

Enantioselektive Katalyse, 4<sup>1)</sup>

## Synthese *N*-substituierter (*R,R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidine und Anwendung ihrer Rhodiumkomplexe zur asymmetrischen Hydrierung von $\alpha$ -(Acylamino)acrylsäure-Derivaten

Ulrich Nagel<sup>\*a</sup>, Elke Kinzel<sup>a</sup>, Juan Andrade<sup>b\*)</sup> und Günter Prescher<sup>b\*)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und

Degussa AG, Forschung Chemie Organisch<sup>b</sup>,  
Rodenbacher Chaussee, D-6450 Hanau 11

Eingegangen am 4. Juli 1986

Eine einfache Synthese von (*R,R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**6a**) und verschiedenen *N*-substituierten Derivaten **6b–m** wird beschrieben. **6l** und **6m** sind optisch aktive Tetraphosphane, die aus zwei (*R,R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-Einheiten und einem Dicarbonsäure-Rest zusammengesetzt sind. Die Struktur der Stammverbindung **6a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Von den Phosphanen **6a–m** wurden die kationischen 1,5-Cyclooctadien-bisphosphan-Rhodiumkomplexe **7a–m** dargestellt. Die Komplexe **7l** und **7m** sind über den Liganden verbrückte Bis(rhodium)-Dikationen. Die Komplexe **7a–m** wurden zur asymmetrischen katalytischen Hydrierung verschiedener  $\alpha$ -(Acylamino)acrylsäuren **9a–l** eingesetzt. Die erzielten optischen Ausbeuten betragen bis zu 100% und sind im Bereich von 1 bis 70 at vom Wasserstoffdruck unabhängig. Das Substrat/Katalysator-Verhältnis kann bis 50000/1 betragen.

Enantioselective Catalysis, 4<sup>1)</sup>

## Synthesis of *N*-Substituted (*R,R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidines. The Use of their Rhodium Complexes for the Asymmetric Hydrogenation of $\alpha$ -(Acylamino)acrylic Acid Derivatives

A simple synthesis of (*R,R*)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidine (**6a**) and some *N*-substituted derivatives **6b–m** is described. **6l** and **6m** are optically active tetraphosphanes, composed of two (*R,R*)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidine units and a dicarboxylic residue. The structure of the parent compound **6a** was determined by X-ray diffraction. From the phosphanes **6a–m** the cationic 1,5-cyclooctadiene-bisphosphane-rhodium complexes **7a–m** were prepared. The complexes **7l** and **7m** are ligand bridged bis(rhodium) dications. The complexes **7a–m** were used for the asymmetric catalytic hydrogenation of the  $\alpha$ -(acylamino)acrylic acid derivatives **9a–l**. Enantiomeric excesses up to 100% were achieved. Between 1 and 70 at the optical yields do not depend on the hydrogen pressure. The substrate/catalyst ratio can be as high as 50000/1.

<sup>\*)</sup> Zusammenarbeit bei der Verkürzung der ursprünglich längeren Synthese von **6b**.

Inzwischen ist eine große Zahl optisch aktiver Liganden bekannt, welche die homogene Hydrierung von  $\alpha$ -(Acylamino)acrylsäure-Derivaten mit teilweise sehr hohen Enantioselektivitäten katalysieren<sup>2)</sup>. Damit ein optisch aktiver Ligand präparativ oder sogar technisch verwendet werden kann, muß er eine Reihe von Forderungen erfüllen<sup>2,3)</sup>:

Der Ligand muß an das Metall koordiniert sein, während das chirale Zentrum im Substrat gebildet wird, und eine Enantioselektivität über 95% erreichen.

Die katalytische Aktivität seiner Komplexe muß ausreichend hoch sein.

Der Ligand muß leicht modifizierbar sein, um ihn optimal an seinen Verwendungszweck anpassen zu können.

Seine Synthese muß einfach und beide Antipoden des Liganden müssen zugänglich sein.

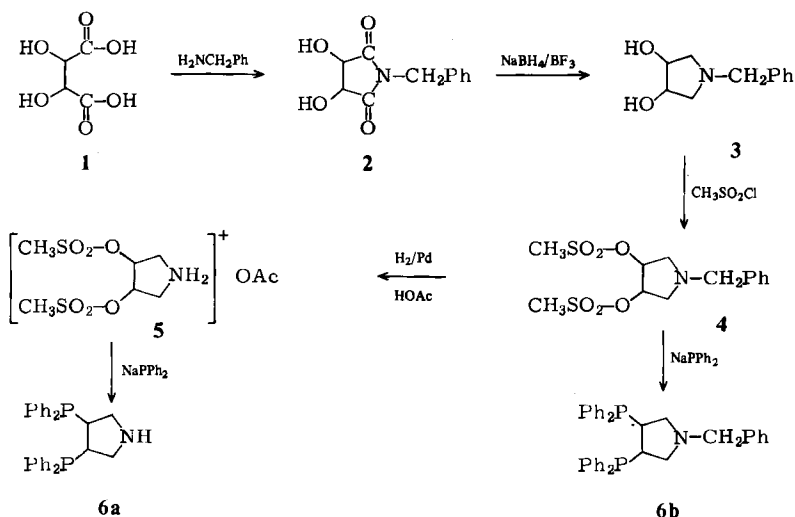
Der Ligand darf unter den Reaktionsbedingungen nicht zersetzt werden und sollte wie sein Metallkomplex zumindest in festem Zustand luftstabil sein.

Einzelne dieser Forderungen wurden schon von verschiedenen Liganden erfüllt. Die Derivate von (*R,R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (Pyrphos) (**6a**) können, wie im folgenden gezeigt wird, alle Forderungen zugleich erfüllen.

### Optisch aktives Bis(phosphan), Pyrphos

Zur Synthese von (*R,R*)-Pyrphos (**6**) wird die natürlich vorkommende (*R,R*)-Weinsäure, zur Synthese von (*S,S*)-Pyrphos, das bei der Hydrierung von  $\alpha$ -(Acylamino)acrylsäuren D-Aminosäuren ergibt, die preiswert im Handel erhältliche (*S,S*)-Weinsäure eingesetzt. Die (*S,S*)-Analogen von **6a** und **6c** wurden genau wie **6a** und **6c** dargestellt und zur Hydrierung von **9a** verwendet. Diese Versuche entsprechen denen der (*R,R*)-Reihe und werden deshalb im experimentellen Teil nicht

Schema 1. Darstellung von 3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**6a**) und Derivat **6b**



aufgeführt. Weinsäure (1) wird mit Benzylamin und Xylol so lange am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis zwei mol Wasser abgespalten sind (vgl. Lit.<sup>4)</sup>). Das gebildete Tartrimid 2 wird mit Natriumborant und  $\text{BF}_3$ -Ether in Diglyme zum Dihydroxypyrrolidin 3 reduziert. 3 gibt mit Methansulfonylchlorid und Triethylamin in Methylenchlorid das Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidin 4. Aus diesem kann nun mit Natrium-diphenylphosphid in DMF 1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (6b) dargestellt werden, das als Hydrochlorid isoliert wird. 6b ist also in nur vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 46% aus Weinsäure erhältlich. Es wird inzwischen unter dem Namen Deguphos<sup>26)</sup> technisch hergestellt. Andererseits kann 4 mit Palladium auf Aktivkohle in Methanol unter Zusatz von einem Äquivalent Eisessig zum Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat 5 hydriert werden. Aus diesem entsteht mit Natrium-diphenylphosphid in DMF 3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (6a). Die Isolierung von 6a und 6b ist besonders einfach, da ihre Hydrochloride aus Wasser-Ether-Gemischen mit Salzsäure ausfallen und durch einmaliges Umkristallisieren aus Isopropylalkohol analysen- und optisch rein erhalten werden.

6a, die Stammverbindung aller Pyrphos-Derivate, ist also in fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 45% darstellbar. Die Reduktion von 2 kann auch mit  $\text{LiAlH}_4$  mit 60% Ausbeute vorgenommen werden, doch muß nach der Hydrolyse 3 im Soxhlet-Apparat vom Aluminiumoxid getrennt werden. Außerdem ist das Arbeiten mit Natriumborant bei großen Ansätzen weniger gefährlich. Wird die Umsetzung von 5 mit Natrium-diphenylphosphid in THF vorgenommen, sinken die Ausbeuten von 80 auf 40–50%. Verwendet man DMF, und Kalium- oder Lithium- anstelle von Natrium-diphenylphosphid, gehen die Ausbeuten ebenfalls zurück, besonders bei  $\text{LiPPh}_2$ . Auch der Einsatz des Tosylat- anstelle des Mesylat-Restes in 5 senkt die Ausbeuten. So ergibt z. B. die Umsetzung von 3,4-Bis(tosyloxy)pyrrolidin mit Kalium-diphenylphosphid in THF nur Spuren von 6a.

