

terschied zu Indigo werden die Akashine allerdings nicht von roten Isomeren begleitet.

Experimentelles

Der terrestrische Streptomyces GW 48/1497 stammt aus der Sammlung von bioLeads, Heidelberg. Er wurde unter üblichen Bedingungen^[20] auf Soja-Mannit-Medium (Schüttelkultur, 15 L verteilt auf 75 1 L-Schikane-Kolben) 3 Tage bei 28 °C, 110 Upm) fermentiert und aufgearbeitet.

Nach Vortrennungen an Kieselgel wurden die blauen Pigmentfraktionen durch präparative Dünnschichtchromatographie (PDC) ($\text{CHCl}_3/15\% \text{ MeOH}/0.1\% \text{ AcOH}$) nachgereinigt. Aus der Zone mit einem R_f -Wert von 0.15 ($R_f = 0.11, \text{CH}_2\text{Cl}_2/10\% \text{ MeOH}$) fielen beim Einengen des Eluats 35.6 mg **3a** als ein in Methanol schwerlöslicher blauer Feststoff aus. Zwei weitere Fraktionen ergaben bei der Nachtrennung (Sephadex LH-20, 3 × 70 cm, $\text{CHCl}_3/40\% \text{ MeOH}$) 6 mg **3b** ($R_f = 0.48, \text{CHCl}_3/17\% \text{ MeOH}/0.2\% \text{ AcOH}; R_f = 0.22, \text{CH}_2\text{Cl}_2/10\% \text{ MeOH}$) und (Sephadex LH-20 und PDC 20 × 20 cm, $\text{CHCl}_3/10\% \text{ MeOH}$) 5 mg **3c** ($R_f = 0.49 (\text{CHCl}_3/17\% \text{ MeOH}/0.2\% \text{ AcOH}; R_f = 0.52 (\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\% \text{ MeOH})$ als dunkelblaue Feststoffe.

Akashin A **3a**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}, 300 \text{ MHz}$): $\delta = 11.01$ (s br, H/D-austauschbar, 1H; N'-H), 7.75 (d, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H; 4-H), 7.65 (dd, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J = 2.2 \text{ Hz}$, 1H; 6-H), 7.60, 7.59, 7.57 (m, 3H; 4'-, 7-, 6'-H), 7.44 (dd, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, $^5J = 0.6 \text{ Hz}$; 1H, 7'-H), 5.80 (d, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, 1H; 1"-H), 5.64 (s br, H/D-austauschbar, 1H; OH), 5.11 (d, H/D-austauschbar, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H; OH), 3.79 (qd, $^3J = 9.5 \text{ Hz}$, $^5J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H; 5"-H), 3.62 (dd, $^3J = 15.8 \text{ Hz}$, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H; 2"-H), 3.30 (dd, $^3J = 15.8 \text{ Hz}$, $^3J = 9.8 \text{ Hz}$, 1H; 3"-H), 2.81 (t, $^3J = 9.8 \text{ Hz}$, 1H; 4"-H), 1.43 (d, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, 3H; 6"-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}, 125.7 \text{ MHz}$): $\delta = 186.4 (\text{CO}-3)$, 185.3 ($\text{CO}-3'$), 150.6 (C-7a'), 148.7 (C-7a), 135.6 (CH-6'), 134.5 (CH-6), 126.4 (C-5), 124.7 (C-5'), 124.3 (C-2), 123.9 (C-2'), 123.8 (C-3a), 123.0 (CH-4'), 122.5 (CH-4), 120.0 (C-3a') 117.7 (CH-7), 115.0 (CH-7'), 87.6 (CH-1"), 74 (CH-3"), 72.1 (CH-5"), 69.7 (CH-2"), 57.3 (CH-4"), 18.0 (5"-Me); (+)-ESI-MS: m/z (%): 976 (47) [$2\text{M}+\text{Na}$], 974 (87) [$2\text{M}+\text{Na}$], 972 (65) [$2\text{M}+\text{Na}$], 502 (10) [$\text{M}+$], 500 (60) [$\text{M}+$], 498 (98) [$\text{M}+$], 480 (8) [$\text{M}+1$], 478 (32) [$\text{M}+1$], 476 (48) [$\text{M}+1$], 335 (11) [M-Zucker], 333 (65) [M-Zucker], 331 (100) [M-Zucker], 146 (84) [Zucker]; (-)-ESI-MS: m/z (%): 478 (33) [$\text{M}-1$], 476 (100) [$\text{M}-1$], 474 (98) [$\text{M}-1$]; UV/VIS (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.33), 290 (4.23), 619 (4.01) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426, 2927, 1636 (\text{CO})$, 1610, 1463, 1386, 1306, 1259, 1180, 1120, 1084, 1048, 883, 829, 764, 710, 649, 623, 585 cm^{-1} ; $[\alpha]_D^{25} = +2560^\circ$ ($c = 12.5 \mu\text{g mL}^{-1}$, MeOH); $\text{C}_{16}\text{H}_{8}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ ($\text{M-Zucker} + \text{H}$) ber. 329.9962, gef. 329.9962.

