

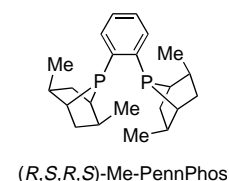
- [10] Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die durch Human-Arylsulfatase A katalysierte Hydrolyse von Schwefelsäureestern vorgeschlagen: G. Lukatela, N. Krauss, K. Theis, T. Selmer, V. Giesemann, K. von Figura, W. Saenger, *Biochemistry* **1998**, 37, 3654.
- [11] Aldehyd- und Keton-vermittelte Hydrolyse von α -Aminonitrilen: M. Paventi, F. L. Chubb, J. T. Edwards, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2114, zit. Lit.

Hochenantioselektive Hydrierung cyclische Enolacetate mit einem Rhodium-PennPhos-Komplex**

Qiongzhang Jiang, Dengming Xiao, Zhaoguo Zhang, Ping Cao und Xumu Zhang*

Die wachsende Nachfrage nach leistungsstarken und bequem verwendbaren chiralen Liganden und/oder Katalysatoren hat kürzlich den Fortschritt im Ligandendesign stark beschleunigt. Obwohl Standard-Liganden wie 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (BINAP) und 1,2-Bis(phospholano)benzol (DuPhos) verbreitete Anwendung in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung finden,^[1] erhielt man oft unerwartete Ergebnisse, wenn die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substrate verändert wurden. Bei unseren Bemühungen um die Entwicklung einer allgemeinen asymmetrischen Hydrierung von Ketonen wurde unser Interesse auf die Untersuchung einer verwandten Reaktion gelenkt: die enantioselektive Hydrierung einfach zugänglicher Enolacetate,^[2] die eine attraktive Alternative zur direkten Hydrierung nichtfunktionalisierter Ketone ist. Für die Verwendung von Enolacetaten spricht deren Fähigkeit, Metallsubstrate zu chelatisieren und dadurch deren Beweglichkeit einzuschränken, so daß bei der asymmetrischen Hydrierung eine hohe Enantioselektivität erzielt werden kann.^[3a-f] Während bei der asymmetrischen Hydrierung einiger acyclischer Enolester gute bis sehr gute Enantioselektivitäten erreicht wurden^[3] (z. B. durch Rh-DuPhos-katalysierte Hydrierung von Enolacetaten mit elektronenziehenden Carboxylatgruppen^[3i]), wurde die asymmetrische Hydrierung cyclischer Enolacetate bisher nicht beschrieben. Vor kurzem haben wir eine neue Gruppe von elektronenreichen und konformativ starren chiralen Bisphosphanen entwickelt. Ein Beispiel für diese *P,P'*-1,2-Phenylenbis(*endo*-2,5-dialkyl-7-

phosphabicyclo[2.2.1]heptane) (PennPhos) ist (*R,S,R,S*)-Me-PennPhos. Mit einem Rh-PennPhos-Komplex wurde gezeigt, daß dieser die Hydrierung einfacher Ketone effizient und enantioselektiv katalysiert.^[4c] Im folgenden berichten wir



über die erste hoch enantioselektive, durch einen Rh-PennPhos-Komplex katalysierte Hydrierung cyclischer Enolacetate.

Mit 3,4-Dihydronaphth-1-ylacetat als Substrat optimierten wir zunächst die Reaktion (Tabelle 1). Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur und einem Anfangswasserstoffdruck von 1.7 bar in 24 h durchgeführt. Der Katalysator wurde in situ hergestellt, indem eine Lösung der Rh-Vorstufe $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) und des Liganden im Substrat/[Rh]/Liganden-Verhältnis 1:0.01:0.011 eingesetzt wurde. Verglichen mit Toluol und CH_2Cl_2 sind THF und MeOH die besseren Lösungsmittel für die durch Rh-(*R,S,R,S*)-Me-PennPhos katalysierte asymmetrische Hydrierung (Tabelle 1, Nr. 1–4). Bei Verwendung der Katalysator-

Tabelle 1. Rhodiumkatalysierte Hydrierung von 3,4-Dihydronaphth-1-ylacetat.^[a]