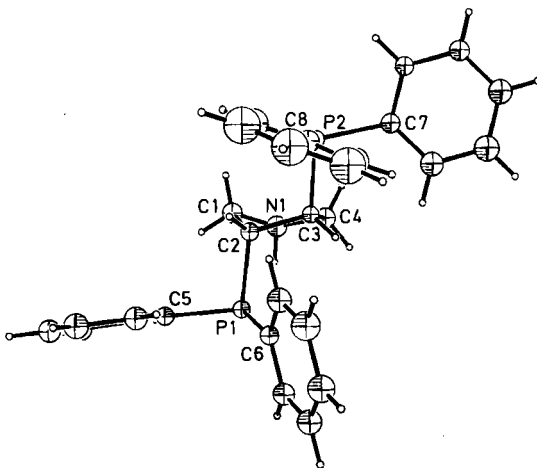
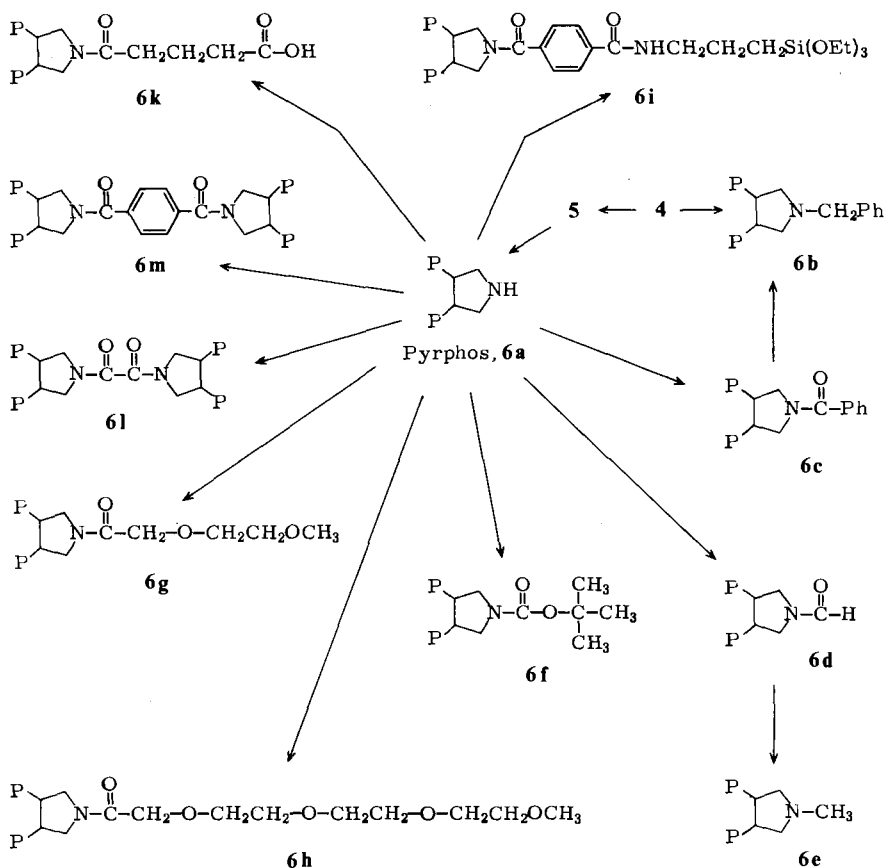


Abb. 1. Molekülstruktur von 6a. Die Schwingungskugeln entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome schematisch

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **6a**

P1-C2	188.3 (8)	P1 C2 C3	111.8 (5)
P1-C5	185.9 (6)	P1 C2 C1	106.3 (5)
P1-C6	185.7 (6)	P2 C3 C2	107.5 (5)
P2-C3	188.3 (8)	P2 C3 C4	108.7 (5)
P2-C7	185.0 (5)	C1 C2 C3	101.5 (6)
P2-C8	186.8 (8)	C2 C3 C4	103.3 (6)
C2-C3	154.5 (10)	C3 C4 N1	108.3 (6)
C3-C4	159.0 (12)	C4 N1 C1	105.5 (7)
C4-N1	147.4 (12)	N1 C1 C2	105.3 (6)
N1-C1	147.1 (12)		
C1-C2	156.9 (12)		

Schema 2. Abwandlungen von **6a** (für  $\text{Ph}_2\text{P}$  ist P geschrieben)

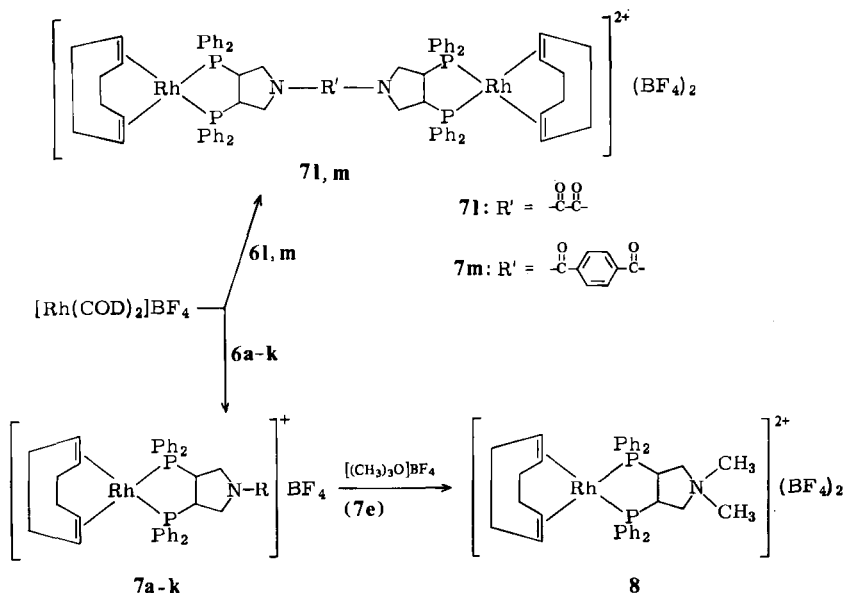
Von **6a** wurden aus Wasser-Ether Kristalle erhalten. **6a** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Abb. 1 zeigt ein Molekül von **6a**, Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungsabstände und Winkel. Diese wurden aus den beiden unabhängigen Molekülen gemittelt. Die Struktur gleicht weitgehend der des *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclopentans<sup>5)</sup>. Alle Abstände und Winkel entsprechen der Erwartung, die ebenfalls bestimmte absolute Konfiguration beweist die Richtigkeit der Konfigurations-Zuordnung von (*R,R*)-Pyrphos. Die Umsetzung von **5** zu **6a** verläuft also erwartungsgemäß unter Walden-Umkehr.

Wie in Schema 2 gezeigt, kann der Substituent am Stickstoffatom von **6a** leicht variiert werden. Da die Acylierung sekundärer Amine eine eindeutig und quantitativ ablaufende Reaktion ist, sind alle dargestellten Derivate *N*-Acylverbindungen oder wurden über diese erhalten, obwohl auch andere Reaktionen in Frage kämen. Eine Besonderheit stellen die Liganden **6l** und **6m** dar. In ihnen bildet Oxal- beziehungsweise Terephthalsäure mit zwei Molekülen **6a** ein Diamid, so daß sich ein verbrückendes, zweimal zweizähniges, optisch aktives Phosphan ergibt, das nahezu  $C_2$ -Symmetrie besitzt.

### Rhodium(I)-Komplexe von 6

Die Liganden **6a–k** wurden mit  $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$  zu den entsprechenden Rhodiumkomplexen  $[(\text{COD})\text{LRh}]\text{BF}_4$  (**7a–k**,  $\text{L} = \mathbf{6a–k}$ ) umgesetzt. **6l** und **6m** reagieren mit zwei mol  $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$  zu  $[(\text{COD})\text{RhLRh}(\text{COD})](\text{BF}_4)_2$  (**7l, m**,  $\text{L} = \mathbf{6l, m}$ ; siehe Schema 3). Alle diese Komplexe sind ausgezeichnete Hydrierkataly-

Schema 3. Dargestellte Rhodiumkomplexe **7a–m** und **8**



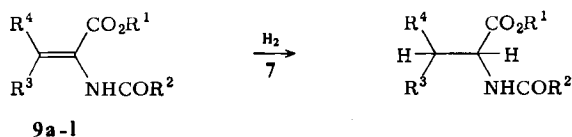
satoren für  $\alpha$ -(Acylamino)acrylsäure-Derivate und in festem Zustand über Monate an Luft stabil. Eine Lösung von **7c** in Methanol ist nach tagelangem Stehenlassen an Luft als Katalysator verwendbar, ohne daß Aktivität oder Selektivität verringert sind. Erst nachdem die Komplexe mit Wasserstoff in Kontakt waren, d. h. das COD entfernt ist, sind sie auch luftempfindlich.

Eine Lösung von **7b** in Methanol reagiert unter 1 at  $H_2$  über Nacht zur Hälfte zum Solvenskomplex, ein Hydrid wird nicht gebildet. Wie für andere Bisphosphankomplexe bewiesen<sup>6)</sup>, erfolgt also auch hier die Aktivierung des Wasserstoffs nach der Koordination des Olefinsubstrates. In Dichlormethan erfolgt keine Reaktion.