Akashin B **3b**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}, 500 \text{ MHz}$): Acetat-Signal bei $\delta = 1.86$ (s, 3H, NH-Ac), restliche Signale ähnlich wie in **3a**; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}, 125.7 \text{ MHz}$): $\delta = 170.0 (\text{NHCO-Me})$, 23.1 (NHCO-Me); sonst ähnlich wie **3a**; UV/VIS (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 244 (4.34), 291 (4.28), 618 (4.03) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430, 2929, 1641 (\text{CO})$, 1610, 1558, 1464, 1384, 1305, 1259, 1182, 1087, 1053, 884, 824, 764, 709 cm^{-1} ; $[\alpha]_D^{25} = +2840^\circ$ ($c = 14 \mu\text{g mL}^{-1}$, MeOH).

Akashin C **3c**: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$): $\delta = 7.74$ (d, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, H/D-austauschbar, 1H; N-H), 7.70 (d, $^4J = 2.1 \text{ Hz}$, 1H; 4-H), 7.58 (m, 3H; 6-H, 7-H, 4'-H), 7.49 (dd, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H; 6'-H), 7.18 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H; 7'-H), 6.12 (d, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, 1H; 1"-H), 3.97 (t, $^3J = 10.1, 1 \text{ Hz}$; 2"-H), 3.95 (dq, $^3J = 9.6 \text{ Hz}$, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H; 5"-H), 3.92 (t, $^3J = 9.6 \text{ Hz}$, 1H; 3"-H), 2.82 (q, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 1H; 3'''-H), 2.70 (t, $^3J = 9.6 \text{ Hz}$, 1H; 4"-H), 1.45 (d, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 3H; 6"-H), 1.20 (d, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H; 4'''-H), 1.18 (s, 3H; 1'''-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}, 125.7 \text{ MHz}$): $\delta = 188.8 (\text{CO}-3)$, 187.4 ($\text{CO}-3'$), 152.0 (C-7a'), 150.5 (C-7a), 137.1 (CH-6'), 136.0 (CH-6), 129.9 (C-5), 129.0 (C-3a), 127.3 (C-5'), 126.6 (C-2'), 125.6 (C-2), 124.6 (CH-4'), 124.1 (CH-4), 122.0 (C-3a'), 118.7 (CH-7), 115.2 (CH-7'), 96.7 (C-2''), 89.7 (CH-1''), 75.1 (CH-5''), 75.0 (CH-3''), 69.2 (CH-2''), 62.9 (CH-4''), 59.2 (CH-3''), 25.6 (1''-Me), 18.0 (5"-Me), 16.3 (3'''-Me); (+)-ESI-MS: m/z (%): 570 (4) [$\text{M}+\text{Na}$], 568 (16) [$\text{M}+\text{Na}$], 546 (28) [$\text{M}+1$]; (-)-ESI-MS: m/z (%): 548 (54) [$\text{M}-1$], 546 (96) [$\text{M}-1$], 544 (100) [$\text{M}-1$]; UV/VIS (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.58), 290 (4.43), 619 (4.20) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3447, 1638 (\text{C=O})$, 1610, 1467, 1390, 1308, 1260, 1180, 1080, 1049, 887, 829, 764, 710 cm^{-1} ; $[\alpha]_D^{25} = +3100^\circ$ ($c = 5.8 \mu\text{g mL}^{-1}$, MeOH).

