



Preliminary communication

## Vergleichende Dimerisierung der Enantiomere von Oct-1-in-3-ol mit chiralen Rhodium-Phosphan-Komplexen

Hellmut Singer \*, Michael Steigerwald

Fachbereich Chemie und Pharmazie, Universität Mainz, J.J. Becherweg 34, D-55099 Mainz, Deutschland

Eingegangen den 13. Juli 1995

### Abstract

Three optically active phosphanes,  $[(S)-2\text{-methylbutyl}]_{3-n}\text{P}[\text{phenyl}]_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ), were tested as ligands in rhodium(I) complexes to form catalysts for the enantioselective dimerisation of (R)- and (S)-oct-1-in-3-ol. The catalytic reaction provides enantioselectivity for this type of C–C bond formation. For reactions at 45–75°C and depending on the P-ligand used the rates vary for both enantiomers from 6:1 to 50:1 in favour of the (S)-octinol.

### Zusammenfassung

Drei optisch aktive Phosphane  $[(S)\text{-2-Methylbutyl}]_{3-n}\text{P}[\text{phenyl}]_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ), wurden als Liganden in Rhodium(I)-Komplexen eingesetzt, um eine enantioselektive Dimerisierung von (R)- und (S)-Oct-1-in-3-ol zu erreichen. Die untersuchte Reaktion ergibt eine Enantioselektivität für diese Art der C–C Verknüpfung. Für Reaktionen von 45–75°C und abhängig vom eingesetzten P-Liganden differieren die Umsetzungsgeschwindigkeiten für beide Enantiomeren von 6:1 bis 50:1 zugunsten des (S)-Octinols.

**Keywords:** Catalysis; Chirality; Alkyne; Phosphine; Rhodium

### 1. Einleitung

Die Dimerisierung von  $\alpha$ -Hydroxyacetylenen, katalysiert von Rhodium-Phosphan-Komplexen, war Gegenstand einiger Untersuchungen [1–4], deren Schwerpunkt die Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Phosphanliganden und der Substrate sowie des Rhodium-Phosphan-Verhältnisses darstellte. Das Hauptinteresse galt den aus diesen Variationen resultierenden qualitativen und quantitativen Veränderungen des Produktspektrums sowie daraus ableitbaren Aussagen zum Reaktionsablauf.

Ziel der vorliegenden Untersuchung [5] war es, einen ersten Vorstoß auf das Gebiet der Dimerisierung von chiralen  $\alpha$ -Hydroxyacetylenen mit chiralen Rhodium-Phosphan-Komplexen zu unternehmen. Damit sollte untersucht werden, ob diese katalytische Reaktion einer C–C-Knüpfung sich für eine enantiomerenselektive Synthesen nutzen lässt. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß Biphosphane als Liganden für die Dimerisierung von Alkinolen nicht zu aktiven Rhodi-

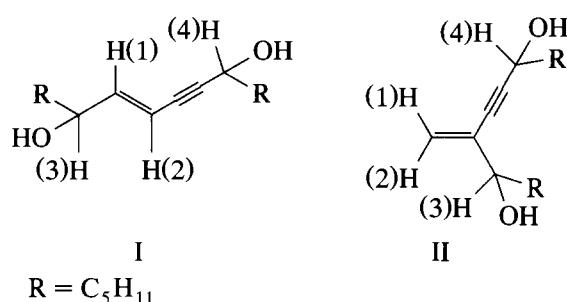
umkomplexen führen; danach war der Einsatz von chiralen Bisphosphanen nicht erfolgversprechend. Es wurde deshalb untersucht, ob einfache Phosphane mit einem Chiralitätszentrum in einem aliphatischen Substituenten am Phosphor geeignete Liganden für eine enantioselektive Dimerisierung darstellen.

Als  $\alpha$ -Hydroxyacetylen wurde für dieses Projekt Oct-1-in-3-ol gewählt, dessen Enantiomere aus dem racemischen Gemisch isoliert wurden [6,7]. Die Rhodium-Phosphan-Komplexe wurden *in situ* aus Di- $\mu$ -chloro-bis-(1,5-hexadienrhodium(I)) [8,9] und  $[(S)\text{-2-Methylbutyl}]_{3-n}\text{[phenyl]}_n$  phosphanen ( $n = 0, 1, 2$ ) [10,11] erzeugt und bei Reaktionstemperaturen von 45–75°C mit den Enantiomeren des Octinols in Toluol als Lösungsmittel umgesetzt. Während der Reaktion wurden Zeit-Umsatz-Bestimmungen durchgeführt.

Als Dimere entstanden in 1,4-Stellung (I) bzw. in 2,4-Stellung (II, Hauptprodukt) disubstituierte Enine.

Als Resultat ergab sich, daß (S)-Oct-1-in-3-ol im Vergleich zu seinem Enantiomeren, bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen, mit  $[(S)\text{-2-Methylbutyl}]_{3-n}\text{[phenyl]}_n$  phosphanen ( $n = 0, 1, 2$ ) und Rhodium als Katalysatorelement schneller zu Dimeren abreagiert

\* Corresponding author.



(Tabelle 1). Dieser Sachverhalt lässt sich mit den für verschiedene Reaktionstemperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten belegen. Die stärkste Differenzierung für die Umsetzung der enantiomeren Octinole ergibt sich für alle drei Phosphane bei 75°C als Reaktionstemperatur. Die aus den Geschwindigkeitskonstanten und den korrespondierenden Reaktionstemperaturen abgeleiteten Aktivierungsenergien weisen ebenfalls deutliche Differenzen auf. Damit wird es auch möglich sein, ausgehend von einem racemischen Gemisch, eines der enantiomeren Alkinole bevorzugt umzusetzen.