### Enantioselektive Hydrierung von $\alpha$ -Acyldehydroaminosäuren

Die mit den zur Hydrierung verwendeten Substraten **9a–l** erzielten Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Weitere Ergebnisse zur enantioselektiven Hydrierung von bis zu 40 kg  $\alpha$ -Acetamidozimtsäuren wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht<sup>27,28)</sup>. Die Hydrierung kann mit Wasserstoff unter 1 at Druck durchgeführt werden. Dabei treten manchmal Induktionszeiten auf, deren Dauer von der Reinheit von **7** und von der Menge an Substrat abhängt. Wird **7** aus Methanol mit Ether umgefällt, enthält der Komplex 1 mol COD, und die Induktionszeiten sind lang, wird dagegen aus Dichlormethan ausgefällt, ist weniger COD koordiniert, und die Induktionszeiten sind kürzer. Wenn mehr als einige hundert mol Substrat pro mol Katalysator eingesetzt werden, springt die Reaktion überhaupt nicht an (vgl. Tab. 2, Nr. 13). Wird der Wasserstoffdruck erhöht, verschwindet die Induktionsperiode, die einsetzbare Substratmenge wird größer.

Schema 4



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>9a</b>	H	CH <sub>3</sub>	Ph	H	<b>9g</b>	H	CH <sub>3</sub>	3,4-(–OCH <sub>2</sub> O–)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H
<b>b</b>	H	Ph	Ph	H	<b>h</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	H	<b>i</b>	H	CH <sub>3</sub>	3-Indolyl	H
<b>d</b>	H	CH <sub>3</sub>	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>k</b>	H	Ph	3-Indolyl	H
<b>e</b>	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>l</b>	H	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	H	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub> O-4-HO-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H					

Wie bereits von ähnlichen Systemen bekannt<sup>6)</sup>, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit dem Wasserstoffdruck, d. h. auch hier ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Wasserstoffaktivierung. Im Unterschied zu Chiraphos<sup>7)</sup>, Dipamp<sup>8)</sup> und anderen Systemen<sup>6)</sup> ist die Enantioselektivität der Katalysatoren **7a–m** vom Wasserstoffdruck bis 70 at (höhere Drücke konnten aus apparativen

Tab. 2. Ergebnisse der katalytischen Hydrierungen<sup>a)</sup>

Nr.	Kat.	Sub- strat	Subst. Kat.	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (at)	T (°C)	Dauer (h)	Tov. (g <sup>-1</sup> )	opt. Ausb. (%)	Zusätze Bemerkungen
1	23	<u>7a</u>	<u>9a</u>	8000	60-40	50	-	96	250 ml Methanol, ca. 14 h
2	6.8	<u>7a</u>	<u>9a</u>	600	50-45	22	0.5 (0.3)	97.5	
3	5.0	<u>7a</u>	<u>9c</u>	750	50-45	22	-	91	ca. 14 h
4	143	<u>7b</u>	<u>9a</u>	1500	43-20	20	2 (0.2)	97.5	250 ml Methanol
5	25.9	<u>7b</u>	<u>9a</u>	8000	49-34	20	7 (0.3)	98	250 ml Methanol
6	13	<u>7b</u>	<u>9a</u>	16000	50-38	20	24 (0.2)	96.5	250 ml Methanol
7	13	<u>7b</u>	<u>9a</u>	16000	50-40	60	7 (0.6)	96	250 ml Methanol
8	20.7	<u>7b</u>	<u>9a</u>	10000	9-15	58	5 (0.6)	95.5	250 ml Methanol
9	15.9	<u>7b</u>	<u>9a</u>	13000	40-50	50	4 (0.9)	97	250 ml Methanol
10	29.0	<u>7c</u>	<u>9a</u>	162	1	50	4 0.013	95	ohne Vorhydrieren, keine Induktionszeit
11	27.4	<u>7c</u>	<u>9a</u>	160	1	50	3.5 0.015	83	<u>7c</u> 24 h ohne <u>9a</u> bei 50°C vorhydriert
12	23.0	<u>7c</u>	<u>9a</u>	180	1	22	11 0.008	96.5	ohne Vorhydrieren, 3 h Induktionszeit
13	5.2	<u>7c</u>	<u>9a</u>	1000	1	22	29 0	-	keine Reaktion
14	46	<u>7c</u>	<u>9a</u>	1820	20	26	2 (0.3)	97.5	200 ml Methanol
15	46	<u>7c</u>	<u>9a</u>	1820	20	50	3 (0.2)	88.5	Kat. aus Nr. 14 wiederverwendet, 200 ml
16	1.7	<u>7c</u>	<u>9a</u>	5250	57-45	22	4 0.5	99	
17	0.9	<u>7c</u>	<u>9a</u>	15500	62-51	22	48 0.14	(96.5)	nach 30 h auf 60°C erwärmt, Umsatz 92%
18	1.0	<u>7c</u>	<u>9a</u>	20000	50-34	22	20 0.3	97	120 mg Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> zugesetzt
19	1.0	<u>7c</u>	<u>9a</u>	20000	58-42	33	6 1.1	96	100 mg AgBF <sub>4</sub> zugesetzt
20	9.9	<u>7c</u>	<u>9a</u>	870	47-41	22	0.5 0.6	98	in luftgesättigtem Methanol
21	26.8	<u>7c</u>	<u>9b</u>	150	1	22	-	94	ca. 60 h, <u>9b</u> suspendiert
22	17.8	<u>7c</u>	<u>9b</u>	225	1	22	30 0.003	94.5	in THF
23	2.1	<u>7c</u>	<u>9c</u>	2000	61-58	22	2 0.3	92.5	
24	4.1	<u>7c</u>	<u>9c</u>	1000	60-57	22	16 0.01	(94)	in 20 ml Et <sub>2</sub> O + 20 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Umsatz 58%
25	5.0	<u>7c</u>	<u>9d</u>	850	65-62	22	-	96	ca. 14 h
26	5.0	<u>7c</u>	<u>9e</u>	850	58-55	22	-	(98)	ca. 14 h, 80% Umsatz
27	5.0	<u>7c</u>	<u>9f</u>	850	62-59	22	-	100	ca. 14 h
28	5.0	<u>7c</u>	<u>9g</u>	800	58-55	22	2 (0.1)	93	
29	8.4	<u>7c</u>	<u>9h</u>	1000	45-31	30	0.1 (2.8)	86	
30	3.0	<u>7c</u>	<u>9i</u>	1500	57-52	22	-	82.5	ca. 14 h
31	4.0	<u>7c</u>	<u>9k</u>	850	57-52	22	-	65	ca. 60 h, <u>9k</u> suspendiert
32	10.0	<u>7c</u>	<u>9l</u>	500	80-75	60	200 (0.001)	15	D-Isomer, Umsatz 90%
33	5.8	<u>7e</u>	<u>9a</u>	880	50-45	22	-	93	ca. 14 h
34	5.3	<u>7e</u>	<u>9c</u>	730	50-45	22	-	92.5	ca. 14 h
35	26.2	<u>7f</u>	<u>9a</u>	8000	60-40	17	-	98	250 ml Methanol, ca. 14 h
36	3.2	<u>7f</u>	<u>9c</u>	1500	50-45	22	1.3 (0.3)	85.5	
37	26.7	<u>7g</u>	<u>9a</u>	8000	60-40	17	-	97	250 ml Methanol, ca. 14 h
38	3.5	<u>7g</u>	<u>9c</u>	1050	50-45	22	0.5 (0.6)	93	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Kat. (mg)	Sub- strat	Subst. Kat.	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (at)	T (°C)	Dauer (h)	Tov. (s <sup>-1</sup> )	opt. Ausb. (%)	Zusätze Bemerkungen
39	29.4	<u>7h</u>	<u>9a</u>	8000	60-40	50	-	96.5	ca. 14 h, 250 ml Methanol
40	2.8	<u>7h</u>	<u>9c</u>	1500	50-45	22	0.5 (0.8)	94.5	
41	5.8	<u>7i</u>	<u>9a</u>	1000	50-45	22	-	90.5	ca. 14 h
42	5.8	<u>7i</u>	<u>9c</u>	1000	50-45	22	1.3 (0.2)	99.5	
43	2.9	<u>7k</u>	<u>9a</u>	1500	52-47	22	-	95.5	lange Induktionszeit, dann ca. 14 h
44	18	<u>7l</u>	<u>9a</u>	400	1	22	0.005	(93)	Umsatz 92%
45	18	<u>7l</u>	<u>9a</u>	400	1	22	48	0.005	90.5
46	1.2	<u>7l</u>	<u>9a</u>	17800	56-46	22	5	1.7	96
47	0.76	<u>7l</u>	<u>9a</u>	50000	61-44	22	50	0.3	96.5
48	0.79	<u>7l</u>	<u>9a</u>	48100	61-44	22	8	1.7	94.5
49	1.9	<u>7l</u>	<u>9c</u>	4000	60-56	22	0.7 (1.5)	92	100 mg Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> zugesetzt
50	6.5	<u>7m</u>	<u>9a</u>	1250	54-50	22	1 (0.3)	95	
51	1.6	<u>7m</u>	<u>9a</u>	5000	60	22	- (0.01)	-	ca. 14 h, Umsatz 10%

<sup>a)</sup> Wenn nichts anderes angegeben, betrug der Umsatz 100%. Als Lösungsmittel wurden 20–50 ml stickstoffgesättigtes Methanol verwendet. Das Substrat/Katalysator-Verhältnis ist molar angegeben. Tov.: ungefähre Reaktionsgeschwindigkeit nach 50% Umsatz in mol Substrat pro mol Katalysator und Sekunde, eingeklammerte Werte sind Durchschnittswerte über die gesamte Reaktionszeit; opt. Ausb.: optische Ausbeute an S-Isomeren, aus dem Umsatz hochgerechnete Werte sind eingeklammert.