Eingegangen am 30. Juli 2001 [Z17630]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) Z. Xia, M. H. Zenk, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 2695–2697; b) H. Schweppe, *Handbuch der Naturfarben*, Ecomed, Landsberg/Lech, **1993**, S. 282–318; c) H.-H. Vogt, *Farben und ihre Geschichte: Von der Höhlenmalerei zur Farbchemie*, Franckh, Stuttgart, **1973**, S. 38–41.
- [2] a) P. G. Miles, H. Lund, J. R. Raper, *Arch. Biochem. Biophys.* **1956**, 62, 1–5; b) T. Hosoe, K. Nozawa, N. Kawahara, K. Fukushima, K. Nishimura, M. Miyaji, K. Kawai, *Mycopathologia* **1999**, *146*, 9–12.
- [3] H. Falanghe, P. A. Bobbio, *Arch. Biochem. Biophys.* **1962**, *96*, 430–433.
- [4] H. Laatsch, H. Ludwig-Köhne, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1847–1853.
- [5] P. Friedländer, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *351*, 390–397.
- [6] T. Higa, P. J. Scheuer, *Heterocycles* **1976**, *4*, 227–230.
- [7] Aus dem Nepalesischen akash = Himmel.
- [8] Herrn Prof. W. Lüttke danken wir für eine Probe von **1b**.
- [9] G. Miehe, P. Süße, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1008–1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 964–967.
- [10] A. Takahashi, D. Ikeda, H. Nadanawa, Y. Okami, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1986**, *39*, 1041–1046.
- [11] Y. Hayakawa, M. Nagakawa, H. Kawai, K. Tanabe, H. Nakayama, A. Shimazu, H. Seto, N. Otake, *J. Antibiot.* **1983**, *36*, 934–937.
- [12] C. L. Stevens, R. P. Glinski, K. G. Taylor, P. Blumbergs, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3160–3168.
- [13] L. Kenne, P. Unger, T. Wehler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 1183–1186.
- [14] J. Weiser, M. C. Holthausen, L. Fitjer, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1264–1281.
- [15] T. Miyaki, K.-I. Numata, Y. Nishiyama, O. Tenmyo, M. Hatori, H. Imanishi, M. Konishi, H. Kawaguchi, *J. Antibiot.* **1981**, *34*, 665–674.
- [16] T. Arai, Y. Takamizawa, *J. Antibiot.* **1954**, *7*, 165–168.
- [17] M. D. Lee, J. K. Manning, D. R. Williams, N. A. Kuck, R. T. Testa, D. B. Borders, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 1070–1087.
- [18] J. R. Evans, G. Weare, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 604–606.
- [19] a) G. Eisenbrand, WO EP3285 20000412, **2000**. b) R. Hoessl, S. Leclerc, J. A. Endicott, M. E. M. Nobel, A. Lawrie, P. Tunnah, M. Leoist, E. Damiens, D. Marie, D. Marko, E. Niederberger, W. Tang, G. Eisenbrand, L. Meijer, *Nat. Cell Biol.* **1999**, *1*, 60–67.
- [20] 20 g entfettetes Sojamehl und 20 g Mannit in 1 L Leitungswasser aufnehmen, vor der Sterilisation pH 7.8 einstellen.

Ein- und zweizähnige Phosphinane – neue chirale Liganden und ihr Einsatz in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung**

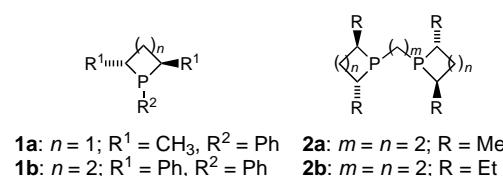
Markus Ostermeier, Jan Prieß und Günter Helmchen*
Professor Dieter Hoppe zum 60. Geburtstag gewidmet

Modular aufgebaute chirale Phosphane sind als Liganden für die asymmetrische Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen wichtig. Zu den effektivsten Liganden, besonders bewährt in enantioselektiven Hydrierungen, gehören die von Burk et al. eingeführten Ethylen-verbrückten BPE-Liganden **2** und 1,2-Phenylen-verbrückten DuPHOS-Liganden^[1] sowie

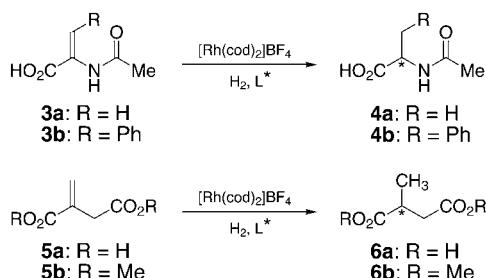
[*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. M. Ostermeier, Dr. J. Prieß
Organisch-chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-mail: G.Helmchen@urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für M.O.) gefördert. Herrn Dr. F. Rominger danken wir für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse.

