

- Diederich, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1964; j) K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399; k) R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, *1057*; l) L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudieu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1352; m) O. Mongin, A. Gossauer, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6835; n) M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165.
- [2] a) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *39*; b) M. J. Crossley, P. L. Burn, *Chem. Commun.* **1991**, *1569*; c) M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Prasker, *Chem. Commun.* **1995**, *2379*.
- [3] a) L. Jaquinod, O. Siri, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, *1261*; b) M. G. H. Vicente, M. T. Cancilla, C. B. Lebrilla, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, *2355*.
- [4] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, *93*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, *135*.
- [5] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, *337*.
- [6] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, *140*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, *176*.
- [7] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, *386*.
- [8] Eine MALDI-TOF-MS-Analyse ergab relative Molekülmassen von 2260 (monochlorierte Triporphyrine) und 2295 (dichlorierte Triporphyrine) für die Triporphyrinfraktion sowie 2970 (Tetraporphyrine), 3000 (monochlorierte Tetraporphyrine) und 3032 (dichlorierte Tetraporphyrine) für die Tetraporphyrinfraktion. Die Triporphyrin- und die Tetraporphyrinfraktion absorbieren bei 405, 555, 765 und 899 nm bzw. bei 407, 559, 776 und 910 nm.
- [9] N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, *55*.
- [10] 1:1-Gemisch aus *meso*-chloriertem und -bromiertem Porphyrin.
- [11] Kristallstrukturdaten von **8**· $2\text{C}_6\text{H}_{14}$ :  $\text{C}_{124}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{Ni}_2\cdot4\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $M_r = 2204.63$ , Kristall aus  $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{14}$ , Kristallabmessungen  $0.2 \times 0.3 \times 0.25$  mm, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $a = 14.807(1)$ ,  $b = 15.293(1)$ ,  $c = 16.595(1)$  Å,  $\alpha = 68.256(4)$ ,  $\beta = 77.287(5)$ ,  $\gamma = 75.368(5)$ °,  $V = 3344$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.09$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{Mo}} = 3.23$  cm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 27.5$ °. 11968 gemessene Reflexe,  $R_1 = 0.093$  für 8446 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $wR_2 = 0.114$  für alle gemessenen Reflexe. Die Beugungsdaten wurden mit einem Flächenzähler-Diffraktometer Mac Science DIP-2020K gesammelt (105 K,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit allen beobachteten Reflexen gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen einbezogen. Verwendete Programme: Strukturbestimmung mit SIR92 und Verfeinerung mit teXane für Windows. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133210“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] In diesem Fall wurde kein *meso*-chloriertes Produkt erhalten. Ein möglicher Mechanismus für die *meso*-Bromierung verläuft angesichts der Tatsache, dass BAHA die einzige verfügbare Bromquelle ist, über die Abstraktion eines Bromatoms durch ein Metalloporphyrin-*meso*-Radikal.
- [13] M. Terazima, H. Shimidzu, A. Osuka, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 2946.
- [14] J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 353.
- [15] Die Redoxpotentiale wurden cyclovoltammetrisch in  $\text{CHCl}_3$  gegen  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$  gemessen.
- [16] Nach dem Einreichen dieses Beitrags erfuhren wir, dass bei der Reaktion von **1** mit  $\text{TeCl}_4$  das analoge doppelt *meso*- $\beta$ -verknüpfte Diporphyrin ohne Chlorsubstituent in der *meso*-Position gebildet wurde: K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1967.

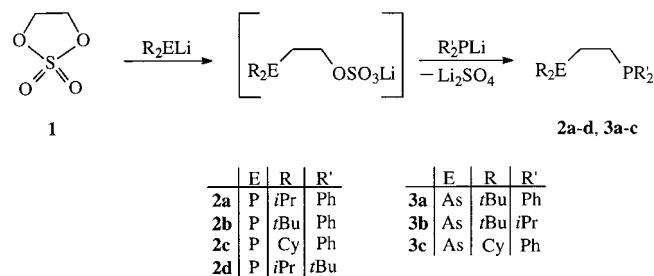
## Ein neuer Weg zu unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethanen und 1-Arsanyl-2-phosphanyl Ethanen mit und ohne stereogenes Zentrum\*\*

