

# Nachweis chiraler Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe während der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester mit Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysatoren\*\*

Andreas Harthun, Renat Kadyrov, Rüdiger Selke\* und Joachim Bargon\*

Die PHIP-NMR-Methode<sup>[1]</sup> (PHIP = Parahydrogen Induced Polarization) hat sich für den Nachweis achiraler, ungeladener Dihydrido-Rhodiumkatalysator-Substrat-Komplexe als geeignet erwiesen.<sup>[2]</sup> Ferner gelang durch Hydrierung mit Parawasserstoff ( $p\text{-H}_2$ ) in Kombination mit In-situ- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie der Beweis für einen paarweisen, partiell reversiblen Protonenaustausch während der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen<sup>[3]</sup> und Styrol<sup>[4]</sup> mit kationischen Rhodium(I)-Katalysatoren.

Wir haben die PHIP-NMR-Methode genutzt, um während der partiell reversiblen Hydrierung des prochiralen Itaconsäuredimethylesters **1** Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe nachzuweisen. Die Dihydridokomplexe sind bei Verwendung chiraler Katalysatoren und prochiraler Substrate besonders von Interesse, weil nach heutigen Vorstellungen zum Mechanismus auf dieser Stufe die Enantioselektivität der Hydrierung entschieden wird.<sup>[5]</sup> Die Vorstellungen über die Geometrie der zu erwartenden Dihydridointermediate aus Diphosphan-Rhodium(I)-Katalysatoren und Acetylaminosäuren (Substrate) stützen sich bislang auf Rechnungen;<sup>[6, 7]</sup> ihr experimenteller Nachweis steht allerdings noch aus. Die Zahl der zu erwartenden Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe ergibt sich aus der Zahl der möglichen Katalysator-Substrat-Komplexe. Beim prochiralen Substrat **1** sind durch Koordination der Doppelbindung (*Re* oder *Si*) zwei oder vier diastereomere Katalysator-Substrat-

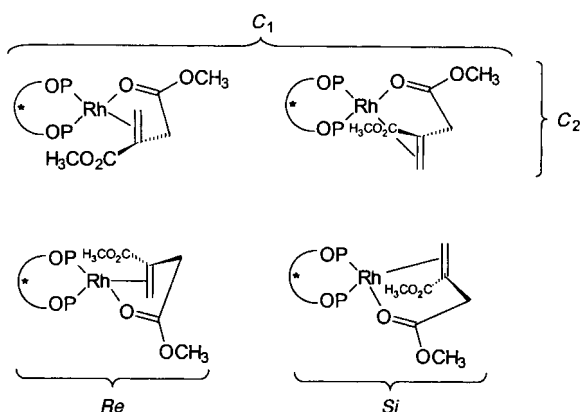


Abb. 1. Zahl der möglichen Katalysator-Substrat-Komplexe mit dem prochiralen Substrat **1**: Durch Koordination an der Doppelbindung (*Re* oder *Si*) entstehen, je nach dem, ob ein  $C_2$ - oder ein  $C_1$ -symmetrischer Bisphosphinit-Rhodium-Katalysator verwendet wird, vier bzw. zwei diastereomere Katalysator-Substrat-Komplexe.

Komplexe möglich, je nachdem, ob der Bisphosphinit-Rhodium-Katalysator  $C_2$ - oder  $C_1$ -symmetrisch ist (Abb. 1).

Jeder dieser Katalysator-Substrat-Komplexe kann bei einer *cis*-Koordination des Wasserstoffmoleküls vier Dihydridokomplexe bilden. Verläuft die katalytische Hydrierung enantioselektiv, so sind mit einem chiralen  $C_2$ -symmetrischen Katalysator ein Dihydridokomplex und mit einem chiralen  $C_1$ -symmetrischen zwei Dihydridokomplexe zu erwarten, sofern lediglich einer der vier bzw. zwei der acht relevanten Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe, die zum gewünschten Enantiomer führen, energetisch bevorzugt sind. Tatsächlich konnten wir dies für die Hydrierung von **1** mit den enantiomerenreinen  $C_2$ - und  $C_1$ -symmetrischen Bisphosphinit-Rhodium(I)-Präkatalysatoren **2a** bzw. **2b** experimentell nachweisen. Durch Vergleich der Hochfeldsignale in Abbildung 2b mit denen aus Simulatio-