Gründen nicht verwendet werden) unabhängig (vgl. Tab. 2, Nr. 7, 8, 10, 12, 14, 16; ee steigt marginal mit H<sub>2</sub>-Druck). Die Pyrphoskatalysatoren erreichen bei 1 at ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten wie z. B. Norphos (etwa 0.008 s<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>. Die Erhöhung des H<sub>2</sub>-Druckes auf 50 at, welche wegen der Enantioselektivität nur mit den Pyrphoskatalysatoren möglich ist, steigert die Geschwindigkeit der Hydrierung auf das Fünffzigfache. Außerdem werden die Apparaturen kleiner, und es ist, wie oben dargelegt, weniger Katalysator nötig. Wie die Beispiele in Tab. 2 zeigen, ist die Hydrierung bei 50 at mit 0.1 mol-% Katalysator in etwa 30 min abgeschlossen. Im Extremfall (vgl. Tab. 2, Nr. 48) ist sie mit 0.002 mol-% Katalysator in 8 h beendet.

Bei Verringerung der Katalysatormenge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit pro mol Katalysator allmählich bis auf Null ab. **7k** und **7m**, die beide aus Methanol umkristallisiert wurden, zeigen diese Abnahme schon bei Katalysatoranteilen von < 0.05%, **7l** erst bei 0.002% (bei 50 at). Wie bekannt, beeinflusst auch die Reinheit der Substrate die Reaktionsgeschwindigkeit und die nötige Katalysatormenge. Die technische  $\alpha$ -(Acetylamino)zimtsäure einiger Hersteller ist ohne Reinigung nur schlecht hydrierbar. Eine langsame Hydrierung läßt sich oft durch Zusatz von Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O oder AgBF<sub>4</sub> beschleunigen (vgl. Tab. 2, Nr. 17–19, 46–48). Wahrscheinlich komplexieren Ni<sup>2+</sup>- und Ag<sup>+</sup>-Ionen vorhandene Spuren an Katalysatorgiften, ihre Komplexe mit **6** sind katalytisch nicht aktiv.



Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole und Ether, die auch feucht sein dürfen. Meist wurde etwas wasserhaltiges Methanol verwendet. Welches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch die höchste optische Ausbeute liefert, wurde nicht untersucht. Die Reaktionstemperatur kann bis maximal 60°C erhöht werden, darüber fallen die optischen Ausbeuten ab.

Wenn der Katalysator ohne Substratzusatz längere Zeit mit H<sub>2</sub> vorhydriert wird, erreicht er in der nachfolgenden Hydrierung eine verringerte Enantioselektivität (vgl. Tab. 2, Nr. 10, 11; 44–48). Welche Veränderung des Katalysators diesem Effekt zu Grunde liegt, ist unbekannt, in Frage kommt die langsame Bildung eines Hydridkomplexes oder von Clustern. Eine Reaktion am Liganden kann nicht ausgeschlossen werden. Auch bei der Wiederverwendung eines gebrauchten homogenen Katalysators sinkt die Enantioselektivität etwas ab (vgl. Tab. 2, Nr. 14, 15). Da dieser Katalysator am Ende der ersten Hydrierung nach dem Verbrauch des Substrats weiter einige Zeit unter H<sub>2</sub> verblieb, könnte die in der zweiten Hydrierung verminderte Selektivität den gleichen Grund haben wie beim Vorhydrieren.

Der Einfluß der Reste am N-Atom der verschiedenen Katalysatoren **7** auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering und im Rahmen der experimentellen Fehler kaum erkennbar. Lediglich **7a** ist deutlich weniger aktiv, eventuell addiert die N–H-Bindung an irgendeiner Stelle des Katalysecyclus an das Rhodium und vermindert so die Menge an katalytisch aktivem Komplex.

Als Substrate kommen, wie für Rhodumbisphosphankomplexe bekannt ist<sup>10)</sup>,  $\alpha$ -(Acylamino)acrylsäuren und ihre Ester in Frage. Die besten Ergebnisse werden wie bei ähnlichen Katalysatoren mit  $\alpha$ -(Acylamino)zimtsäuren erzielt (vgl. Tab. 2). Die Katalysatoren **7** erreichen allerdings nicht nur in Einzelfällen, sondern mit jeder untersuchten  $\alpha$ -(Acylamino)zimtsäure bei H<sub>2</sub>-Drücken zwischen 1 und 70 at ohne Optimierung des Lösungsmittels eine optische Ausbeute über 90%. Durch Verwendung des jeweils bestgeeigneten Katalysators **7** liegt die optische Ausbeute zwischen 96 und 100%.

Da der Einfluß der Reste R in **7** auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren meist nur gering ist, kann man in vielen Fällen **7b** verwenden, dessen Darstellung besonders einfach ist. Alle Katalysatoren **7** lassen sich nach der Verwendung aus methanolischen Lösungen von nicht basischen Substraten mit stark sauren Kationenaustauschern abtrennen. Bei **7b** gelingt diese Abtrennung besonders leicht, da auch das stark basische N-Atom protoniert wird.

## Schluß

Alle in der Einleitung genannten Forderungen werden durch die Pyrphos-Komplexe erfüllt. Sie stellen leicht zugängliche, aktive und selektive Katalysatoren, vor allem für die Hydrierung, aber auch zur Hydroformylierung, Hydrosilylierung und für Grignard-Crosscoupling dar, die durch Änderung des Restes am N-Atom an ihre Verwendung angepaßt werden können. Zum Beispiel läßt sich der Katalysator **8** als quartäres Ammoniumsalz auch in Wasser verwenden<sup>11)</sup>. Außerdem können Pyrphos-Komplexe leicht und ohne Verminderung der Selektivität an Polymere gebunden werden<sup>11)</sup>.

Herrn Prof. W. Beck danken wir für seine stete Förderung der Arbeit. Der Degussa AG, Frankfurt, danken wir für finanzielle Unterstützung. Teile dieser Arbeit sind patentiert<sup>29,30</sup>.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von **6d**, **6e** und **8** wurde bereits beschrieben<sup>1)</sup>. Die Umsetzung von **6c** zu **6b** erfolgte analog der von **6d** zu **6e**<sup>1)</sup>. Die <sup>31</sup>P-NMR-Angaben sind wegen des externen Standards absolut nur auf etwa 3 ppm genau. Die Phosphane werden in Lösung durch DMSO mit Halbwertszeiten von einem Tag bis zu zwei Wochen oxidiert, die Rhodiumkomplexe sind dagegen stabil. Verwendete Geräte: Jeol FX 90 (<sup>1</sup>H-NMR); Varian FT 80 (<sup>31</sup>P-NMR); Perkin-Elmer Modell 325 (IR); Zeiss LEP A 2 (Polarimeter), die  $[\alpha]_D$ -Werte wurden aus den  $[\alpha]_{578}$ - und  $[\alpha]_{546}$ -Werten berechnet; Laboratory Devices Mel-Temp (Schmelzpunkte). Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität durchgeführt.

### Darstellung der Phosphanliganden

#### 1) (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**6a**)

a) (3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrrolidindion (**2**) (vgl. Lit.<sup>4)</sup>): 110 ml (1.00 mol) Benzylamin und 150 g (1.00 mol) (+)-Weinsäure (**1**) werden in 800 ml Xylol unter Rühren am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, bis 36 ml (2.0 mol) H<sub>2</sub>O abgeschieden sind (ca. 3 h). Kurz vor Ende der Reaktion kristallisiert dabei unter heftigem Aufsieden das Produkt aus. Der Kolben darf deshalb nur halb gefüllt sein. Nach dem Abkühlen wird **2** abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus 1 l Ethanol umkristallisiert. Ausb. 161 g (73%), Schmp. 196–198°C (Lit.<sup>4)</sup> 196°C). Durch Einengen und Kühlen der Mutterlauge erhält man weitere 18 g (insgesamt 81%).