Guido Fries, Justin Wolf, Matthias Pfeiffer,  
Dietmar Stalke und Helmut Werner\*

*Professor Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet*

Ditertiäre Phosphane der allgemeinen Zusammensetzung 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2$  zählen zu den am häufigsten verwendeten Chelatliganden in der Koordinationschemie.<sup>[1]</sup> Die bekannten, 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan (dmpe), werden nach etablierten Verfahren entweder aus 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und  $\text{NaPPh}_2$ ,<sup>[2]</sup> aus 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{HPPH}_2$  und  $\text{NaOH}$ ,<sup>[3]</sup> oder aus 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PCl})_2$  und  $\text{CH}_3\text{MgI}$  im Überschuss<sup>[4]</sup> hergestellt. 1,2-Bis(phosphanyl)ethane mit unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen wie  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  oder  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PnBu}_2$  sind durch schrittweise Umsetzung von Dimethylvinylthiophosphoran mit  $\text{HPR}'_2$  und  $\text{LiAlH}_4^{[5]}$  oder durch Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  mit  $\text{LiPPr}'$  und nachfolgende Hydrolyse zugänglich.<sup>[6]</sup> Die Ausbeuten sind hierbei allerdings in den meisten Fällen recht mäßig (Ausnahme:  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), selten erreichen sie mehr als 50%.

Wir haben uns bei der Suche nach reaktiven, koordinativ ungesättigten Rhodium- und Rutheniumkomplexen, die für Metall-katalysierte C-C-Verknüpfungen eingesetzt werden können,<sup>[7]</sup> für die Ligandeneigenschaften von unsymmetrisch substituierten 1,2-Bis(phosphanyl)ethanen interessiert und stellen hier eine einfache und allgemein anwendbare Ein-topfsynthese für diese Verbindungen vor. Ausgangsverbindung für **2a–d** ist das cyclische Sulfat **1** (Schema 1), das bei



Schema 1. Synthese von **2a–d** und **3a–c**. Cy = Cyclohexyl.

der Umsetzung von 1,2-Ethanol mit  $\text{SOCl}_2$  und anschließender katalytischer Oxidation mit  $\text{NaIO}_4$  entsteht.<sup>[8, 9]</sup> Die Spaltung einer der C-O-Bindungen von **1** und die damit einhergehende Öffnung des Fünfrings erfolgt bei Zugabe des Lithiumphosphids  $\text{LiPPr}'_2$  zu einer Lösung von **1** in THF bei

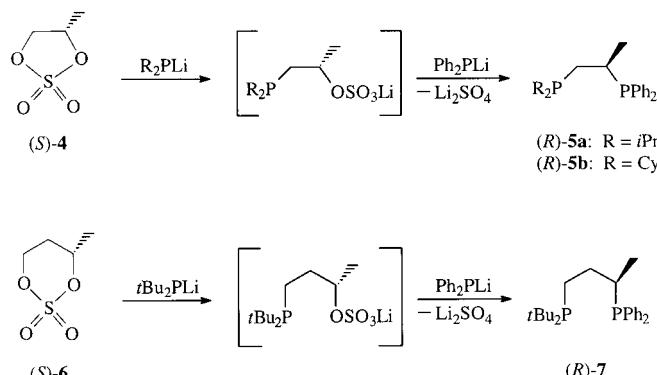
[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. G. Fries, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. M. Pfeiffer, Prof. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

–70 °C rasch und quantitativ. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und erneutem Abkühlen auf –70 °C wird das zweite P-Nucleophil LiPR<sub>2</sub> zugegeben, das die Substitution der Sulfatgruppe durch die PR<sub>2</sub>-Einheit bewirkt. Die hydrolytische Aufarbeitung liefert schließlich einen öligen Rückstand, der im Kugelrohr bei 2.5 mbar destilliert wird. Im Fall von **2a**, **2b** und **2d** erhält man farblose, hoch viskose Flüssigkeiten, während **2c** nach Umkristallisieren aus Methanol in Form farbloser Kristalle isoliert wird. Die Ausbeuten betragen für **2a–c** 65–75 % und für **2d** 30 %.