Nr.	Ligand	Lösungsmittel	Umsatz [%]	ee [%] (Konfig.) ^[b]
1	(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	Toluol	64	98.3 (<i>R</i>)
2	(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	CH_2Cl_2	100	86.8 (<i>R</i>)
3	(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	98.7 (<i>R</i>)
4	(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	MeOH	100	99.1 (<i>R</i>)
5 ^[c]	(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	MeOH	99.2	98.3 (<i>R</i>)
6	(<i>R</i>)-BINAP	THF	2.4	18.0 (<i>R</i>)
7	(<i>R</i>)-BINAP	MeOH	1.9	3.1 (<i>R</i>)
8	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos	THF	1.3	12.3 (<i>S</i>)
9	(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos	MeOH	— ^[d]	— ^[d]

[a] Einzelheiten siehe Text und *Experimentelles*. [b] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch Gaschromatographie mit einer Supelco-Chiral-Select-1000-Säule bestimmt. Die absolute Konfiguration ließ sich aus der optischen Drehung ableiten. [c] Als Katalysatorvorstufe wurde $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ verwendet. [d] Keine Umsetzung.

vorstufe $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ und des Liganden PennPhos (Nr. 4) als Standardkombination wurden bis zu 99% ee bei der Hydrierung von 3,4-Dihydronaphth-1-ylacetat in MeOH erreicht. Auch die neutrale Rh-Vorstufe $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ist geeignet (Nr. 5), obwohl der Enantiomerenüberschuß in diesem Fall niedriger ist als bei Verwendung der kationischen Vorstufe $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$. Interessanterweise sind bezüglich Enantioselektivität und Aktivität sowohl Rh-BINAP- als auch Rh-DuPhos-Verbindungen keine effizienten Katalysatoren bei der Hydrierung von 3,4-Dihydronaphth-1-ylacetat (Nr. 6–8). Im Unterschied zu den hervorragenden ee-Werten, die in der Rh-DuPhos-katalysierten Hydrierung elektronenarmer Enolacetate erzielt werden, die Carboxylatgruppen in α -Stellung tragen,^[3i] erhielten wir schlechte Enantioselektivitäten, wenn elektronenreiche cyclische Enolacetate eingesetzt wurden (Nr. 8 und 9).

[*] Prof. X. Zhang, Dr. Q. Jiang, D. Xiao, Dr. Z. Zhang, P. Cao
Department of Chemistry
The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)
Fax: (+1) 814-863-8403
E-mail: xumu@chem.psu.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Camille und Henry Dreyfus New Faculty Award und Teaching Scholar Award, einen ONR Young Investigator Award und einen DuPont Young Faculty Award sowie von Catalytica Pharmaceuticals und von DuPont Agrochemical Products gefördert. Wir danken den Firmen Johnson Matthey Inc. für die Bereitstellung der Edelmetalle und Supelco für ein Geschenk chiraler GC-Säulen. PennPhos = *P,P'*-1,2-Phenylenbis(*endo*-2,5-dialkyl-7-phosphabicyclo[2.2.1]heptan).

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden sowohl einige cyclische als auch acyclische Enolacetate in Gegenwart von Rh-Diphosphan-Katalysatoren hydriert (Tabelle 2). Auch das von 1-Indanon abgeleitete Enolacetat wurde in Gegenwart des Rh-(*R,S,R,S*)-Me-PennPhos-Komplexes hoch enantioselektiv hydriert (Nr. 2). Demgegenüber lagen die mit Rh-BINAP- oder Rh-Me-DuPhos-Komplexen erzielten *ee*-Werte erheblich niedriger (Nr. 3 und 4). Die Hydrierung eines substituierten 3,4-Dihydronaphth-1-ylacetates unter Verwendung des Katalysatorsystems Rh-(*R,S,R,S*)-Me-PennPhos gab außerordentlich hohe Enantioselektivitäten (Nr. 5 und 6). Die hoch enantioselektive Hydrierung fünf- und sechsgliedriger cyclischer Enolacetate ist ein praktikabler präparativer Zugang zu den entsprechenden chiralen sekundären Alkoholen.