Analoga.^[2] Bereits mit den einzähnigen Phosphanen **1a** und **1b** wurden bei der Hydrierung von Acetamidozimtsäure **3a** Enantiomerenüberschüsse bis 84 bzw. 82 % ee erzielt, aller-



dings mit **1a** beim Substrat **5b** nur 12 % ee (Schema 1).^[3, 4] Mit den Chelatliganden **2a** und **2b** wurden mit 2-Acetamidoacrylsäuremethylester 91 bzw. 98 % ee erreicht.^[1b]

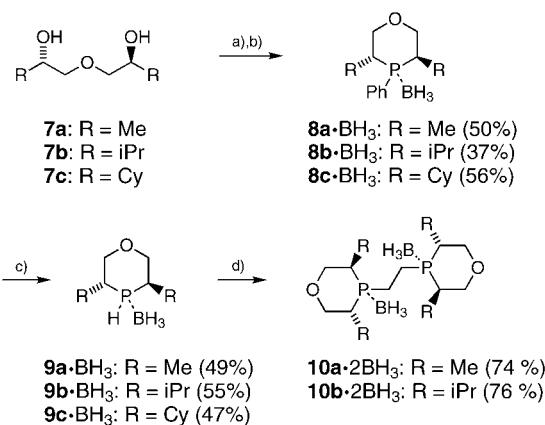


Schema 1. Asymmetrische katalytische Hydrierungen. cod = Cycloocta-1,5-dien, L* = chiraler Ligand.

Bei Durchsicht der Literatur stellten wir fest, dass Phosphetane **1** ($n = 1$)^[5] sowie Phospholane **1** ($n = 2$)^[1-4] eingehend bearbeitet und Phosphiranane **1** ($n = 0$)^[6] in Ansätzen untersucht, jedoch analoge Phosphinane **1** ($n = 3$) erstaunlicherweise noch nicht bekannt sind. Da der Einfluss der Ringgröße auf die Eigenschaften der Liganden deutlich ist, beschlossen wir, das Ligandenarsenal hier zu erweitern. Wir berichten nun über die ersten Liganden dieses Typs und ihren Einsatz in der asymmetrischen Hydrierung. Im Zuge dieser Arbeiten stießen wir außerdem auf die Tatsache, dass als P-Liganden in der asymmetrischen Hydrierung bisher nur tertiäre Phosphane verwendet wurden. Auch diese Lücke konnten wir schließen und berichten hier über die nach unserem besten Wissen ersten asymmetrischen Hydrierungen mit sekundären Phosphanen.

Um ein modular aufgebautes System zu erhalten, wurde ein zusätzliches Heteroatom in den Phosphinanring eingefügt (Schema 2). Die Synthese gelang ausgehend von den Diolethern **7**, die aus Aminosäuren durch Desaminierung zu Hydroxysäuren, deren Reduktion zu Diolen und anschließende Williamson-Synthese nach bekannten Verfahren hergestellt wurden.^[7] Die Mesylate der Diolether **7** wurden mit Dilithiophenylphosphan^[1a] zu den Oxaphosphinanen **8** umgesetzt, die wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Sauerstoff mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in die lagerbaren geschützten Phosphane **8} \cdot \text{BH}_3** überführt wurden.^[8]

Die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung wurde zunächst mit Acetamidozimtsäure **3b** und Itaconsäure **5a** als typischen Substraten durchgeführt (Schema 1). Die Präkatalysatoren wurden durch Reaktion der nach Entfernung



Schema 2. Synthese der Liganden **8–10**. a) MsCl (2.5 Äquiv.), NEt_3 (3.5 Äquiv.), DMAP (0.25 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 0°C , 2 h; b) 1. H_2PPH (1 Äquiv.), $n\text{BuLi}$ (2.1 Äquiv.), THF, -78°C , 30 min, dann Mesylat, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h, 2. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, -78°C – 20°C , 12 h; c) 1. Li (4 Äquiv.), THF, 20°C , 6 h, 2. MeOH , 20°C , 10 min; d) $n\text{BuLi}$ (1.05 Äquiv.), THF, -78°C , 30 min, dann $\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$ (0.475 Äquiv.), -78°C – 20°C , 48 h.