Die Eintopfsynthese der erstmals hergestellten unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethane **2a–d** zeichnet sich nicht nur durch einfache Durchführbarkeit, kurze Reaktionszeiten und hohe Effizienz (Ausnahme **2d**) aus, sondern sie lässt sich auch auf 1-Arsanyl-2-phosphanylethane übertragen (siehe Schema 1). Von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung R<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub> waren bisher nur Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub><sup>[10]</sup> und Me<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub><sup>[11]</sup> bekannt, wobei von letzterem noch keine genaue Synthesevorschrift und keine analytischen Daten vorliegen. Nach der von uns entwickelten Methode sind die Chelatliganden **3a–c** problemlos und mit guten Ausbeuten erhältlich. Bei der Herstellung von **2a–c** sowie von **3a** und **3c** ist lediglich zu beachten, dass zuerst das stärkere Nucleophil (z.B. LiPiPr<sub>2</sub> für **2a** oder LiAs*t*Bu<sub>2</sub> für **3a**) und danach das schwächere (LiPPh<sub>2</sub> für **2a** und **3a**) zugesetzt wird. Ändert man diese Reihenfolge, so werden Produktgemische erhalten.

Nach den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen gehen wir davon aus, dass sowohl für die 1,2-Bis(phosphanyl)ethane als auch für die As,P-Analoga das Substitutionsmuster an den Donoratomen breit varierbar ist. Ebenso wichtig wie die Variierbarkeit der Substituenten R und R' erscheint jedoch vor allem im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Katalyse<sup>[12]</sup> die Tatsache, dass nach der hier vorgestellten Synthesemethode auch chirale unsymmetrische Chelatliganden des Typs R<sub>2</sub>PCH(R')CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub> zugänglich sind. In Schema 2 sind hierfür zwei Beispiele angegeben. Zunächst haben



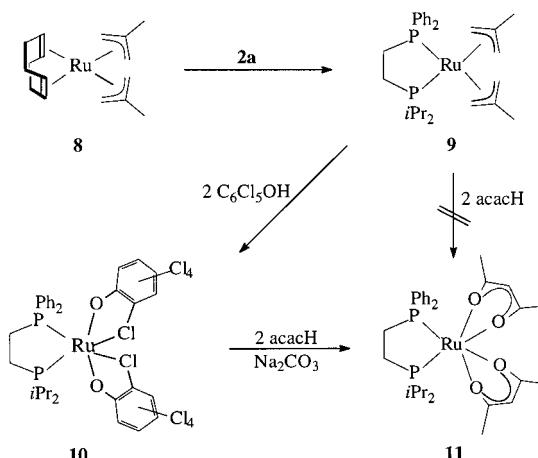
Schema 2. Synthese von **5a**, **5b** und **7**.

wir das Racemat des cyclischen Sulfats **4** eingesetzt und das Produkt nach analoger Aufarbeitung wie für **2a–d** isoliert. Bei Verwendung des (*S*)-Enantiomers von **4** entsteht in einer völlig regioselektiven, unter Inversion am stereogenen Zentrum verlaufenden Reaktion das (*R*)-Enantiomer **5a** bzw. **5b**. Die Ausbeute von **5a** und **5b** beträgt knapp 40 % und ist mit

der von PROPHOS<sup>[13]</sup> und CYCPHOS<sup>[14]</sup> (beide Verbindungen wurden aus dem entsprechenden chiralen Bis(tosylat) und zwei Äquivalenten LiPPh<sub>2</sub> hergestellt) vergleichbar. Die Drehwerte [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> von **5a** und **5b** betragen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 201° und +167°, was dem Drehwert [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +186° von PROPHOS entspricht.<sup>[13]</sup>