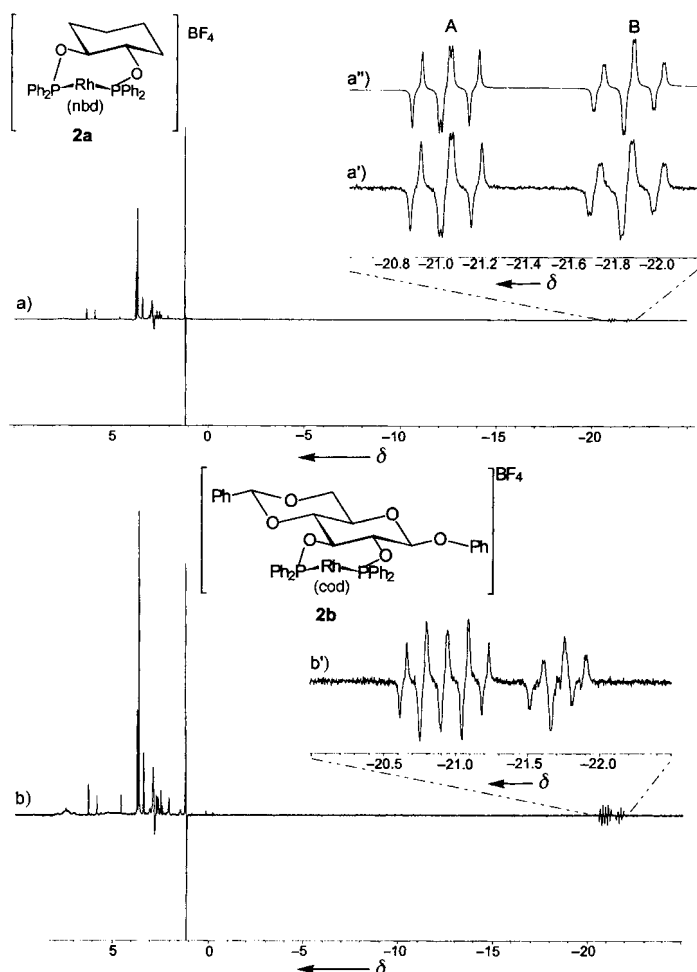


Abb. 2. a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz), das während der Hydrierung von **1** mit dem  $C_2$ -symmetrischen Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysator **2a** bei ca.  $-15^\circ\text{C}$  und 3 bar  $p\text{-H}_2$ -Druck aufgenommen wurde; a') vergrößelter Ausschnitt des Hochfeldsignalbereichs; die Signale sind auf einen Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplex zurückzuführen; a'') Simulationsspektrum; b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz), das während der Hydrierung von **1** mit dem  $C_1$ -symmetrischen Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysator **2b** bei ca.  $-15^\circ\text{C}$  und 3 bar  $p\text{-H}_2$ -Druck aufgenommen wurde; b') vergrößelter Ausschnitt des Hochfeldsignalbereichs; die Signale sind auf zwei Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe zurückzuführen (nbd = Norbornadienyl, cod = 1,5-Cyclooctadienyl).

nen<sup>[8]</sup> wurde deutlich, daß das Polarisationsmuster aus einer Überlagerung von Signalen zweier Dihydridokomplexe resultiert (Abb. 3). Durch selektive Protonenentkopplungsexperimente<sup>[9]</sup> wurden die Hydridsignale zugeordnet, und es wurde bewiesen, daß die Hochfeldsignale auf Dihydridokomplexe zu-

[\*] Prof. Dr. R. Selke, Dr. R. Kadyrov  
Max-Planck-Gesellschaft  
Arbeitsgruppe „Asymmetrische Katalyse“ der Universität  
Buchbinderstrasse 5–6, D-18055 Rostock  
Telefax: Int. + 381/4669324  
Prof. Dr. J. Bargon, Dr. A. Harthun  
Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität  
Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn  
Telefax: Int. + 228/732551  
E-mail: Bargon@rs1.thch.uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334: Wechselwirkungen in Molekülen) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