der BH_3 -Schutzgruppe erhaltenen Oxaphosphinanen mit $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ in THF hergestellt (das Molverhältnis Ligand:Rh betrug 2.2:1). Die Hydrierungen wurden unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Angesichts der jüngsten Erfolge mit einzähnigen Liganden^[9] wurde zunächst das Oxaphosphinan **8b** getestet. Mit diesem waren die Reaktionen langsam, und die Enantiomerenüberschüsse (Tabelle 1, Nr. 1 und 2) waren niedriger als

Tabelle 1. Enantioselektive Rh-katalysierte Hydrierungen.^[a]

Nr.	Ligand	Substrat	Solvans	Rh:Substrat	ee [%] (Konfig.)
1 ^[b]	8b	3b	MeOH	1:100	46.5 (S)
2	8b	5a	MeOH	1:100	72.9 (R)
3	9b	3b	MeOH	1:100	86.0 (S)
4 ^[c]	9b	3a	iPrOH	1:100	80.0 (S)
5	9b	5a	iPrOH	1:100	92.1 (R)
6	9b	5a	iPrOH	1:500	92.6 (R)
7	<i>ent</i> - 9c	3a	iPrOH	1:100	92.2 (R)
8	<i>ent</i> - 9c	3b	CH_2Cl_2	1:100	90.0 (R)
9	<i>ent</i> - 9c	5a	iPrOH	1:100	96.0 (S)
10	<i>ent</i> - 9c	5a	iPrOH	1:500	95.5 (S)
11	10a	3a	MeOH	1:100	97.5 (R)
12	10a	3b	MeOH	1:1000	97.4 (R)
13	10a	3b	MeOH	1:100	94.6 (R)
14	10a	3b	MeOH	1:1000	94.2 (R)
15	10a	5a	iPrOH	1:100	94.2 (S)

[a] Reaktionsbedingungen: 1.1 bar H_2 ; 20°C ; 24 h; c(Substrat) = 0.1 mol L⁻¹; Molverhältnis Ligand:Rh = 2.2:1, Katalysator-Präparation siehe Text. Beim Liganden **10a** war das Molverhältnis **10a**:Rh = 1:1:1. In allen Fällen war der Umsatz vollständig. Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit wurden rohe Reaktionsprodukte in die Methylester überführt und diese durch GC analysiert; Säule: Chrompack-CP-Chiralsil-L-Val (25 m × 0.25 mm), Durchfluss: 100 mL h⁻¹, 105°C : $t_R[(R)\text{-}4\text{a-Me}] = 4.3$ min, $t_R[(S)\text{-}4\text{a-Me}] = 5.0$ min; 150°C : $t_R[(R)\text{-}4\text{b-Me}] = 11.3$ min, $t_R[(S)\text{-}4\text{b-Me}] = 12.3$ min; Säule: Chrompack-CP- γ -Cyclodextrin-TA (30 m × 0.25 mm), Durchfluss: 60 mL h⁻¹, 70°C : $t_R[(S)\text{-}6\text{b}] = 22.8$ min, $t_R[(R)\text{-}6\text{b}] = 25.6$ min. Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich mit bekannten Drehwerten bestimmt: a) R. D. Larsen, R. A. Reamer, E. G. Corley, P. Davis, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, I. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6034–6038; b) R. Eck, H. Simon, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13631–13640; c) H. Takahashi, K. Achiwa, *Chem. Lett.* **1989**, 305–308.

[b] Umsatz: 15 %. [c] Reaktionstemperatur: 5°C .

mit analogen einzähnigen Phospholanen^[4] und Phosphpheten.^[3] Die Liganden schienen insgesamt sterisch zu anspruchsvoll zu sein, um eine für die Hydrierung günstige Anordnung im Katalysatorkomplex zu ergeben. Deshalb wurde die Phenylgruppe am Phosphoratom durch Wasserstoff ersetzt. Dies gelang durch Reaktion der Boran-Addukte **8**·BH₃ mit Lithium (4 Äquiv.) in THF zu den Boran-Addukten **9**·BH₃ (Schema 2).^[10] Zur Herstellung des Präkatalysators wurde das Boran-Addukt mit 1.2 Äquiv. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) in THF 2 h unter Rückfluss erhitzt und die entstandene Lösung zu einer gekühlten (-78°C) Lösung von [Rh(cod)₂]BF₄ in CH₂Cl₂ gegeben. NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, dass unabhängig von der Menge an Ligand nur Präkatalysatorkomplexe mit zwei koordinierten Liganden gebildet wurden.^[11]