Mit dem Rh-(*R,S,R,S*)-Me-PennPhos-Katalysator wurden auch einige acyclische Enolacetate hydriert (Nr. 7–13). Die Enantioselektivitäten lagen aber niedriger als die, die bei den cyclischen Enolacetaten erreicht wurden. Durch Veränderung der sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser acyclischen Enolacetate wurden die Enantioselektivitäten kaum

beeinflusst (80–85 % *ee*). Beim Acetophenon-Enolacetat war die mit Rh-(*R,S,R,S*)-Me-PennPhos erzielte Enantioselektivität (Nr. 7 und 8) ähnlich hoch wie die mit den Rh-DuPhos-Verbindungen erhaltene (77 % *ee* in THF mit [Rh(Me-duphos)(cod)]BF₄; 89 % *ee* in MeOH mit [Rh(Me-duphos)(cod)]OTf^[3] (OTf = Trifluormethansulfonat)). Durch weitere strukturelle Modifizierungen der Rh-PennPhos-Komplexe sollte man zu einem praktikablen Katalysator zur Hydrierung elektronenreicher acyclischer Enolacetate gelangen können.

Unklar ist der Grund für die hoch enantioselektive Hydrierung der cyclischen Enolacetate. Phosphabicyclo[2.2.1]heptane sind elektronenreiche Liganden mit starrer Konformation und einer genau definierten tiefen chiralen Bindungstasche. Unsere bisherigen Arbeiten haben ergeben, daß dieses neue Motiv dem Katalysatorsystem wertvolle Eigenschaften verleiht.^[4] Da Enolacetate in aller Regel chelatisierende Substrate sind, könnte die starre Geometrie der cyclischen Enolacetate, im Unterschied zur Situation bei den weniger starren acyclischen Enolacetaten, die Erkennung durch chirale Übergangsmetallkomplexe fördern.

Experimentelles

Sämtliche Reaktionen und Arbeitsschritte wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten oder unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Toluol und THF wurden unter Stickstoff über Natrium/Benzophenon destilliert. CH₂Cl₂ wurde über CaH₂ destilliert. MeOH wurde über Mg unter Stickstoff destilliert. Der chirale PennPhos-Liganden wurde nach Lit. [4c] hergestellt. Die gaschromatographischen Analysen wurden auf Hewlett-Packard-Gaschromatographen 5890 und 6890 unter Verwendung einer Chiral-Select-1000-Säule (15 m × 0.25 mm (Innendurchmesser), Trägergas: He (1 mL min⁻¹)) durchgeführt.














Allgemeine Versuchsbeschreibung der asymmetrischen Hydrierung: Zu einer Lösung von [Rh(cod)₂]BF₄ (5.0 mg, 0.012 mmol) in MeOH (10 mL) in einem Handschuhkasten wurde (*R,S,R,S*)-Me-PennPhos (0.15 mL einer 0.1 M Lösung in MeOH, 0.015 mmol) gegeben. Nachdem das Gemisch 30 min gerührt worden war, wurde das Enolacetat (1.2 mmol) zugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur und bei einem Wasserstoffdruck von 1.7 bar 24 h hydriert. Nach Ablassen des Wasserstoffgases wurde das Reaktionsgemisch durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Der Enantiomerenüberschuß wurde ohne weitere Reinigung durch Kapillar-Gaschromatographie bestimmt. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde bestimmt, indem die ihre gemessenen Drehwerte mit denen chiraler Acetate verglichen wurden, die aus einfach zugänglichen sekundären Alkoholen hergestellt worden waren.