Um den Anwendungsbereich der Methode noch zu erweitern, haben wir auch das chirale unsymmetrische 1,3-Bis(phosphanyl)propan (*R*)-**7** synthetisiert (Schema 2) und hierfür einen Drehwert [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +39° (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bestimmt. Mit (*R*)-**7** verwandte enantiomerenreine 1,3-Bis(phosphanyl)-propan-Derivate R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(X)CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub> mit einer OH- oder OR-Gruppe am zentralen Kohlenstoffatom wurden in jüngster Zeit von Huttner und Mitarbeitern aus Epichlorhydrinen hergestellt und die entsprechenden kationischen Rhodiumkomplexe [C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Rh{R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(X)CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>}]<sup>+</sup> als Prækatalysatoren bei der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)-Acetamidozimtsäure getestet.<sup>[15]</sup> Gulyas, Arva und Bakos berichteten kürzlich über die Synthese des chiralen Sulfats Ph<sub>2</sub>PCH(Me)CH<sub>2</sub>CH(Me)OSO<sub>3</sub>Li, das wasserlöslich ist und in einer Zweiphasenreaktion als Cokatalysator bei der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt wurde.<sup>[16]</sup> Es ähnelt in seiner Zusammensetzung der (nicht isolierten) Zwischenstufe, die bei der Umsetzung von (*S*)-**6** mit *t*Bu<sub>2</sub>PLi entsteht. Die Verbindung (*R*)-**7** wurde ebenso wie die Bis(phosphanyl)ethane **2a–d** sowie (*R*)-**5a** und **5b** sowie die 1-Arsanyl-2-phosphanylethane **3a–c** elementaranalytisch und durch die NMR- und Massenspektren (teilweise als Oxide) charakterisiert.

Als Test für die Koordinationseigenschaften der unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethane haben wir anknüpfend an Arbeiten von Jolly<sup>[17]</sup> und Leitner<sup>[18]</sup> die 1,5-Cyclooctadienruthenium-Verbindung **8**<sup>[19]</sup> mit **2a** in Hexan (4 h Rückfluss) umgesetzt und das Substitutionsprodukt **9** als gelben, wenig luftempfindlichen Feststoff in 72 % Ausbeute isoliert (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **9–11**. acacH = Acetylaceton.

Während **9** auch bei höheren Temperaturen nicht mit Acetylacetron reagiert, bildet sich bei der Umsetzung von **9** mit 2 Äquivalenten Pentachlorphenol nahezu quantitativ der Komplex **10**. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **10** (in [D<sub>8</sub>]Toluol) beobachtet man sowohl bei 295 K als auch bei 188 K

interessanterweise nur jeweils ein Signal für die *ortho*- und *meta*-C-Atome der  $\text{OC}_6\text{Cl}_5$ -Einheiten. Dies lässt darauf schließen, dass in Lösung ein dynamisches System vorliegt, bei dem die beiden *ortho*-ständigen Chloratome schnell in Bezug auf die NMR-Zeitskala alternierend an das Metallzentrum koordinieren. Die Festkörperstruktur von **10** (Abbildung 1) belegt,<sup>[20]</sup> dass schwache Ru-Cl-Wechselwirkungen

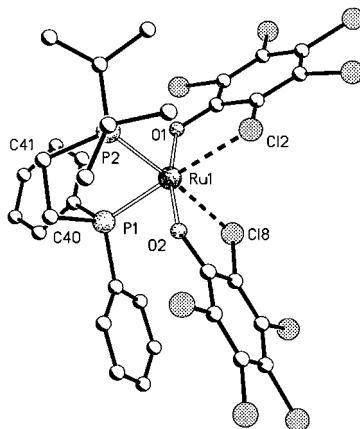


Abbildung 1. Struktur von **10** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ru-P1 2.2341(13), Ru-P2 2.2578(13), Ru-O1 2.088(3), Ru-O2 2.078(3), Ru-Cl2 2.5240(13), Ru-Cl8 2.4978(13); P1-Ru-P2 84.32(5), P1-Ru-O1 99.45(9), P1-Ru-O2 89.24(9), P1-Ru-Cl2 176.70(4), P1-Ru-Cl8 94.03(5), P2-Ru-O1 94.51(9), P2-Ru-O2 93.00(8), P2-Ru-Cl2 98.90(5), P2-Ru-Cl8 174.32(4), O1-Ru-O2 169.03(11), O1-Ru-Cl2 79.60(9), O1-Ru-Cl8 91.12(9), O2-Ru-Cl2 91.34(9), O2-Ru-Cl8 81.53(8), Cl2-Ru-Cl8 82.85(4). Das nicht koordinierende THF-Molekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