In allen Fällen waren die Enantioselektivitäten der Hydrierungen mit den Liganden **9** (Tabelle 1, Nr. 3–10) höher und die Reaktionen schneller^[12] als mit den *P*-Phenyl-Liganden **8**. Für die Hydrierung von Itaconsäure **5a** konnten mit dem Liganden **9b** durch Optimierung des Lösungsmittels 92.6% ee erreicht werden (Nr. 6). Das Katalysatorkomplex ist sehr robust gegenüber Zusatz von Säure (AcOH) oder Base (NEt₃), welche die Enantioselektivität nicht wesentlich beeinflussen. Mit Substrat/Katalysator-Verhältnissen von 100:1 und 500:1 wurden Umsatzzahlen von 91 bzw. 313 h⁻¹ erreicht. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Liganden *ent*-**9c** konnte der Enantiomerenüberschuss im Falle der Itaconsäure auf 96.0% ee gesteigert werden (Nr. 7–10).

Bisher gelang es nicht, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle eines Rh^I-Komplexes zu erhalten, dies gelang aber für den analogen Pt-Komplex [PtCl₂(**9b**)₂] (Abbildung 1).^[13] Die Oxaphosphaniringe liegen hier in der Sesselkonformation vor und sind so angeordnet, dass die axialen P-H-Bindungen benachbart sind. Wegen der Verdrehung der Ringe gegeneinander kann ein einfaches Sektormodell für einen analogen Rh-Komplex mit Klassifizierung der Substituenten nach ihrem sterischen Einfluss noch nicht aufgestellt werden.

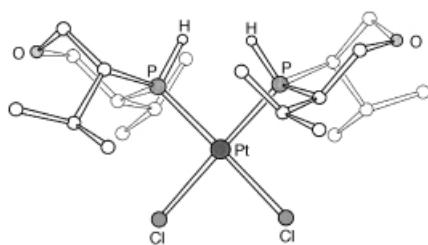


Abbildung 1. Struktur des Komplexes [PtCl₂(**9b**)₂] im Kristall.

Zur Herstellung der zweizähnigen Chelatliganden wurden die Oxaphosphanane **9**·BH₃ mit *n*BuLi zu den Phosphiden deprotoniert und diese mit 1,2-Ditosyloxyethan zu den kristallinen Liganden **10**·2BH₃ umgesetzt (Schema 2). Deren Entschützung mit DABCO gelang nicht, gute Resultate wurden aber mit einer von Livinghouse et al. entwickelten Methode (1. HBF₄·Et₂O, 2. K₂CO₃) erhalten.^[14] Die Hydrierungen wurden mit einem Molverhältnis Ligand:Rh = 1.1:1 durchgeführt (Tabelle 1, Nr. 11–15). Die Enantioselektivitä-

ten waren mit **10a** deutlich höher als mit dem Liganden **2a**.^[15] Der sterisch anspruchsvollere Ligand **10b** induzierte jedoch geringen Enantiomerenüberschuss und Umsatz. Generell waren große Substituenten R (Schema 2) bei den einzähnigen Oxaphosphanen **9** günstig, bei den Chelatliganden **10** hingegen ungünstig.

Die konfigurativen Zusammenhänge für Hydrierungen mit verschiedenen Liganden sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie bei den meisten anderen einzähnigen Liganden^[9] sind einfache Zusammenhänge bisher nicht zu erkennen. Die inversen Konfigurationen des Produktes **6b**, die durch die Liganden **10a** und **2a** im Falle des Substrats **5b** induziert werden, zeigen, dass sich analoge Fünf- und Sechsring-Systeme erheblich unterscheiden.

Tabelle 2. Konfigurative Zusammenhänge zwischen Hydrierungsprodukten und den Liganden **9a**, **10a** und **2a**.

Produkt	Konfiguration der Hydrierungsprodukte mit Ligand		
	9a	10a	2a
4a	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ^[a]
4b	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ^[a]
6a	<i>R</i>	<i>S</i>	—
6b	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>R</i>

[a] Burk et al. haben mit dem Liganden **2a** die entsprechenden Methylester als Substrate eingesetzt.