b) (3*S*,4*S*)-1-Benzyl-3,4-pyrrolidindiol (**3**): Die entstehenden Gase sollten durch eine mit Aceton gefüllte Waschflasche abgeleitet werden, da sie Diboran enthalten können. 148 ml (1.18 mol) Bortrifluorid-diethylether werden zu 600 ml Diglycol-dimethylether gegeben. Es wird auf 0°C abgekühlt. Dann werden 66 g (0.30 mol) **2** zugegeben und darauf unter Rühren in kleinen Portionen 30 g (0.79 mol) Natriumborant. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird 2 h auf 70°C erwärmt und anschließend auf Raumtemp. abgekühlt. Darauf werden 400 ml (2.4 mol) 6 N HCl langsam zugetropft, und das Reaktionsgemisch wird 15 min auf 70°C erwärmt. Unter Rühren werden 184 g (4.38 mol) NaF auf einmal zugegeben, und 30 min wird auf 100°C erhitzt (Die Mischung muß sauer bleiben). Nach Abkühlen auf 20°C werden 380 ml (2.33 mol) 20proz. Natronlauge zugegeben. Die sich bildende wäßrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 240 ml Wasser aufgenommen und die Lösung 24 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers und Umkristallisieren des Rückstands aus 200 ml Essigester erhält man 50 g (86%) **3**, Schmp. 100°C,  $[\alpha]_D^{20} = +32.4$  ( $c = 4.2$  in Methanol).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.84 H 7.87 N 7.14

c) (3*S*,4*S*)-1-Benzyl-3,4-bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidin (**4**): 16.0 g (83 mmol) **3** und 23.1 ml (166 mmol) Triethylamin werden in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dann werden bei 0°C Innentemp. 12.9 ml (166 mmol) Methansulfonylchlorid in 15 min zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt dann noch 30 min, extrahiert zweimal mit je 30 ml Wasser und verwirft die wäßrigen Phasen. Anschließend wird mit 300 ml 1 N HCl 1 min kräftig gerührt, das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abgetrennt und verworfen. Die Wasserphase wird mit 20proz. Natronlauge (ca. 100 ml) stark alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl zweimal mit je 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten wird das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 40 ml Ethanol zur Kristallisation gebracht, abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Ausb. 25.2 g (87%), Schmp.  $56^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +36.4$  ( $c = 2.9$  in Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_2$  (349.4) Ber. C 44.69 H 5.48 N 4.01 S 18.35  
Gef. C 45.58 H 5.64 N 4.01 S 18.24

d) (3*S*,4*S*)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat (**5**): Die Hydrierung muß nach Aufnahme eines Äquivalents  $\text{H}_2$  abgebrochen werden, da sonst in einer langsameren Reaktion auch die Methylsulfonylgruppen abgespalten werden. 12.0 g (34.3 mmol) **4** und 1.97 ml (34.3 mmol) Essigsäure werden in 150 ml Methanol gelöst und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Nach Zusatz von 1.0 g (1.0 mmol) PdO auf Aktivkohle (10% Pd) wird evakuiert und mit dem Wasserstoffgasometer verbunden. Die Reaktion wird durch Schütteln gestartet. Nachdem 35.5 mmol  $\text{H}_2$  aufgenommen sind (ca. 30 min), wird der Wasserstoff abgepumpt. Durch Zusatz von 200 ml Essigsäure wird das teilweise ausgefallene **5** wieder in Lösung gebracht und vom Katalysator abfiltriert, der mit Essigsäure gewaschen wird. Die Filtrate werden i. Vak. eingengt und der Rückstand durch Rühren mit 10 ml Methanol kristallisiert. Nach Abfritten, Waschen mit etwas Essigester und Ether und Trocknen i. Vak. erhält man 10.2 g (93%) **5**, Schmp.  $129^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +3.1$  ( $c = 3.1$  in Essigsäure).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{S}_2$  (319.4) Ber. C 30.09 H 5.37 N 4.39 S 20.08  
Gef. C 30.45 H 5.59 N 4.29 S 20.45

e) (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidinium-chlorid (**6a** · HCl): 34.8 ml (0.20 mol) Diphenylphosphan werden in 50 ml Dioxan mit 4.60 g (0.20 mol) Natrium so lange unter Rückfluß gekocht und gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hat (ca. 14 h). Das Dioxan wird abgezogen und der Rückstand in 170 ml wasserfreiem DMF aufgenommen. Die Lösung wird auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 15.97 g (0.050 mol) **5** auf einmal versetzt. Unter Rühren wird auf  $-15^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die Suspension für einige Zeit sehr zäh wird, und 24 h mit einem Kryostaten auf dieser Temperatur gehalten. Dann läßt man auf Raumtemp. kommen und zieht das Lösungsmittel bei etwa 1 Torr durch ein weites Glasrohr in eine mit Stickstoff gekühlte Falle (Badtemp. bis  $40^\circ\text{C}$ ). Der tiefrohe feste Rückstand wird mit 150 ml Wasser versetzt und gerührt, bis die rote Farbe verschwunden ist. Mit 150 und dann zweimal je 50 ml Ether wird extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit 100 ml Wasser und 100 ml 2 N HCl versetzt und gerührt, bis das abgeschiedene Öl kristallisiert ist (ca. 1 h). Das auskristallisierte Rohprodukt wird abgefrittet, mit 100 ml Wasser und dann mit 200 ml Ether in 3 Portionen gewaschen (Vorsicht, die vereinigten Filtrate enthalten große Mengen Diphenylphosphan, das nach Zusatz von Natronlauge mit Hypochloritlösung unter Kühlen oxidiert werden kann). Nach Trocknen i. Hochvak. enthält es noch bis zu 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Umkristallisieren aus 75 ml Isopropylalkohol und Waschen mit Ether erhält man nach Trocknen i. Hochvak. 19.0 g (80%) **6a** als Hydrochlorid. Schmp.  $207-208^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +161$  ( $c = 2.6$  in Ethanol 99%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\delta = -15.28$  (s).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{ClNP}_2$  (475.9) Ber. C 70.66 H 5.93 N 2.94 Gef. C 70.55 H 6.09 N 2.83

f) **6a**: 0.708 g (1.49 mmol) **6a** · HCl werden in 10 ml 0.2 N KOH und 40 ml Ether gerührt, bis alles gelöst ist (für große Ansätze ist Toluol, in dem **6a** besser löslich ist, geeigneter). Nach Abtrennen des Ethers wird nochmals mit 20 ml extrahiert. Die Etherphasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Ethers erhält man 0.644 g (98%) **6a**, Schmp.  $120-121^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +154$  ( $c = 3.8$  in Ethanol 99%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -8.34$  (s).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$  (439.5) Ber. C 76.52 H 6.19 N 3.19 Gef. C 76.69 H 6.46 N 3.19

2) (3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**6b**)

a) (3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidinium-chlorid (**6b** · HCl): Die Darstellung erfolgt analog der von **6a** · HCl aus 26.1 ml (0.15 mol) Diphenylphosphan, 3.45 g (0.15 mol) Natrium und 17.47 g (0.050 mol) **4**. Zum Kristallisieren des aus Wasser/Ether mit 2 N HCl abgeschiedenen Öls ist oft längeres Rühren notwendig. Dabei hat sich ein Zusatz von einigen Glaskugeln bewährt. **6b** · HCl kristallisiert laut <sup>1</sup>H-NMR aus Isopropylalkohol mit 0.5 mol Lösungsmittel, das erst bei 50°C i. Vak. entfernt werden kann. Ausb. 21.5 g (76%), Schmp. 162–163°C,  $[\alpha]_D^{20} = +82.8$  ( $c = 1.29$  in Methanol). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = -12.5$  (s, breit), (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -11.25$  (d),  $-14.32$  (d,  $J_{P,P} = 12$  Hz).

C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>ClNP<sub>2</sub> (566.1) Ber. C 74.26 H 6.05 N 2.47 Gef. C 75.27 H 6.61 N 2.56

b) **6b**: Die Darstellung erfolgt analog der von **6a** aus 849 mg (1.5 mmol) **6b** · HCl. Ausb. 779 mg (98%), Schmp. 117°C,  $[\alpha]_D^{20} = +76.5$  ( $c = 1.7$  in Toluol). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -2.87$  (s).

C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>NP<sub>2</sub> (529.6) Ber. C 79.38 H 6.28 N 2.64 Gef. C 79.10 H 6.32 N 2.62

3) (3*R*,4*R*)-1-Benzoyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**6c**): 1.428 g (3.00 mmol) **6a** · HCl und 4 ml (23.5 mmol) Triethylamin werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Unter Eiskühlung werden 0.46 ml (4.0 mmol) Benzoylchlorid langsam zugegeben. Nachdem 2 h bei Raumtemp. gerührt wurde, werden 50 ml 2 N NaOH zugegeben, und weitere 15 min wird gerührt. Die Natronlauge wird abgetrennt und die organische Phase mit Wasser, 2 N HCl und Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bis auf 5 ml abgezogen und **6c** durch Zutropfen von 20 ml Pentan ausgefällt. Ausb. 1.45 g (89%), Schmp. 180–183°C,  $[\alpha]_D^{20} = +153$  ( $c = 2.84$  in Toluol). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -16.32$  (s).