existieren, die mit denjenigen zwischen Übergangsmetallen und C-Cl-Bindungen vergleichbar sind.<sup>[21]</sup> Die Ru-Cl-Abstände in **10** von 2.498(1) und 2.524(1) sind signifikant länger als in den Verbindungen *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (2.4325(12)  $\text{\AA}$ )<sup>[22]</sup> und *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (2.426(1)  $\text{\AA}$ ),<sup>[23]</sup> in denen „normale“ kovalente Ru-Cl-Bindungen vorliegen (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan).

Im Unterschied zu **9** reagiert **10** mit Acetylaceton in Gegenwart von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum Chelatkomplex **11**, der als gelber luftstabilier Feststoff in 89% Ausbeute isoliert wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass **10** als maskierte „14-Elektronen-Verbindung“ betrachtet werden kann, die durch die zusätzliche Koordination der *ortho*-ständigen Chloratome an das Metall vor einer Oligomerisierung oder einem Zerfall geschützt ist. Seit kurzem gibt es durch die Arbeiten von Baratta et al.<sup>[24]</sup> ein zweites Beispiel für einen Ruthenium(II)-Komplex mit einer formalen 14-Elektronen-Konfiguration; in diesem Fall wird der Elektronenmangel am Zentralatom durch zwei starke agostische Ru  $\cdots$  C-H-Bindungen kompensiert.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. <sup>31</sup>P-NMR: 81.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>; MS: CI, Isobutan, 150 eV.

**2a:** Eine Lösung von 1.68 g (14.24 mmol) iPr<sub>2</sub>PH in 25 mL THF wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 8.1 mL (14.24 mmol) einer 1.76 M Lösung von nBuLi in THF versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 min Rühren wird die Lösung erneut auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.77 g (14.24 mmol) **1** in 45 mL THF

gegeben, wobei eine sofortige Entfärbung eintritt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 30 min gerührt und danach das Reaktionsgemisch auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von Ph<sub>2</sub>PLi in THF, hergestellt aus 2.63 g (14.11 mmol) Ph<sub>2</sub>PH und 8.0 mL (14.11 mmol) einer 1.76 M Lösung von nBuLi in 20 mL THF, wird die Lösung wiederum langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 50 mL Diethylether gelöst, die Lösung mit 20 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird zweimal mit jeweils 10 mL Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein öliger Rückstand, der im Kugelrohr bei 2.5 mbar destilliert wird. Man erhält eine farblose, hoch viskose, luftempfindliche Flüssigkeit. Ausbeute: 3.55 g (76%); Sdp. 200 °C (2.5 mbar); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.41 (m, 10 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.20 (m, 2 H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.73 (m, 2 H; PCHCH<sub>3</sub>), 1.48 (m, 2 H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.08 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 11.7,  $J(\text{H},\text{H})$  = 6.9 Hz, 6 H; PCHCH<sub>3</sub>), 1.02 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 9.0,  $J(\text{H},\text{H})$  = 7.1 Hz, 6 H; PCHCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.2 (d,  $J(\text{P},\text{C})$  = 13.9 Hz; *ipso*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.5 (d,  $J(\text{P},\text{C})$  = 18.5 Hz; *ortho*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.1 (s; *para*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.0 (d,  $J(\text{P},\text{C})$  = 12.0 Hz; *meta*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 26.3 (dd,  $J(\text{P}^1,\text{C})$  = 20.4,  $J(\text{P}^2,\text{C})$  = 12.9 Hz; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 23.0 (d,  $J(\text{P},\text{C})$  = 12.9 Hz; PCHCH<sub>3</sub>), 19.8 (d,  $J(\text{P},\text{C})$  = 14.8 Hz; PCHCH<sub>3</sub>), 18.7 (d,  $J(\text{P},\text{C})$  = 10.2 Hz; PCHCH<sub>3</sub>), 17.2 (dd,  $J(\text{P}^1,\text{C})$  = 19.4,  $J(\text{P}^2,\text{C})$  = 15.7 Hz; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 10.3 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 33.0 Hz; iPr<sub>2</sub>P), -11.9 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 33.0 Hz; Ph<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 331 (5.3) [M+1]<sup>+</sup>, 187 (14.3) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>, 119 (9.0) [iPr<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>. Die Synthese von **2b–d** erfolgt analog zu **2a**; man erhält **2c** nach Umkristallisieren aus Methanol in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle; **2b** und **2d** sind farblose, hoch viskose, luftempfindliche Flüssigkeiten. Ausbeute 70% (**2b**), 65% (**2c**), 30% (**2d**). Ausgewählte Daten: **2b**: Sdp. 190 °C (2.5 mbar); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 36.4 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 34.3 Hz; tBu<sub>2</sub>P), -12.3 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 34.3 Hz; Ph<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 359 (22.9) [M+1]<sup>+</sup>, 187 (4.4) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>, 147 (3.2) [tBu<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>; **2c**: Schmp. 54 °C; <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 2.3 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 30.5 Hz; Cy<sub>2</sub>P), -11.9 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 30.5 Hz; Ph<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 411 (4.5) [M+1]<sup>+</sup>, 199 (19.7) [Cy<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>, 187 (28.9) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>; **2d**: <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 36.9 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 30.5 Hz; tBu<sub>2</sub>P), 10.7 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 30.5 Hz; iPr<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 323 (13.8) [iPr<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)tBu<sub>2</sub>+1]<sup>+</sup>.