Insgesamt zeigen unsere Resultate, dass Sechsring-Phosphphane viel versprechende neue Liganden sind. Oxaphosphanane, deren modularer Aufbau zahlreiche Variationen ermöglicht, ergeben sowohl als sekundäre einzähnige P-Liganden als auch kombiniert als Chelatliganden hohe Enantioselektivitäten bei asymmetrischen Hydrierungen. Es ist zu erwarten, dass die neuen Liganden Anwendungen in anderen katalysierten Reaktionen finden werden.

Eingegangen am 24. September 2001 [Z17953]

- [1] a) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 569–592; b) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125–10138; c) M. J. Burk, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 363–372.
- [2] a) J. Holz, M. Quirmbach, U. Schmidt, D. Heller, R. Stürmer, A. Börner, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8031–8034; b) Y.-Y. Yan, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 900–906; c) W. Li, Z. Zhang, D. Xiao, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3489–3496.
- [3] U. Berens (Chirotech Technology Limited), WO-9802445, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 154219].
- [4] F. Guillen, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2939–2942.
- [5] a) A. Marinetti, S. Jus, J.-P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8365–8368; b) U. Berens (Chirotech Technology Limited), Wo-9924444, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 338253]; c) U. Berens, M. J. Burk, A. Gerlach, W. Hems, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2057–2060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1981–1984;
- [6] A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1993**, *12*, 1207–1212.
- [7] a) R. C. Anand, N. Selvapalam, *J. Chem. Res. (S)* **1998**, 6–7; b) J. Christoffers, U. Rößler, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2349–2357.
- [8] In den Fällen **7c**, **8c** und **9c** wurden die Enantiomere der in Schema 2 dargestellten Verbindungen verwendet.

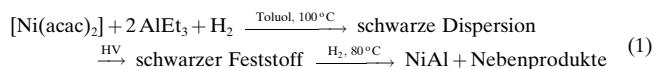
- [9] I. Komarov, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1237–1240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1197–1200, zit. Lit.
- [10] T. Morimoto, N. Ando, K. Achiwa, *Synlett* **1996**, 1211–1212. Bei der Reaktion trat keine Racemisierung auf.
- [11] Dies wurde durch Titration von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ mit **9b** ermittelt: ^{31}P -NMR (300 MHz, CH_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -16.5$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{Rh}) = 140.3$ Hz); bei mehr als 2 Äquiv. **9b** erscheint der Peak des unkoordinierten **9b** ($\delta = -70.1$).
- [12] Als Reaktionszeit wurden auch hier 24 h gewählt, die Hydrierungen waren jedoch wesentlich früher beendet.
- [13] CCDC-173871 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] L. McKinstry, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7655–7666.
- [15] Für die Methylester von **3a** und **3b** 91.4 bzw. 85% ee, für **5b** 90% ee.^[1a,b]

Herkömmliches grobkörniges Material ($\varnothing > 1 \mu\text{m}$), das durch Vermahlen^[7] bei 800–900 °C hergestellt wird („mechanisches Legieren“), ist bei Raumtemperatur spröde. Durch Verfeinerung der Korndurchmesser in den Nanometerbereich werden Duktilität, Bruchfestigkeit und Härte erhöht.^[8] So weist nanokristallines NiAl, das durch Gasphasen-Kondensation^[9] hergestellt wurde, eine wesentlich höhere Mikrohärte auf als vermahlenes Material. Das mechanische Legieren bringt zwei wesentliche Nachteile mit sich: 1) Die Partikel agglomerieren bei der relativ hohen Mahltemperatur leicht zu größeren Einheiten, und 2) größere Mengen Ni und Al bleiben unlegiert nebeneinander erhalten.

Buhro et al.^[10] beschrieben eine Methode zur nasschemischen Synthese von NiAl durch Umsetzung von suspendiertem NiCl_2 mit LiAlH_4 in Mesitylen unter Rückfluss und unter Schutzgas. NiAl bildet sich dabei nicht direkt während der Reaktion, sondern erst beim anschließenden Erhitzen des Feststoffs auf ca. 550 °C. Die Nebenprodukte LiCl und AlCl_3 müssen durch Sublimation bei 700–750 °C aus dem Feststoff entfernt werden, wodurch relativ grobkörniges Material erhalten wird. Withers et al.^[11] setzten NiCl_2 bei 750 °C mit Al-Pulver um und erhielten, nach Reinigung des Rohprodukts von AlCl_3 durch Sublimation, Ni_3Al -Pulver mit einer Korngröße im Mikrometerbereich ($\varnothing = 1.4$ –1.8 μm). Abe und Tsuge^[12] erhielten ein Gemisch aus NiAl- und Ni_3Al -Pulver durch Umsetzung von NiCl_2 und AlCl_3 mit Ammoniumcarboxylaten und anschließendes Erhitzen der gebildeten Ni- und Al-Carboxylate unter Argon auf bis zu 1400 °C.