C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (543.6) Ber. C 77.34 H 5.75 N 2.58 Gef. C 77.73 H 5.29 N 2.63

4) (3*R*,4*R*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**6f**): 2.151 g (4.53 mmol) **6a** · HCl werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit einer Lösung von 1 g NaCl und 0.637 g (7.58 mmol) NaHCO<sub>3</sub> in 10 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Dann wird unter Rühren eine Lösung von 1.25 g (5.54 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Die Mischung schäumt stark auf und wird über Nacht gerührt und anschließend 1 h unter Rückfluß gekocht. Die organische Phase wird abgetrennt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 10 ml heißem Methanol gelöst. Zu der siedenden Lösung wird langsam ca. 1 ml H<sub>2</sub>O gegeben, bis Kristallisation eintritt. Nach Abkühlen wird die Fällung mit 10 ml H<sub>2</sub>O vervollständigt. Nach Abfritten und Waschen mit H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (1:1) erhält man 2.352 g (96%) **6f**, Schmp. 128°C,  $[\alpha]_D^{20} = +152$  ( $c = 1.4$  in Toluol). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -11.63$  (s). — IR (KBr): 1692 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (539.6) Ber. C 73.46 H 6.54 N 2.60 Gef. C 73.93 H 7.12 N 2.59

5) (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-1-[2-methoxyethoxy]acetylpyrrolidin (**6g**): Zu einer Lösung von 1.005 g (2.28 mmol) **6a** und 0.19 ml (2.33 mmol) Pyridin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei –20°C 0.360 g (2.33 mmol) (2-Methoxyethoxy)acetylchlorid<sup>12)</sup> gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemp. 3 Tage gerührt, mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und zweimal mit je 10 ml 0.1 N HCl, zweimal mit je 10 ml H<sub>2</sub>O, zweimal mit je 10 ml 1 N NaOH und zweimal mit je 10 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird abgezogen und der Rückstand in EtOH aufgenommen, aus dem **6g** mit H<sub>2</sub>O gefällt wird. Das sehr hygroskopische **6g** wird tagelang i. Vak. getrocknet und enthält laut <sup>1</sup>H-NMR 0.5 mol H<sub>2</sub>O. Ausb. 1.068 g (83%),  $[\alpha]_D^{20} =$

+ 111 ( $c = 2.9$  in Toluol). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -10.17$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.31$  (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.98 (s, 2H;  $\text{NCOCH}_2\text{O}$ ), 7.13–7.60 (m, 20H; Ph).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{NO}_{3.5}\text{P}_2$  (564.6) Ber. C 70.20 H 6.43 N 2.48 Gef. C 70.08 H 6.43 N 2.41

6) (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-1-(1-oxo-3,6,9,12-tetraoxatridecyl)pyrrolidin (**6h**) wird analog **6g** dargestellt. Es konnte nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Ausb. 80%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -10.17$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.35$  (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.59 (m, schmal, 12H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.99 (s, 2H;  $\text{NCOCH}_2\text{O}$ ), 7.10–7.52 (m, 20H; Ph).

7) 4-[(3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidinocarbonyl]-*N*-[3-(triethoxysilyl)propyl]benzamid (**6i**)

a) 4-{[3-(Triethoxysilyl)propyl]carbamoyl}benzoesäure-phenylester: 6.37 g (20 mmol) Terephthalsäure-diphenylester (aus Terephthaloylchlorid und Phenol durch Zusammenschmelzen) und 4.66 ml (20 mmol) 1-Amino-3-(triethoxysilyl)propan werden in 25 ml DMF 2 h bei 120°C gerührt und dann das DMF und Phenol i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird i. Hochvak. bei 190°C sublimiert. Ausb. 8.5 g (95%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{Si}$  (445.6) Ber. C 62.00 H 7.01 N 3.14 Gef. C 61.42 H 6.76 N 3.11

b) **6i**: 0.578 g (1.3 mmol) des unter a) erhaltenen Esters und 0.584 g (1.33 mmol) **6a** werden 6.5 h bei 130°C in der Schmelze gerührt, wobei das entstandene Phenol i. Vak. abgezogen wird. Ausb. quantitativ.

$\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Si}$  (791.0) Ber. C 68.33 H 6.63 N 3.54 Gef. C 69.00 H 6.26 N 3.41

8)  $\delta$ -[(3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidino]- $\delta$ -oxopentansäure (**6k**): 3.213 g (7.31 mmol) **6a** werden bei –30°C in 25 ml Toluol gelöst und mit 0.834 g (7.31 mmol) Glutarsäureanhydrid versetzt. Die Kühlung wird entfernt und ca. 14 h gerührt. Nach Abziehen des Toluols i. Vak. erhält man **6k** in quantitativer Ausbeute als weißen, erstarrten Schaum. Die Säure konnte nicht umkristallisiert werden und enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR wechselnde Mengen Toluol. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -11.2$  bis  $-11.95$  (AB-Signal). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.6$ –1.8 (m,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.02–2.27 (m,  $J = 7$  Hz; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.8–4.1 (m; 6H, alle Pyrrolidin-H), 7.18–7.35 (m; 20H, Aromaten-H), 11.5 (s, sehr breit; 1H, OH).

9) Oxalsäurebis[(3*R*,4*R*)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidid] (**6l**): Die Lösung von 0.952 g (2.00 mmol) **6a** · HCl in 5 ml Pyridin wird auf –40°C gekühlt. Dazu werden unter Rühren 0.085 ml (1.00 mmol) Oxalylchlorid in Form einer 1 M Toluollösung gegeben. Es bildet sich ein oranger Niederschlag, der sich nach Entfernen der Kühlung in ca. 14 h wieder auflöst. Das Pyridin wird abgezogen, der Rückstand in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 N HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 N  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Abziehen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man **6l** als gelbes Pulver. Zur Reinigung wird es 1 h in 15 ml Methanol unter Rückfluß gekocht, 2 h auf Raumtemp. gehalten, abgefrittet und zweimal mit je 3 ml Methanol gewaschen. Weißes Pulver, Ausb. 0.791 g (83%).  $[\alpha]_D^{20} = +211$  ( $c = 2.09$  in DMSO). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = -8.47$ ,  $\delta_B = -9.23$ ,  $J = 8$  Hz).

$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4$  (933.0) Ber. C 74.67 H 5.62 N 3.00 Gef. C 74.34 H 5.90 N 2.95

10) Terephthalsäurebis[(3*R*,4*R*)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidid] (**6m**): 0.952 g (2.00 mmol) **6a** · HCl in 5 ml Pyridin werden bei –40°C mit 0.203 g (1.00 mmol) frisch sublimiertem Terephthaloylchlorid, gelöst in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird über Nacht gerührt. Das Pyridin wird abgezogen und der Rückstand in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Die Lösung wird einmal mit 10 ml 1 N HCl und zweimal mit je 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen (nicht mit Basen waschen, da sich Emulsionen bilden). Anschließend wird das

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abgezogen und der Rückstand in 50 ml Methanol unter Erwärmen aufgenommen, wobei er nach einiger Zeit kristallisiert. Die Kristallisation wird durch längeres Stehenlassen im Kühlschrank vervollständigt. Nach Abfritten, Waschen mit Methanol und Trocknen i. Vak. erhält man 0.888 g (88%) **6m**. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -11.55$  (s).

$\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4$  (1009.1) Ber. C 76.18 H 5.59 N 2.78 Gef. C 76.62 H 5.80 N 2.75

#### Darstellung der Rhodiumkomplexe

1)  $[(3R,4R)\text{-}3,4\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{pyrrolidin-}P,P']/(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}$  (**7a**): 574 mg (1.45 mmol)  $\text{Bis}(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}$ <sup>13)</sup> werden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf einmal mit 638 mg (1.45 mmol) **6a**, gelöst in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , versetzt. Dabei schlägt die Farbe von Tiefrot nach Orangegelb um. Man rührt noch 2 h, engt auf die Hälfte ein und fällt das Produkt durch Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$ . Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.048 g (98%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.17$  (d,  $J_{\text{Rh,P}} = 148$  Hz).

$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{NP}_2\text{Rh}$  (737.4) Ber. C 58.64 H 5.33 N 1.89  
Gef. C 57.67 H 5.51 N 1.86

2)  $[(3R,4R)\text{-}1\text{-Benzyl-}3,4\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{pyrrolidin-}P,P']/(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}$  (**7b**): Die Darstellung erfolgt analog der von **7a**, das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird zur Trockene abgezogen, der Rückstand in 5 ml Methanol aufgenommen und **7b** mit 50 ml Ether gefällt. Das Produkt enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR 1 mol Methanol. Ausb. 95%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 34.14$  (d,  $J_{\text{Rh,P}} = 148$  Hz).

$\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{Rh}$  (859.5) Ber. C 61.48 H 5.75 N 1.63  
Gef. C 61.43 H 5.53 N 1.59

3)  $[(3R,4R)\text{-}1\text{-Benzoyl-}3,4\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{pyrrolidin-}P,P']/(1,5\text{-cyclooctadien})\text{-rhodium-tetrafluoroborat}$  (**7c**): Darstellung analog der von **7a**, die Fällung erfolgt bei  $-30^\circ\text{C}$  mit  $\text{THF}/\text{EtO}_2$  (1:2). Das gelbe Produkt wird aus Methanol mit  $\text{Et}_2\text{O}$  umgefällt. Ausb. 91%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ABX-Signal ( $\delta_{\text{P}} = 35.2$ ,  $\delta_{\text{P}'} = 36.3$ ,  $J_{\text{P,P}'} = 29$ ,  $J_{\text{P,Rh}} = J_{\text{P}',\text{Rh}} = 149$  Hz).