Eingegangen am 27. August 1998 [Z12345]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 516–518

Stichwörter: Alkohole • Asymmetrische Katalyse • Enole • Hydrierungen • Rhodium

Tabelle 2. Rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung von Enolacetaten.^[a]

Nr.	Substrat	Ligand	Lösungsmittel	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Konfig.) ^[b]
1		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	MeOH	100	99.1 (<i>R</i>)
2		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	MeOH	100	98.2 (<i>R</i>)
3		(<i>R</i>)-BINAP	MeOH	5.0	66.1 (<i>R</i>)
4		(<i>R,R</i>)-Me-DuPhos	MeOH	4.9	69.4 (<i>R</i>)
5		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	MeOH	100	> 99 (<i>R</i>)
6		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	98.5 (<i>R</i>)
7		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	84.8 (<i>R</i>)
8		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	MeOH	100	83.5 (<i>R</i>)
9		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	80.9 (<i>R</i>)
10		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	83.9 (<i>R</i>)
11		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	83.0 (<i>R</i>)
12		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	80.9 (<i>R</i>)
13		(<i>R,S,R,S</i>)-Me-PennPhos	THF	100	82.0 (<i>R</i>)

[a] Einzelheiten siehe Text und *Experimentelles*. [b] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch Gaschromatographie mit einer Supelco-Chiral-Select-1000-Säule bestimmt. Die absolute Konfiguration ließ sich aus dem Drehwert ableiten.

- [1] a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**; b) R. A. Sheldon, *Chirotechnology*, Marcel Dekker, New York, **1993**; c) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; d) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345; e) M. J. Burk, M. F. Gross, G. P. Harper, C. S. Kalberg, J. R. Lee, J. P. Martinez, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 37.
- [2] Synthese von Enolestern: R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, **1989**, S. 743.
- [3] Ausgewählte Beispiele für die asymmetrische Hydrierung von Enolacetaten: a) K. E. Koenig, G. L. Bachman, B. D. Vineyard, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2362; b) R. E. Merrill, *ChemTech* **1981**, 118; c) T. Hayashi, K. Kanehira, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4417; d) J. M. Brown, B. A. Murrer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 489;

- e) K. E. Koenig in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 71; f) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518; g) T. Ohta, T. Miyake, N. Seido, H. Kumabayashi, S. Akutagawa, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 635; h) Y. Cramer, R. Schmid, T. Siegfried (Hoffmann-La Roche AG), EP-B 0691325 A1, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 260450x]; i) M. J. Burk, C. S. Kalberg, A. Pizzano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4345; j) N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5505.
- [4] a) G. Zhu, Z. Chen, Q. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3836; b) Z. Chen, Q. Jiang, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, C. Guo, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4521; c) Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1100.

Die Hume-Rothery-Phase $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$: voneinander separierte Zn_{13} -Cluster in einem kubisch-primitiven Wirtgitter**

Ulrich Häussermann,* Per Viklund, Christer Svensson, Sten Eriksson, Pedro Berastegui und Sven Lidin

Intermetallische Verbindungen folgen nicht den einfachen, von Chemikern aufgestellten Elektronenzählregeln, die die Verknüpfung der Elektronenzahl mit bestimmten geometrischen Anordnungen der Atome ermöglichen. Daher sind Aussagen über die Stabilität der Strukturen und über chemische Bindungen in solchen Verbindungen nach wie vor schwierig.^[1, 2] Es gibt jedoch eine Reihe intermetallischer Verbindungen, bei denen die Valenzelektronenkonzentration (= mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom) in Hinblick auf die Stabilität der Struktur eine entscheidende Rolle spielt. Diese Verbindungen werden als Elektronenverbindungen^[3] oder Hume-Rothery-Phasen^[4] bezeichnet. Eine Gruppe solcher Hume-Rothery-Phasen enthält E-reiche T_mE_n -Systeme ($n/m \geq 3$), wobei T ein Übergangsmetall aus den Gruppen V–Co und E vorzugsweise Al oder Ga ist. In diesen Verbindungen sind die Übergangsmetallatome gleichmäßig in einer Matrix aus E-Atomen verteilt. Oft sind die erhaltenen Strukturen (z. B. VAl_{10} , WAl_{12} , MnAl_6 , Co_2Al_9 , MnGa_4 , V_8Ga_{41} und V_7Al_{45}) sehr groß und komplex. Bemerkenswerterweise sind die T-Atome so weit wie möglich voneinander entfernt und somit nur von E-Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben. Die resultierenden ziemlich regulären