## 2. Experimenteller Teil

Die Reaktionsansätze wurden in mit Deckel und Teflonseptum verschraubbaren Reagenzgläsern (10 ml) durchgeführt. Die einzelnen Komponenten wurden in Form verdünnter toluolischer Lösungen bekannter Konzentration einpipettiert und auf ein Endvolumen von 5 ml aufgefüllt. In den Reaktionsansätzen lagen vor: 11

$\mu\text{mol}$  Di- $\mu$ -chloro-bis-(1,5-hexadienrhodium(I)), 2,5 mmol (S)- oder (R)-Oct-1-in-3-ol, 373  $\mu\text{mol}$  1,2,4,5-Tetramethylbenzol (innerer Standard) und 131  $\mu\text{mol}$  [(S)-2-Methylbutyl]<sub>3-n</sub>[phenyl]<sub>n</sub>-phosphan (die Phosphane wurden spektroskopisch charakterisiert und ihre Reinheit gaschromatographisch bestätigt).

Die Ansätze wurden bei 75°C, 60°C und 45°C zur Reaktion gebracht. Zur Bestimmung von Zeit-Umsatz-Werten (Umsatz = abreagiertes Alkinol) wurden Proben durch die Septen nach 15, 30, 45 und 60 Minuten entnommen und gaschromatographisch analysiert. Dazu wurde ein VEGA 2000 Gaschromatograph (Carlo Erba) mit einer 20 m Kapillarsäule der Firma ASS-Chem (Typ DB 1701, Filmdicke 0,2  $\mu\text{m}$ , Innendurchmesser 0,18 mm) sowie ein Integrator der Firma Merck-Hitachi D 2000 benutzt.

Die Dimeren I und II wurden säulenchromatographisch abgetrennt, gereinigt und danach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in CDU<sub>3</sub> charakterisiert.

Hexadeca-7(*E*)-en-9-in-6,11-diol (Dimer I): 0.78 (m), 1.20 (m), 1.37 (m) und 1.57 (m)  $R = C_5H_{11}$ , 22H; 3.6 (s) OH; 3.99 (m) H(3); 4.33 (m) H(4); 5.60 (d, 15.9 Hz) H(2); 6.00 (dd, 15.9 und 6.0 Hz) H(1).

2-(1'-hydroxyhexyl)-deca-1-en-3-in-5-ol (Dimer II): 0.84 (m), 1.25 (m), 1.60 (m)  $R = C_5H_{11}$ , 22H; 3.6 (s) OH; 4.03 (t, 6.2 Hz) H(3); 4.39 (t, 6.3 Hz) H(4); 5.27 (schmales m), 5.31 (schmales m) H(1) und H(2).

## Literatur

- [1] H. Singer, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 849.
- [2] H.J. Schmitt, H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 165.

Tabelle 1

Die für die Dimerisierung von (S)- und (R)-Oct-1-in-3-ol ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien. R in den Phosphanen stellt den Substituenten (S)-2-Methylbutyl dar

Octinol	Phosphan	Reaktions-temperatur [°C]	Aktivierungs-energie [kJ/mol]	Geschwindigkeits-konstante * 10 <sup>3</sup> [1/(mol Min)]	Umsatz des Monomeren nach 30 Min. [%]
(S)	Ph <sub>2</sub> PR	75	26	33,5	64
(S)	Ph <sub>2</sub> PR	60	26	30,2	37
(S)	Ph <sub>2</sub> PR	45	26	14,5	16
(S)	PhPR <sub>2</sub>	75	32	34,9	67
(S)	PhPR <sub>2</sub>	60	32	24,9	26
(S)	PhPR <sub>2</sub>	45	32	12,5	15
(S)	PR <sub>3</sub>	75	30	39,1	65
(S)	PR <sub>3</sub>	60	30	30,1	29
(S)	PR <sub>3</sub>	45	30	14,9	16
(R)	Ph <sub>2</sub> PR	75	53	5,0	13
(R)	Ph <sub>2</sub> PR	60	53	2,4	11
(R)	Ph <sub>2</sub> PR	45	53	0,9	4
(R)	PhPR <sub>2</sub>	75	64	3,0	15
(R)	PhPR <sub>2</sub>	60	64	0,5	12
(R)	PhPR <sub>2</sub>	45	64	0,4	4
(R)	PR <sub>3</sub>	75	61	4,4	14
(R)	PR <sub>3</sub>	60	61	2,8	10
(R)	PR <sub>3</sub>	45	61	0,6	5

- [3] H.-A. Schäfer, R. Marcy, Th. Rüping, H. Singer; *J. Organomet. Chem.*, **240** (1982) 17.
- [4] Th. Rüping, H. Singer; *Inorg. Chim. Acta*, **131** (1987) 237.
- [5] Michael Steigerwald; Dissertation, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg Universität Mainz (1994).
- [6] S. Hashimoto, S. Kase, A. Suzuki, Y. Yanagiya, S. Ikegami; *Synth. Comm.*, **21** (1991) 833.
- [7] Th. Künstler, D. Schollmeyer, H. Singer, M. Steigerwald; *Tetr. Asym.*, **4** (1993) 1645.
- [8] G. Winkhaus, H. Singer; *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3602.
- [9] I.A. Zakharova, L.A. Leites, V.T. Aleksanyan; *J. Organomet. Chem.*, **72** (1974) 283.
- [10] W.C. Davies, P.L. Pearse, W.J. Jones; *J. Chem. Soc.*, (1929) 1262.
- [11] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme; Band XII/1 (1963) 33 ff.