$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{Rh}$  (841.5) Ber. C 61.38 H 5.15 N 1.66  
Gef. C 61.94 H 5.06 N 1.56

4)  $[(3R,4R)\text{-}1\text{-}(tert\text{-Butoxycarbonyl})\text{-}3,4\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{pyrrolidin-}P,P']/(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}$  (**7f**): Die Darstellung erfolgt analog der von **7b**. Ausb. 89%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 33.2$  (d,  $J_{\text{Rh,P}} = 150$  Hz, Halbwertsbreite der Linien 38 Hz).

$\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (837.5) Ber. C 58.79 H 5.65 N 1.67  
Gef. C 58.55 H 5.67 N 1.53

5)  $[(3R,4R)\text{-}3,4\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{-}1\text{-}[(2\text{-methoxyethoxy})\text{acetyl}]\text{pyrrolidin-}P,P']/(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}$  (**7g**): Darstellung analog **7a**, Ausb. 81%. Die Verbindung enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR nur 0.75 mol COD. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ABX-Signal, die äußeren Banden des AB-Teiles sind nicht mehr aufgelöst ( $\delta_{\text{P}} = 35.23$ ,  $\delta_{\text{P}'} = 35.55$ ,  $J_{\text{Rh,P}} = J_{\text{Rh,P}'} = 149$  Hz).

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BF}_4\text{NO}_3\text{P}_2\text{Rh}$  (826.4) Ber. C 56.54 H 5.60 N 1.69  
Gef. C 56.37 H 5.63 N 1.78

6)  $[(3R,4R)\text{-}3,4\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{-}1\text{-}(1\text{-oxo-}3,6,9,12\text{-tetraoxatridecyl})\text{pyrrolidin-}P,P']/(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}$  (**7h**): Darstellung analog **7a**; gefällt wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan. Die Verbindung enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR 0.5 mol COD. Ausb. 79%. —  $^{31}\text{P}$ -

NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ABX-Signal ( $\delta_{\text{P}} = 33.02$ ,  $\delta_{\text{P}'} = 33.90$ ,  $J_{\text{Rh,P}} = 148.8$ ,  $J_{\text{Rh,P}'} = 149.7$ ,  $J_{\text{P,P}'} = 28.4$  Hz).

$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{BF}_4\text{NO}_3\text{P}_2\text{Rh}$  (887.5) Ber. C 55.49 H 5.57 N 1.58

Gef. C 55.16 H 5.33 N 1.53

7)  $\{4-[(3R,4R)-3,4\text{-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidinocarbonyl}]-N-[3-(\text{triethoxysilyl})\text{-propyl}]\text{benzamid-}P,P'\}\{(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat (7i)}\}$ : Darstellung analog **7a**, Ausb. 76%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ABX-Signal, die äußeren Banden des AB-Teils sind nicht mehr aufgelöst ( $\delta_{\text{P}} = 33.54$ ,  $\delta_{\text{P}'} = 33.75$ ,  $J_{\text{Rh,P}} = J_{\text{Rh,P}'} = 149$  Hz).

$\text{C}_{33}\text{H}_{64}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{RhSi}$  (1088.9) Ber. C 58.46 H 5.92 N 2.57

Gef. C 58.61 H 5.10 N 2.44

8)  $\{\delta-[(3R,4R)-3,4\text{-Bis(diphenylphosphino)-1-pyrrolidino}]-\delta\text{-oxopentansäure-}P,P'\}\{(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat (7k)}\}$ : Darstellung analog **7b**, Ausb. 90%. Die Verbindung enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR 1.5 mol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 34.15$  (d,  $J_{\text{Rh,P}} = 148.6$  Hz). — IR (KBr): 1730, 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{42.5}\text{H}_{51}\text{BF}_4\text{NO}_{4.5}\text{P}_2\text{Rh}$  (899.5) Ber. C 56.75 H 5.71 N 1.56

Gef. C 56.56 H 5.60 N 1.47

9)  $\mu\text{-}\{Oxalsäurebis[(3R,4R)-3,4\text{-bis(diphenylphosphino)pyrrolidid}]-P,P',P'',P'''\}\text{-bis}[(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}]$  (**7l**): 580 mg (0.622 mmol) **6l** wird in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 494 mg (1.25 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat<sup>13)</sup> in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach 5 min wird auf 2 ml eingengt, mit 5 ml THF versetzt und ca. 14 h gerührt. Der feinkörnige orangegelbe Niederschlag wird abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Er hält hartnäckig Lösungsmittel fest. Ein Versuch, den Niederschlag aus 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 10 ml Methanol durch Abdunsten des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu reinigen, schlug fehl, es wurde immer nur ein Öl erhalten. Das Produkt enthielt nach Abziehen des Lösungsmittels laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur 1 mol COD, dafür 1 mol Methanol und 1 mol THF. Ausb. 845 mg (94%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 38.46$  (d,  $J_{\text{Rh,P}} = 148.9$  Hz).

$\text{C}_{71}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1462.8) Ber. C 58.30 H 5.24 N 1.92

Gef. C 58.28 H 5.68 N 1.83

10)  $\mu\text{-}\{Terephthalsäurebis[(3R,4R)-3,4\text{-bis(diphenylphosphino)pyrrolidid}]-P,P',P'',P'''\}\text{-bis}[(1,5\text{-cyclooctadien})\text{rhodium-tetrafluoroborat}]$  (**7m**): 1.400 g (1.38 mmol) **6m** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit 1.07 g (2.64 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat<sup>13)</sup> in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und 4 h gerührt. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird abgezogen und der Rückstand in 10 ml Methanol aufgenommen, wobei er kristallisiert. Die Fällung wird mit 35 ml Ether vervollständigt und ca. 14 h gerührt. Nach Abfritten und Trocknen i. Vak. erhält man 1.844 g (83%) **7m**. Das Produkt enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR 2 mol Methanol. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 34.73$  (d,  $J_{\text{Rh,P}} = 148.8$  Hz).

$\text{C}_{82}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1688.9) Ber. C 59.01 H 5.32 N 1.68

Gef. C 59.32 H 5.57 N 1.69

**Hydrierversuche:** Das Substrat wurde abgewogen und im verwendeten Lösungsmittel gelöst. Eventuelle Zusätze wurden zugegeben. Die Lösung wurde i. Vak. entgast und unter Argon in einen Rührautoklaven von 50, 80 oder 700 ml Inhalt gegossen und der an Luft abgewogene Katalysator hinzugefügt. Nach Verschließen wurde evakuiert und der Wasserstoff aufgedrückt, dann wurde der Magnetprüher gestartet. Der Ablauf der Hydrierung wurde tagsüber durch die Druckabnahme verfolgt. Zur Aufarbeitung wurde im Falle des Zimtsäureesters **9c** die methanolische Lösung über eine Säule mit stark saurem Kationenaustauscher (Amberlyst 15), dem etwas schwach basischer Austauscher (Amberlyst 21) zugefügt war, laufen gelassen. Die ablaufende, farblose Lösung wurde eingengt und der Rückstand i. Vak.

getrocknet. Bei den anderen Substraten wurde der hydrierten Lösung 1 ml 0.1 N HCl zugesetzt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in verd. Natronlauge aufgenommen und durch dreimaliges Ausschütteln mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vom Katalysator befreit. Die wäßrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Essigester wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute war in allen Fällen quantitativ. Der Umsatz mit Wasserstoff wurde durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestimmt, ebenso die Abwesenheit von Essigester und Methanol. Zur Bestimmung der optischen Ausbeute wurde die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{25}$  bestimmt und mit folgenden Literaturwerten verglichen. **9a**: +47.4 ( $c = 1$  in 95%  $\text{EtOH}$ )<sup>14</sup>, **9b**: -40.3 ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sup>15</sup>, **9c**: +15.9 ( $c = 2.0$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sup>16</sup>, **9d**: +53.1 ( $c = 4$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sup>17</sup>, **9e**: +54.4 ( $c = 1.3$  in  $\text{EtOH}$ )<sup>18</sup>, **9f**: +42 ( $c = 3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sup>19</sup>, **9g**: +53.4 ( $c = 3$  in  $\text{EtOH}$ )<sup>20</sup>, **9h**: +66.3 ( $c = 2.0$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>21</sup>, **9i**: +25 ( $c = 1$  in 95%  $\text{EtOH}$ )<sup>22</sup>, **9k**: -12.5 ( $c = 3.8$  in  $\text{EtOH}$ )<sup>23</sup>, **9l**: +21.8 ( $c = 4.9$  in  $\text{EtOH}$ )<sup>24</sup>.