**3a:** Synthese analog zu **2a**, ausgehend von 2.70 g (14.18 mmol) tBu<sub>2</sub>AsH, 8.00 mL (14.18 mmol) einer 1.77 M Lösung von nBuLi, 1.76 g (14.18 mmol) **1** und Ph<sub>2</sub>PLi, hergestellt aus 2.61 g (14.02 mmol) Ph<sub>2</sub>PH und 7.92 mL (14.02 mmol) einer 1.77 M Lösung von nBuLi in THF. Auf sehr ähnliche Weise erhält man **3b** und **3c**; es sind wie **3a** farblose, hoch viskose, luftempfindliche Flüssigkeiten. Ausbeute 54% (**3a**), 62% (**3b**), 56% (**3c**). Ausgewählte Daten: **3a**: Sdp. 210 °C (2.5 mbar); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = -11.7 (s); MS: *m/z* (%): 403 (26.9) [M+1]<sup>+</sup>, 191 (10.9) [tBu<sub>2</sub>As+1]<sup>+</sup>, 187 (17.4) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>; **3b**: Sdp. 140 °C (2.5 mbar); MS: *m/z* (%): 351 (7.3) [iPr<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsfBu<sub>2</sub>+1]<sup>+</sup>; **3c**: Sdp. 245 °C (2.5 mbar); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = -11.6 (s); MS: *m/z* (%): 455 (10.6) [M+1]<sup>+</sup>, 243 (19.1) [Cy<sub>2</sub>As+1]<sup>+</sup>, 187 (30.5) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>.

**(R)-5a:** Synthese analog zu **2a**, ausgehend von 735 mg (6.22 mmol) iPr<sub>2</sub>PH, 3.6 mL (6.22 mmol) einer 1.74 M Lösung von nBuLi, 842 mg (6.22 mmol) (*S*)-**4** und Ph<sub>2</sub>PLi, hergestellt aus 1.56 g (6.22 mmol) Ph<sub>2</sub>PH und 3.6 mL (6.22 mmol) einer 1.74 M Lösung von nBuLi in THF. Auf sehr ähnliche Weise erhält man **(R)-5b**; es ist ebenso wie **(R)-5a** eine farblose, hoch viskose, luftempfindliche Flüssigkeit. Ausbeute 37% (**(R)-5a**), 36% (**(R)-5b**). Ausgewählte Daten: **(R)-5a**: Sdp. 200 °C (2.5 mbar);  $[\alpha]_D^{20} = +201^\circ$  ( $c = 0.73$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 1.9 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 19.1 Hz; iPr<sub>2</sub>P), 0.2 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 19.1 Hz; Ph<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 345 (28.8) [M+1]<sup>+</sup>, 187 (9.7) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>, 119 (8.9) [iPr<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>; **(R)-5b**: Sdp. 235 °C (2.5 mbar);  $[\alpha]_D^{20} = +167^\circ$  ( $c = 0.73$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 1.2 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 19.1 Hz; Cy<sub>2</sub>P), -8.2 (d,  $J(\text{P},\text{P})$  = 19.1 Hz; Ph<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 426 (6.2) [M+1]<sup>+</sup>, 199 (21.6) [Cy<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>, 187 (27.6) [Ph<sub>2</sub>P+1]<sup>+</sup>.