TE_p -Koordinationspolyeder ($p = 8-12$) liegen als diskrete Einheiten (VAl_{10} , WAl_{12}), als eckenverknüpfte (Co_2Al_9 , MnGa_4 , V_8Ga_{41}) oder als kantenverknüpfte (MnAl_6) Netzwerke vor. Viele dieser T_mE_n -Hume-Rothery-Phasen wurden bereits vor 20 Jahren hergestellt und charakterisiert, erlebten aber kürzlich mit der Entdeckung weiterer Beispiele (z. B. MoAl_6 , WAl_6 , $\text{Mo}_5\text{Al}_{22}$ und $\text{Mo}_7\text{Sn}_{12}\text{Zn}_{40}$) durch Hillebrecht und Mitarbeiter eine Renaissance.^[5]

Die Ursache für die wichtige Rolle, die die Valenzelektronenkonzentration im Hinblick auf die Stabilität dieser Gruppe von Hume-Rothery-Phasen spielt, ist eine ausgeprägte Pseudobandlücke in der Zustandsdichte (density of states, DOS), eine Folge der starken Bindung zwischen T- und E-Atomen.^[6] Wir möchten die charakteristischen Merkmale der Elektronenstruktur dieser Verbindungen anhand der DOS von V_8Ga_{41} ^[7] veranschaulichen (Abbildung 1 a): Bei

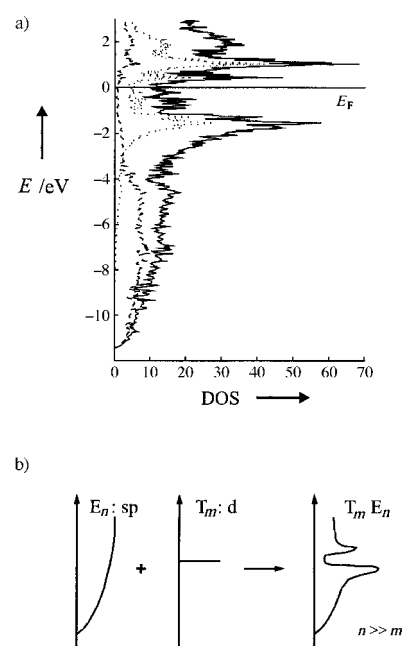


Abbildung 1. a) Gesamtzustandsdichte (Zustände eV^{-1}), d-Orbitalbeiträge von V (gepunktete Linien) und s-Orbitalbeiträge von Ga (gestrichelte Linien) bei V_8Ga_{41} (LMTO-ASA-Berechnungen). b) Schematischer Aufbau der T_mE_n -Hume-Rothery-Phasen als Störung der Zustandsdichte der E-Atom-Matrix durch d-Zustände der T-Atome.

niedriger Energie dominieren annähernd parabelförmig verteilte Zustände (ähnlich Zuständen freier Elektronen) die DOS. Sie stammen von den sp-Bändern der E-Atom-Matrix, die bei höherer Energie durch die Interaktion mit den d-Zuständen des T-Atoms gestört werden. Die starke d-sp-Wechselwirkung in diesen Verbindungen führt zu einer Pseudobandlücke (oder manchmal sogar einer schmalen echten Bandlücke) bei oder nahe dem Fermi-Niveau (E_F), das bindende und antibindende d-sp-Zustände trennt. Abbildung 1 b faßt auf vereinfachte Art den Aufbau der Zustandsdichte von T_mE_n -Hume-Rothery-Phasen zusammen. Als Folge davon repräsentieren die TE_p -Koordinationspolyeder stark gebundene Einheiten, wobei die Lage der Pseudobandlücke die optimale Valenzelektronenkonzentration oder

[*] Dr. U. Häussermann, Prof. S. Lidin
Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University
10691 Stockholm (Schweden)
Fax: (+46)8-152187
E-mail: ulrich@inorg.su.se
P. Viklund, Dr. C. Svensson
Department of Inorganic Chemistry 2
Lund University (Schweden)
Dr. S. Eriksson
Studsvik Neutron Research Laboratory
Uppsala University (Schweden)
Dr. P. Berastegui
ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory
Chilton, Didcot, Oxon (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish National Science Research Council (NFR) und der Göran Gustafsson Foundation unterstützt.