Tab. 3. Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) der Nichtwasserstoffatome von **6a** mit Standardabweichungen sowie  $U$ -Werte ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ). Die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen sind weggelassen

Atom	x	y	z	U
Molekül 1				
P(1)	10140(2)	2991(3)	6732(1)	20(1)
P(2)	6140(2)	948(3)	6510(1)	19(1)
C(53)	7929(10)	614(10)	7315(3)	30(1)
C(54)	7908(7)	1052(8)	6731(3)	19(1)
C(55)	8305(7)	2746(7)	6745(3)	18(1)
C(56)	7820(10)	3251(10)	7278(4)	31(1)
N(2)	8168(10)	1994(9)	7609(4)	36(1)
Molekül 2				
P(3)	15141(2)	524(3)	8274(1)	18(1)
P(4)	11144(2)	2567(3)	8489(1)	21(1)
C(49)	12824(9)	265(9)	7734(3)	26(1)
C(50)	13289(7)	775(8)	8273(3)	19(1)
C(51)	12893(7)	2440(8)	8263(3)	17(1)
C(52)	12969(9)	2895(9)	7688(3)	26(1)
N(1)	13160(8)	1513(8)	7389(3)	28(1)

**Tiefemperatur-Röntgenstrukturanalyse von 6a (bei  $-90^\circ\text{C}$ )**<sup>25</sup>: Farblose Kristalle aus feuchtem Ether. – Kristallographische Daten:  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ ,  $M = 439.5$ ,  $a = 1014.4(3)$ ,  $b = 887.9(3)$ ,  $c = 2655.2(12)$  pm,  $\beta = 90.19(3)^\circ$ ,  $V = 2.391(2)$  nm<sup>3</sup>. Elementarzellenparameter verfeinert aus den Winkeldaten von 25 zentrierten Reflexen ( $2\Theta = 13\text{--}26^\circ$ ); Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.91$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 927.9$ ,  $d_{\text{ber.}}(-90^\circ\text{C}) = 1.219$ ,  $d_{\text{exp.}}(20^\circ\text{C}) = 1.204$  g · cm<sup>-3</sup>. – Datensammlung: Kristallgröße  $0.6 \times 0.4 \times 0.4$  mm (mit Ether in ovale Form geätztes Bruchstück), mit Siliconfett (wird im  $-90^\circ\text{C}$  kalten  $\text{N}_2$ -Strom fest) auf Glasfaden befestigt. Meßgeschwindigkeit  $1\text{--}29.3^\circ/\text{min}$ , Reflexbreite  $1.6^\circ$ , Null-offset  $0.9^\circ$ ,  $\omega$ -scan, 4257 Reflexe im Bereich  $4 < 2\Theta < 60^\circ$  gemessen, zu 3934 unabhängigen Reflexen gemittelt, davon 3734 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ). – Strukturlösung: keine Absorptionskorrektur, Direkte Methoden (MULTAN), Verfeinerung mit SHEL-XTL-Programmsystem, 156 Parameter, beobachtete Reflexe/Parameter = 25,  $R = 0.085$ ,  $R_w = 0.093$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.00015 \cdot F_o^2) \cdot (1 - \exp(-5 \cdot (\sin\Theta/\lambda)^2))$ . – Alle Phenylgruppen wurden als reguläre Sechsecke behandelt,



alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt. Die *N*-gebundenen Wasserstoffatome wurden mit Disorder auf zwei Positionen verfeinert, wovon im Molekül 1 nur eine besetzt ist, während im zweiten Molekül die Verteilung 0.5 zu 0.5 beträgt. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde ein Parameter mitverfeinert, der nur den Wert +1 oder -1 (bei falscher Konfiguration) annehmen kann, er nahm den Wert +1.00(8) an. Ortsparameter ausgewählter Nichtwasserstoffatome finden sich in Tab. 3.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 87-69-4 / 2: 75172-31-5 / 3: 90365-74-5 / 4: 104351-40-8 / 5: 104351-42-0 / 6a: 99135-90-7 / 6a · HCl: 99135-96-3 / 6b: 99135-95-2 / 6b · HCl: 104351-43-1 / 6c: 99135-91-8 / 6f: 99135-92-9 / 6g: 99135-93-0 / 6h: 99135-94-1 / 6i: 104373-42-4 / 6k: 104351-44-2 / 6l: 104351-45-3 / 6m: 104351-46-4 / 7a: 99143-54-1 / 7b: 99143-48-3 / 7c: 99211-94-6 / 7e: 100366-06-1 / 7f: 99143-52-9 / 7g: 99143-50-7 / 7h: 99143-46-1 / 7i: 104337-66-8 / 7k: 104337-68-0 / 7l: 104337-70-4 / 7l (MeOH und THF statt COD): 104337-72-6 / 7m: 104351-49-7 / 9a: 55065-02-6 / 9b: 26348-47-0 / 9c: 60676-51-9 / 9d: 64896-33-9 / 9e: 73549-09-4 / 9f: 70723-30-7 / 9g: 66789-45-5 / 9h: 5429-56-1 / 9i: 70082-70-1 / 9k: 85627-38-4 / 9l: 1738-64-3 / Phenyl-4-{[3-(triethoxysilyl)propyl]carbamoyl}benzoat: 104351-47-5 / Benzylamin: 100-46-9 / Diphenylphosphan: 829-85-6 / Di-*tert*-butyldicarbonat: 24424-99-5 / (2-Methoxyethoxy)acetylchlorid: 16024-55-8 / 1-Oxo-3,6,9,12-tetraoxatridecylchlorid: 73159-13-4 / Diphenylterephthalat: 1539-04-4 / 1-Amino-3-(triethoxysilyl)propan: 919-30-2 / Glutarsäureanhydrid: 108-55-4 / Oxalylchlorid: 79-37-8 / Terephthaloylchlorid: 100-20-9 / Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat: 35138-22-8 / *L*-*N*-Acetylphenylalanin: 2018-61-3 / *L*-*N*-Benzoylphenylalanin: 2566-22-5 / *L*-*N*-Acetylphenylalanin-methylester: 3618-96-0 / *L*-*N*-Acetyltyrosin: 537-55-3 / *L*-*N*-Acetyl-4-methoxyphenylalanin: 28047-05-4 / *L*-*N*-Acetyl-3-methoxytyrosin: 51593-59-0 / *S*- $\alpha$ -(Acetylamino)-1,3-benzodioxol-5-propansäure: 28104-71-4 / *L*-*N*-Acetylalanin: 97-69-8 / *L*-*N*-Acetyltryptophan: 1218-34-4 / *L*-*N*-Benzoyltryptophan: 4302-66-3 / *D*-*N*-Benzoylvalin: 80394-38-3

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: U. Nagel und E. Kinzel, Chem. Ber. **119**, 1731 (1986).

<sup>2)</sup> H. B. Kagan in Asymmetric Synthesis, Bd. V, S. 1–39, Academic Press Inc., London 1985, und dort zitierte Literatur.

<sup>3)</sup> U. Nagel, Angew. Chem. **96**, 425 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 435 (1984).

<sup>4)</sup> E. Giustiniani, Gazz. Chim. Ital. **24**, 223 (1894).

<sup>5)</sup> D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Baskin und P. D. Grebenik, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 895.

<sup>6)</sup> J. Halpern in Lit.<sup>2)</sup>, S. 41–69.

<sup>7)</sup> M. D. Fryzuk und B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6262 (1977).

<sup>8)</sup> B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman und D. J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5946 (1977).

<sup>9)</sup> H. Brunner, J. Organomet. Chem. **300**, 39 (1986).

<sup>10)</sup> K. E. Koenig in Lit.<sup>2)</sup>, S. 71–101.

<sup>11)</sup> U. Nagel und E. Kinzel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 1098.

<sup>12)</sup> M. H. Palomaa und T. A. Siitonen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 3117 (1930).

<sup>13)</sup> R. R. Schrock und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3089 (1971).

<sup>14)</sup> H. P. Dang, J. C. Poulin und H. B. Kagan, J. Organomet. Chem. **91**, 105 (1975).

<sup>15)</sup> M. Goodman und L. Levine, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2918 (1964).

<sup>16)</sup> R. Glaser und B. Vainas, J. Organomet. Chem. **121**, 249 (1976).

<sup>17)</sup> H. D. DeWitt und A. W. Ingersoll, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3359 (1951).

<sup>18)</sup> R. L. M. Synge, Biochem. J. **33**, 1931 (1939).

<sup>19)</sup> P. Airon-Violet, Y. Colleuille und J. Varagnat, J. Mol. Catal. **5**, 41 (1979).

<sup>20)</sup> S. Yamada, T. Fujii und T. Shiori, Chem. Pharm. Bull. **10**, 680 (1962).

<sup>21)</sup> S. M. Birnbaum, L. Levintow, R. B. Kingsley und J. P. Greenstein, J. Biol. Chem. **194**, 455 (1952).

<sup>22)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., S. C534, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio 1976.

<sup>23)</sup> W. H. Schuller und C. Niemann, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4630 (1952).

<sup>24)</sup> S. W. Fox, C. W. Pettinga, J. S. Holverson und H. Wax, Arch. Biochem. **25**, 21 (1950).

- <sup>25)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51998, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>26)</sup> Deguphos<sup>®</sup>, eingetragenes Warenzeichen der Degussa AG, Frankfurt.
- <sup>27)</sup> J. G. Andrale, G. Prescher und U. Nagel, 3rd OMCOS, Poster I-38, Kyoto (1985).
- <sup>28)</sup> J. G. Andrale, G. Prescher und U. Nagel, X. Int. Conference on Phosphorus Chemistry, Poster D 8, Bonn (1986).
- <sup>29)</sup> DE-3403194, Degussa AG (Erf. W. Beck, U. Nagel), 1984.
- <sup>30)</sup> DE-3446303, Degussa AG (Erf. J. G. Andrale, U. Nagel, G. Prescher), 1984.

[138/86]