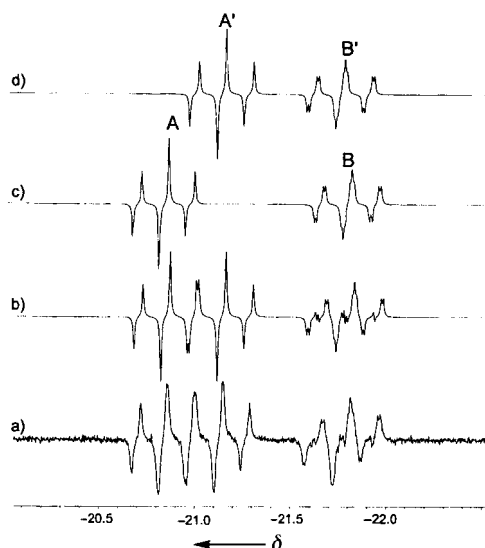
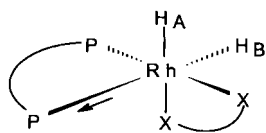


Abb. 3. Verifizierung des NMR-Parametersatzes der Dihydridosignale aus experimentell erhaltenen Spektren durch Vergleich mit denen aus Simulationsspektren: a) experimentell erhaltenes Spektrum; b) Additionsspektrum der Simulationsspektren c) und d); c), d) Simulationsspektren jeweils eines Dihydridokomplexes. Durch selektive Protonenentkopplungsexperimente wurden die Signale A, B und A', B' zugeordnet [9].

rückzuführen sind. Die  $^2J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstante wurde anhand des charakteristischen Antiphasensignals ermittelt.

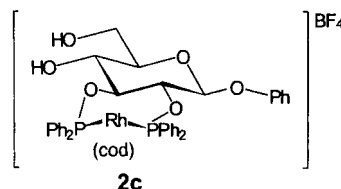
Zunächst ist noch keine Aussage möglich, ob die Koordination an der *Re*- oder *Si*-Seite des Substrats erfolgt und welche der Rhodium-Substrat-Bindungen die  $dz^2$ -Position einnimmt. Bemerkenswert ist allerdings, daß bei keinem der Hochfeldsignale eine Kopplungskonstante von der Größenordnung einer  $^2J(\text{H,P})_{\text{trans}}$ -Kopplungskonstante auftritt, die in oktaedrischen Phosphan-Rhodium-Komplexen gewöhnlich mehr als 100 Hz beträgt.<sup>[2]</sup> Hingegen weisen die Polarisationsignale der Dihydridokomplexe chemische Verschiebungs- und Kopplungswerte auf, wie sie für Acetylaminosäure-Monohydrido-Diphosphan-Rhodiumkomplexe üblich sind.<sup>[10,11]</sup> So liegen die gemessenen Kopplungskonstanten zwischen 26.2 und 29.5 Hz, wie es für  $^1J(\text{Rh,H})$ - und  $^2J(\text{H,P})_{\text{cis}}$ -Kopplungskonstanten typisch ist. Zusätzlich tritt bei den hochfeldverschobenen Multipletts B, B' eine weitere Kopplung auf (bis zu 4 Hz).

Hält man an der Struktur eines klassischen Dihydridokomplexes mit sechsfacher Koordination fest, dann könnte das Kopplungsmuster durch eine Verzerrung der oktaedrischen Geometrie des Dihydridokomplexes erklärt werden. Eine Verlängerung der *trans*-P-Rh-H-Bindung sollte zu einer kleineren Kopplungskonstante führen oder – bei vollständigem Bindungsbruch – sogar zum Verlust der Kopplung. Demnach handelt es sich bei der Kopplungskonstante von ca. 4 Hz um  $^2J(\text{H,P})_{\text{trans}}$ . In Schema 1 ist die Struktur des Dihydrido-Katalysator-Substratkomplexes schematisch dargestellt. Die Verlängerung der zu  $\text{H}_B$  *trans*-ständigen Rh-P-Bindung ist zwar berücksichtigt, aber keine weitere Verzerrung der oktaedrischen Geometrie.<sup>[7]</sup>



Schema 1. Wahrscheinliche Geometrie der Dihydridokomplexe. Eine Verlängerung der zu  $\text{H}_B$  *trans*-ständigen Rh-P-Bindung [7] könnte die Erklärung für die bis zu 4 Hz große Kopplungskonstante ( $^2J(\text{H,P})_{\text{trans}}$ ) sowie die fehlende ( $\text{H,P})_{\text{cis}}$ -Kopplung ( $^2J(\text{H,P})_{\text{cis}}$ ) in den Multipletts A, A' sein (X–X: Itaconsäuredimethylester).

