butandiol hergestellt [22]. (2R,3R)-2,3-Diamino-1,1,4,4-tetradeuterio-1,4-dimethoxybutan wurde ausgehend von (2R,3R)-Dimethyltartracetamid auf die gleiche Weise wie die nichtdeuterierte Verbindung erhalten [23] (Gesamtausbeute über sechs Stufen 21 %): <sup>1</sup>H-NMR (Bishydrochlorid, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.74 (s, 6H, 2NH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 2H, CH), 3.53 (s, 6H, 2OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 66.1 (quint., CD<sub>2</sub>; J(C,D) = 22 Hz), 58.5 (OCH<sub>3</sub>), 49.8 (CH).
- [19] F. P. Dwyer, F. L. Grawan, A. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 290.
- [20] N. N. Chernova, V. V. Strukov, G. B. Avetikyan, V. N. Chernonozhkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1980, 25, 872.
- [21] B. J. McCormick, E. N. Jaynes, Jr., R. I. Kaplan, *Inorg. Synth.* 1972, 13, 216.
- [22] S. Y. M. Chooi, P.-H. Leung, S.-C. Ng, G. H. Quek, K. Y. Sim, *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 981.
- [23] D. Seebach, H. O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPrez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* 1977, 60, 301.

## Chirale, katalytisch aktive Membranen\*\*

Ivo F. J. Vankelecom\*, Diedrik Tas, Rudy F. Parton, Valérie Van de Vyver und Pierre A. Jacobs

Die einfache Abtrennung von Festphasenkatalysatoren vom Reaktionsmedium ist einer der Hauptvorteile dieser heterogenen Katalysatoren und eine notwendige Voraussetzung für deren Regenerierung. Mit Blick auf die sehr hohen Kosten der meisten chiralen homogenen Katalysatoren ist deren „Heterogenisierung“ ein lohnendes Ziel. Unter diesen Katalysatoren sind chirale Metallkomplexe die wichtigste Klasse<sup>[1]</sup>. Typische Beispiele sind der Ru-BINAP-Komplex [2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl](p-cymol)rutheniumchlorid<sup>[2]</sup> **1** und der Jacobsen-Katalysator N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiaminmanganchlorid<sup>[3]</sup> **2**, die Hydrierungen bzw. Epoxidierungen katalysieren. Für den Jacobsen-Katalysator **2** ist weder eine erfolgreiche Methode zur Heterogenisierung bekannt, noch scheint er regenerierbar zu sein. Lediglich bei der enantioselektiven Ringöffnung von Epoxiden konnte ein homogener chromhaltiger Jacobsen-Katalysator fünfmal regeneriert und wiederverwendet werden<sup>[4]</sup>. Allerdings werden in dieser Reaktion keine Oxidantien eingesetzt und so der oxidative Abbau der Salen-Komplexe, einer der Hauptursachen ihrer Desaktivierung, vermieden. Für BINAP-Katalysatoren wurde lediglich die Verwendung in einem Dreiphasensystem aus einem festen Träger, Ethylenglycol, in dem der sulfonierte Komplex gelöst ist, und einer das Substrat enthaltenden, mit Ethylenglycol nicht mischbaren flüssigen Phase beschrieben<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über Synthese, Untersuchungen zur Katalyse und

[\*] Dr. I. F. J. Vankelecom, D. Tas, Dr. R. F. Parton, V. Van de Vyver, Prof. P. A. Jacobs  
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse  
Katholieke Universiteit  
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Leuven (Belgien)  
Telefax: Int. +16/321998  
E-mail: ivo.vankelecom@agr.kuleuven.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung (IUAP-PAI-Grant für Supramolekulare Katalyse) gefördert. I. F. J. V. dankt der Katholieke Universiteit Leuven für ein Postdoktorandenstipendium, und D. T. sowie R. F. P. danken dem National Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (N. F. W. O.) für Stipendien.