Bereits Ziegler und Mitarbeiter beschrieben 1955 die Bildung von kolloidalem Nickel bei der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (acac = Acetylacetat) mit AlR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl}$) in Lösung.^[13] Diesen Befund griffen später Wilke et al. zur Aufklärung des „Nickel-Effekts“ bei der Aufbaureaktion von Ethen an AlR_3 auf;^[14] in diesem Zusammenhang wurden auch die Reaktionen von nickelorganischen Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Me}_2]$ (bpy = 2,2'-Bipyridin), $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ (cdt = Cyclo-dodeca-1,5,9-trien) und $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ mit AlR_3 oder AlHR_2 untersucht. Wilke et al. kamen zu dem Ergebnis, dass sich bei diesen Reaktionen thermolabile Additionsverbindungen von Nickel-Rumpfkomplexen mit AlR_3 oder AlHR_2 bilden.^[14]

Bei der Wiederholung der Ziegler-Experimente im Autoklav unter H_2 erhielten wir eine schwarze Dispersion, die laut Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kolloidales Nickel enthielt [Gl. (1)]. Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ mit AlEt_3 ergab Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von $\varnothing = 2.8$ nm. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen AlEt_3 im Hochvakuum (HV) blieb ein schwarzer zäher Feststoff zurück. Durch Hydrierung bei 80 °C unter Druck (5 MPa) erhielten wir daraus ein schwarzes Pulver, das laut Elementaranalyse NiAl und größere Anteile undefinierter, nicht abtrennbarer Nebenprodukte enthielt [Gl. (1)].



Setzt man $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (cod = Cycloocta-1,5-dien) mit AlEt_3 bei Raumtemperatur im Stoffmengenverhältnis 1:1 in Toluol unter einem H_2 -Druck von 5–10 MPa um, so erhält man eine

Nasschemische Synthese von β -Nickelaluminid NiAl**

Helmut Bönnemann,* Werner Brijoux, Hans-Werner Hofstadt, Teyeb Ould-Ely, Wolfgang Schmidt, Bernd Waßmuth und Claudia Weidenthaler

β -Nickelaluminid NiAl ist wegen seiner außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften ein wichtiger Werkstoff,^[1] der einerseits eine geringere Dichte hat als Nickel,^[2] andererseits mit 1638 °C^[3] einen wesentlich höheren Schmelzpunkt aufweist als Nickel (1453 °C) und Aluminium (660 °C). Da bereits bei geringer Oberflächenoxidation eine dichte Aluminiumoxidschicht gebildet wird, ist NiAl hochtemperaturfest und widerstandsfähig gegen Luftsauerstoff.^[4] Wegen seiner hohen Resistenz gegen Umwelteinflüsse kann NiAl als Ni-Ersatz bei Beschichtungen eingesetzt werden, z. B. bei Gasturbinenschaufeln oder im Automobilbau.^[5]

Die mechanischen Eigenschaften von NiAl hängen stark von den Herstellungsbedingungen und den Korngrößen ab.^[6]

[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dr. W. Brijoux, H.-W. Hofstadt, Dr. T. Ould-Ely, Dr. W. Schmidt, B. Waßmuth, Dr. C. Weidenthaler Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Abteilung Heterogene Katalyse Postfach 101353, 45466 Mülheim an der Ruhr (Deutschland) Fax: (+49) 208-306-2983
E-mail: boennemann@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Für die REM-Aufnahmen sowie für die TEM-Untersuchungen und Auswertung dieser Messungen danken wir Dr. B. Tesche, B. Spliethoff und H.-J. Bongard, MPI für Kohlenforschung, Abteilung für Elektronenmikroskopie, für die GC-Analysen S. Ruthe, MPI für Kohlenforschung, Abteilung für Gaschromatographie, und für die Gas-MS-Untersuchungen Prof. E. Dinjus, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe.