

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^[1] (PHIP = Parahydrogen Induced Polarization) hat sich für den Nachweis achiraler, ungeladener Dihydrido-Rhodiumkatalysator-Substrat-Komplexe als geeignet erwiesen.^[2] Ferner gelang durch Hydrierung mit Parawasserstoff ($p\text{-H}_2$) in Kombination mit In-situ-¹H-NMR-Spektroskopie der Beweis für einen paarweisen, partiell reversiblen Protonenaustausch während der Hydrierung von α,β -ungeättigten Carbonylverbindungen^[3] und Styrol^[4] 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.^[5] Die Vorstellungen über die Geometrie der zu erwartenden Dihydriointermediate aus Diphosphan-Rhodium(I)-Katalysatoren und Acetylaminozimtsäuren (Substrate) stützen sich bislang auf Rechnungen;^[6, 7] 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-

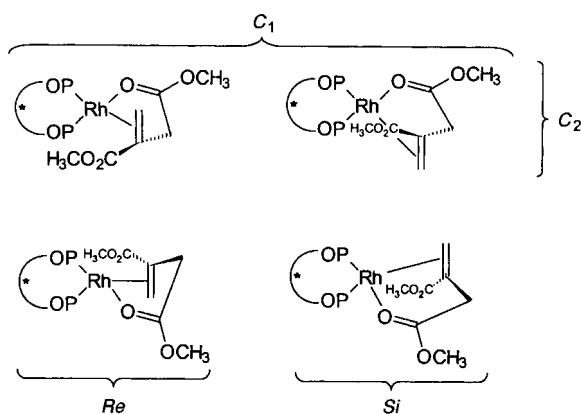


Abb. 1. Zahl der möglichen Katalysator-Substrat-Komplexe mit dem prochiralen Substrat **1**: Durch Koordination an der Doppelbindung (*Re* oder *Si*) entstehen, je nachdem, ob ein C_2 - oder ein C_1 -symmetrischer Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysator verwendet wird, vier bzw. zwei diastereomere Katalysator-Substrat-Komplexe.

[*] 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.

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. **b** experimentell nachweisen. Durch Vergleich der Hochfeldsignale in Abbildung 2b mit denen aus Simulatio-

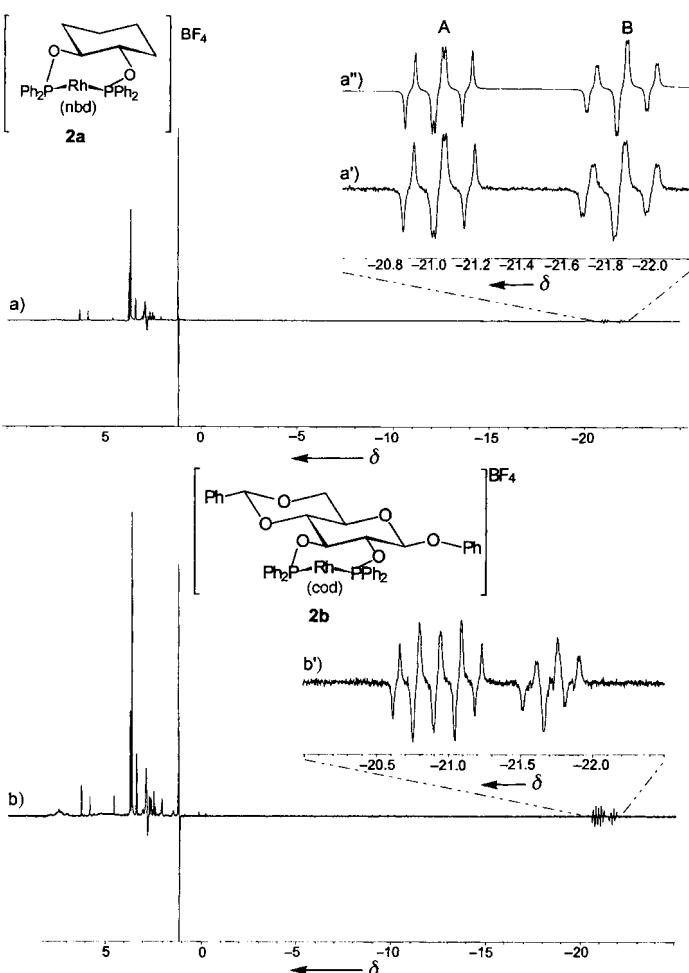


Abb. 2. a) ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz), das während der Hydrierung von **1** mit dem C_2 -symmetrischen Bisphosphinit-Rhodium(I)-Katalysator **2a** bei ca. -15°C und 3 bar $p\text{-H}_2$ -Druck aufgenommen wurde; a') vergrößerter Ausschnitt des Hochfeldsignalbereichs; die Signale sind auf einen Dihydrido-Katalysator-Substrat-Komplex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

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

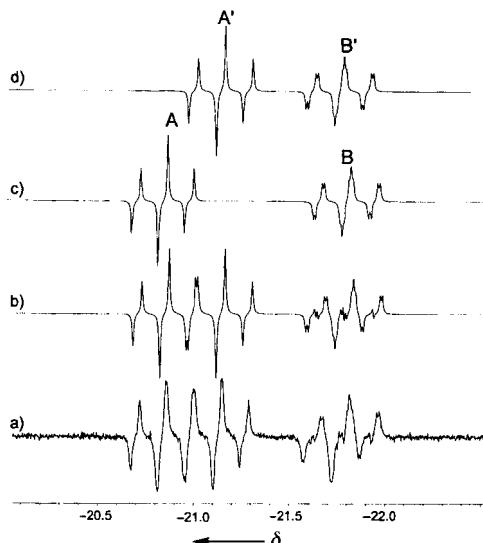
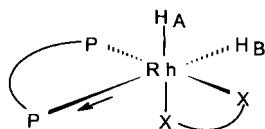


Abb. 3. Verifizierung des NMR-Parametersatzes der Dihydridosignale aus experimentell erhaltenen Spektren durch Vergleich mit denen aus Simulationsspektren: a) experimentell erhaltenes Spektrum; b) Additionsspektrum der Simulationsspektren c) und d); c), d) Simulationsspektren jeweils eines Dihydridokomplexes.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

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

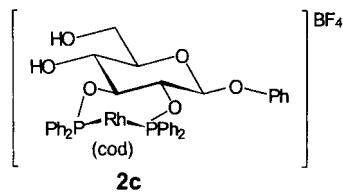
Zunächst ist noch keine Aussage möglich, ob die Koordination an der *Re*- oder *Si*-Seite des Substrats erfolgt und welche der Rhodium-Substrat-Bindungen die dz^2 -Position einnimmt. Bemerkenswert ist allerdings, daß bei keinem der Hochfeldsignale eine Kopplungskonstante von der Größenordnung einer $^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$ -Kopplungskonstante auftritt, die in oktaedrischen Phosphan-Rhodium-Komplexen gewöhnlich mehr als 100 Hz beträgt.^[2] Hingegen weisen die Polarisationssignale der Dihydridokomplexe chemische Verschiebungs- und Kopplungswerte auf, wie sie für Acetylaminozimtsäure-Monohydrido-Diphosphan-Rhodiumkomplexe üblich sind.^[10, 11] So liegen die gemessenen Kopplungskonstanten zwischen 26.2 und 29.5 Hz, wie es für $^1J(\text{Rh},\text{H})$ - und $^2J(\text{H},\text{P})_{\text{cis}}$ -Kopplungskonstanten typisch ist. Zusätzlich tritt bei den hochfeldverschobenen Multiplets 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 $^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$. In Schema 1 ist die Struktur des Dihydrido-Katalysator-SubstratKomplexes schematisch dargestellt. Die Verlängerung der zu H_B *trans*-ständigen Rh-P-Bindung ist zwar berücksichtigt, aber keine weitere Verzerrung der oktaedrischen Geometrie.^[7]



Schema 1. Wahrscheinliche Geometrie der Dihydridokomplexe. Eine Verlängerung der zu H_B *trans*-ständigen Rh-P-Bindung [7] könnte die Erklärung für die bis zu 4 Hz große Kopplungskonstante ($^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$) sowie die fehlende ($\text{H},\text{P})_{\text{cis}}$ -Kopplung ($^2J(\text{H},\text{P})_{\text{cis}}$) in den Multiplets 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.^[3, 12] Bei Hydrierung einer Lösung der reinen Präkatalysatoren (ohne Substrat) treten unter den üblichen Reaktionsbedingungen keine Polarisationssignale 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-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 μL **1** und jeweils 5 mg Katalysator gefüllt und p-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° 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, $J = 29.2, 26.2, 2^2J(\text{HH}) = -9.85$ Hz); -21.86 (dddd, $J = 29.2, 26.2, 2^2J(\text{HH}) = -9.85, J = 4$ Hz). Mit **2b**: A, B: $\delta = -20.78$ (ddd, $J = 27.5, 27.5, 2^2J(\text{HH}) = -9.5$ Hz); -21.76 (dddd, $J = 29.5, 27.5, 2^2J(\text{HH}) = -9.5, J = 2.5$ Hz); A': $\delta = -21.07$ (ddd, $J = 28, 28, 2^2J(\text{HH}) = -9.5$ Hz); -21.71 (dddd, $J = 29.5, 27.5, 2^2J(\text{HH}) = -9.5, J = 2.5$ 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 ergeben, 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 Polarisationssignale 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.