Einen Hinweis darauf, daß der Dihydrido-Katalysator-Komplex an **1** koordiniert ist, lieferte die Hydrierung mit dem ebenfalls  $C_1$ -symmetrischen Bisphosphinit-Rhodium-Komplex **2c**. Hier kann der Dihydridokomplex lediglich dann nachgewiesen werden, wenn **1** zuvor partiell deuteriert wurde.<sup>[3,12]</sup> Bei Hydrierung einer Lösung der reinen Präkatalysatoren (ohne Substrat) treten unter den üblichen Reaktionsbedingungen keine Polarisationsignale auf. Weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur der chiralen Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe sind im Gange.



### Experimentelles

Itaconsäuredimethylester **1** (Aldrich) wurde ohne Reinigung eingesetzt. Hydrierexperimente: Parawasserstoff ( $p\text{-H}_2$ ) wurde bei 77 K in einer mit Aktivkohle gefüllten Durchflußzelle angereichert (ca. 50%) und dieser kontinuierlich entnommen [13]. Das NMR-Röhrchen wurde mit 1 mL  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  (Promochem), 20  $\mu\text{L}$  **1** und jeweils 5 mg Katalysator gefüllt und  $p\text{-H}_2$  (ca. 3 bar) ausgesetzt. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen 12 s in flüssigem Stickstoff gekühlt, ca. 5 s kräftig geschüttelt und in den Magneten überführt. Direkt danach wurde mit einem Puls von  $45^\circ$  ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen [14].

Daten der  $^1\text{H}$ -NMR-Simulationsspektren der Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexe (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ). Mit **2a**:  $\delta = -21.04$  (ddd,  $J = 29.2, 26.2, ^2J(\text{HH}) = -9.85$  Hz);  $-21.86$  (dddd,  $J = 29.2, 26.2, ^2J(\text{HH}) = -9.85, J = 4$  Hz). Mit **2b**: A, B:  $\delta = -20.78$  (ddd,  $J = 27.5, 27.5, ^2J(\text{HH}) = -9.5$  Hz);  $-21.76$  (dddd,  $J = 29.5, 27.5, ^2J(\text{HH}) = -9.5, J = 2.5$  Hz); A', B':  $\delta = -21.07$  (ddd,  $J = 28, 28, ^2J(\text{HH}) = -9.5$  Hz);  $-21.71$  (dddd,  $J = 29.5, 27.5, ^2J(\text{HH}) = -9.5, J = 2.5$  Hz).

Eingegangen am 15. November 1996 [Z9779]

**Stichworte:** Heterogene Katalyse · Hydridokomplexe · NMR-Spektroskopie · Parawasserstoff · Rhodium

- [1] J. Bargon in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996, 672–683.
- [2] S. B. Duckett, C. L. Newell, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10548–10556.
- [3] A. Harthun, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2666–2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2505–2507.
- [4] A. Harthun, R. Giernoth, C. Elsevier, J. Bargon, *Chem. Commun.* **1996**, 2483–2484.
- [5] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746–1754.
- [6] P. L. Bogdan, J. J. Irwin, B. Bosnich, *Organometallics* **1989**, *8*, 1450–1453; J. M. Brown, P. L. Evans, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4905–4916.
- [7] Molecular-Modeling-Rechnungen unter Annahme eines idealen Oktaeders ergaben, daß eine verlängerte Rh-P-Bindung *trans*-ständig zum Hydridliganden vorliegt, wobei die Verzerrung der Oktaedergeometrie vernachlässigt wurde: J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4040–4057.
- [8] Die Simulationen wurden mit dem von T. Greve entwickelten Computerprogramm PHIP++ durchgeführt.
- [9] A. Harthun, Dissertation, Universität Bonn, 1996.
- [10] A. S. C. Chan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 838–840.
- [11] J. A. Ramsden, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2469–2471.
- [12] Der Effekt, daß Polarisationsignale des Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplexes während der Hydrierung mit **2c** lediglich dann auftreten, wenn **1** zuvor partiell deuteriert wird, kann als inverser kinetischer Isotopeneffekt interpretiert werden: M. R. Bullock in *Transition Metal Hydrides*, 1. Aufl. (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, 1992, 263–307.
- [13] J. Kandels, K. Woelk, J. Bargon, *Z. Phys. Chem.* **1993**, *180*, 65–93.
- [14] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2645–2648, zit. Lit.