**(R)-7:** Synthese analog zu **2a**, ausgehend von 2.19 g (14.96 mmol) tBu<sub>2</sub>PH, 8.50 mL (14.96 mmol) einer 1.76 M Lösung von nBuLi, 2.28 g (14.96 mmol) (*S*)-**6** und Ph<sub>2</sub>PLi, hergestellt aus 2.79 g (14.96 mmol) Ph<sub>2</sub>PH und 8.50 mL (14.96 mmol) einer 1.76 M Lösung von nBuLi in THF. Man erhält eine farblose, hoch viskose, luftempfindliche Flüssigkeit. Ausbeute 3.06 g (53%); Sdp. 200 °C (2.5 mbar);  $[\alpha]_D^{20} = +39^\circ$  ( $c = 0.86$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 28.3 (s; tBu<sub>2</sub>P), -2.4 (s; Ph<sub>2</sub>P); MS: *m/z* (%): 387 (100) [M+1]<sup>+</sup>.

Eingegangen am 9. August 1999 [Z13844]

- [1] a) G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds, Vol. I*, Wiley, New York, **1972**, S. 289–545; b) O. Stelzer, K.-P. Langhans, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. I* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1990**, S. 191–254.
- [2] K. Issleib, D. W. Müller, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 3175–3182.
- [3] K. Issleib, K. Krech, K. Gruber, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2186–2192.
- [4] R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203–206.
- [5] a) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 53–60; b) R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., R. H. Reimann, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 972–977.
- [6] S. O. Grim, J. Del Gaudio, R. P. Molenda, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3416–3422.
- [7] Übersichten: H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444; H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 45–55; H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903–910.
- [8] G. Caron, G. W.-M. Tseng, R. J. Kaslauskas, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 83–92.
- [9] Ähnliche cyclische Sulfate, jedoch mit vier C-Atomen in der Brücke, wurden von Burk et al. für die Synthese von 1,2-Bis(phospholano)-benzol-Derivaten (DUPHOS) verwendet: M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519; M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125–10138.
- [10] W. Levason, C. A. McAuliffe, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 188–192.
- [11] L. S. Chia, W. R. Cullen, J. R. Sams, J. C. Scott, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3185–3191.
- [12] a) H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, *14*, 177–183; b) H. Brunner, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [13] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491–5494.
- [14] D. P. Riley, R. E. Shumate, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5187–5193.
- [15] J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 405–420.
- [16] H. Gulyas, P. Arva, J. Bakos, *Chem. Commun.* **1997**, 2385–2386.
- [17] S. Holle, P. W. Jolly, J. Kuhnigk, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 255–258.
- [18] W. Leitner, C. Six, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 555–558.
- [19] M. O. Albers, E. Singleton, Y. E. Yates, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 253–254.
- [20] Kristallstrukturanalyse von **10**:  $C_4H_8O$ :  $C_{36}H_{36}Cl_{10}O_3P_2Ru$ ,  $M_r = 1034.16$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 12.381(4)$ ,  $b = 13.088(2)$ ,  $c = 14.374(4)$  Å,  $\alpha = 66.69(2)^\circ$ ,  $\beta = 80.19(2)^\circ$ ,  $\gamma = 71.57(2)^\circ$ ,  $V = 2026.7(7)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber.} = 1.695$  Mg m $^{-3}$ ,  $F(000) = 1040$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 193(2)$  K,  $\mu = 1.162$  mm $^{-1}$ . Die Datensammlung erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreis-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall ( $0.5 \times 0.4 \times 0.2$  mm) im Öltropfen<sup>[25]</sup> nach der  $2\theta/\omega$ -Scan-Methode im Bereich  $6 \leq 2\theta \leq 45^\circ$  durchgeführt. Von 7185 gesammelten Reflexen waren 5269 unabhängig ( $R_{int} = 0.0245$ ) und wurden zur Verfeinerung von 481 Parametern verwendet. Max./min. Restelektronendichte 507/–569 e nm $^{-3}$ ,  $R(F > 2\sigma(F)) = 0.035$  und  $wR2 = 0.083$  (alle Daten) mit  $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / |\sum |F_o||$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$ . Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXS-97)<sup>[26]</sup> gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-97)<sup>[27]</sup> verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133284“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [21] a) M. A. Tena, O. Nürnberg, H. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1597–1602; b) M. F. Richardson, G. Wulfsberg, R. Marlow, S. Zaghouani, D. McCorkle, K. Shadid, J. Gagliardi, Jr., B. Farris, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1913–1919; c) W. Beck, K. Schloter, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1214–1222; d) R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89–115.
- [22] C.-W. Chang, P.-C. Ting, Y.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 417–425.
- [23] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, 179–185.
- [24] W. Baratta, E. Herdtweck, P. Rigo, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1733–1735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1629–1631.
- [25] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465–468; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–470.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Strukturverfeinerung, **1997**, Universität Göttingen.

## Ein neuartiger, in Wasser hoch aktiver polymergebundener Scandiumkatalysator\*\*

Satoshi Nagayama und Shū Kobayashi\*

Die Durchführung organischer Reaktionen in Wasser ohne Verwendung von gesundheitsschädlichen organischen Lösungsmitteln ist von großem Interesse für die organische Synthese.<sup>[1]</sup> Während eine Reihe nützlicher Reaktionen in wässrigem Medium unter Zusatz von organischen Cosolventien beschrieben wurde,<sup>[1, 2]</sup> verlaufen die meisten Reaktionen in reinem Wasser nur träge, wahrscheinlich wegen der eingeschränkten Löslichkeit der meisten organischen Reagenzien in Wasser.<sup>[3]</sup> Zur Lösung dieses Problems haben wir Katalysatoren bestehend aus einer Lewis-Säure und einem Tensid (Lewis acid–surfactant combined catalysts (LASCs)) entwickelt wie Scandiumtris(dodecylsulfat) und Scandiumtris(dodecansulfonat).<sup>[4, 5]</sup> In Gegenwart katalytischer Mengen eines LASC bilden organische Substanzen rasch kolloidale Systeme in Wasser, und Aldolreaktionen von Silylenolethern mit Aldehyden verlaufen glatt ohne Zusatz organischer Lösungsmittel. Dies ist das erste Beispiel einer Lewis-Säure-katalysierten Reaktion in reinem Wasser. Ein Nachteil dieser Reaktionsführung besteht jedoch in der aufwändigen Wiedergewinnung des Katalysators. Hier möchten wir nun über eine Lösung dieses Problems berichten: eine neuartige polymergebundene Scandium-Lewis-Säure, die in Wasser eine hohe Aktivität aufweist und einfach wiedergewonnen und mehrfach verwendet werden kann.

Bekanntermaßen bieten polymergebundene Katalysatoren bei präparativen Arbeiten Vorteile wie die einfache Aufarbeitung und ihre leichte Abtrennung, Isolierung und Wieder-verwendung.<sup>[6]</sup> Unsere Idee war es nun, den hydrophoben Teil eines LASC durch Polymerketten zu ersetzen, die „Spacer“

[\*] Prof. Dr. S. Kobayashi, S. Nagayama  
Graduate School of Pharmaceutical Sciences  
The University of Tokyo, CREST  
Japan Science and Technology Corporation (JST)  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033 (Japan)  
Fax: (+81) 3-5684-0634  
E-mail: skobayas@mol.f.u-tokyo.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Forschungsstipendium vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. S.N. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Japanese-Junior-Scientists-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.