

Enantioselektive Katalyse, 5¹⁾

Neue Liganden mit vier Stereozentren. Synthese und Trennung der drei diastereomeren $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine

Ulrich Nagel* und Bernhard Rieger

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 11. Dezember 1987

Ausgehend von (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (1*a*), bzw. dem *N*-Benzyl-Derivat 1*b* wurden $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidin (2*a*-*) und dessen *N*-Benzyl-Derivat 2*b*-* als Diastereomerengemische hergestellt. Aus 2*a*-* wurde isomerenreines (P*R*,3*R*,4*R*,P'*S*)-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin (3*a*-3) dargestellt. $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4*a*-*) wurde aus 2*a*-* als Diastereomerengemisch erhalten, dessen Auftrennung über die Palladiumkomplexe der *N*-*tert*-Butoxycarbonyl-Derivate 8*c*-* gelang. $[(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert\text{-}Butoxycarbonyl)-3,4\text{-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-}P,P']$ diiodopalladium(II) (8*c*-1) und zum Vergleich $[(3R,4R)-1\text{-Benzyl-}3,4\text{-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-}P,P']$ (1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoroborat (11) wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Enantioselective Catalysis, 5¹⁾. — New Ligands with Four Stereogenic Centers. Synthesis and Separation of the Three Diastereomeric $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidines

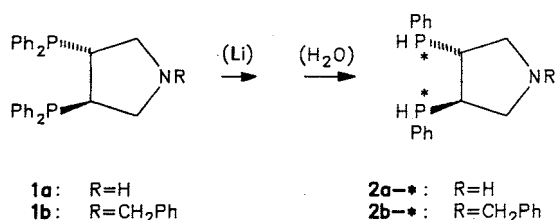
From (3*R*,4*R*)-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidine (1*a*) or the *N*-benzyl derivative 1*b* $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidine (2*a*-*) resp. its *N*-benzyl derivative 2*b*-* were prepared as diastereomeric mixture. From 2*a*-* isomerically pure (P*R*,3*R*,4*R*,P'*S*)-3,4-bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidine (3*a*-3) was prepared. $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine (4*a*-*), obtained from 2*a*-*, was a mixture of the three possible diastereomers. This mixture could be separated through the palladium complexes of the *N*-*tert*-butoxycarbonyl derivatives 8*c*-*. $[(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert\text{-}Butoxycarbonyl)-3,4\text{-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine-}P,P']$ diiodopalladium(II) (8*c*-1) and for comparison $[(3R,4R)-1\text{-benzyl-}3,4\text{-bis(diphenylphosphino)pyrrolidine-}P,P']$ (1,5-cyclooctadiene)rhodium(I) tetrafluoroborate (11) were characterised by X-ray crystallography.

Chirale 1,2-Bisphosphane spielen in der enantioselektiven Katalyse eine wichtige Rolle²⁾. Die meisten dieser Liganden tragen ihre Stereozentren im Kohlenstoffgerüst, die effektivsten in der Kette aus zwei Kohlenstoffatomen, die die Phosphoratome verbindet. Bisphosphane, die Phosphoratome als Stereozentren besitzen, sind nur wenige bekannt. Beispiele für 1,2-Bisphosphane, die Phosphor- und Kohlenstoffatome als Stereozentren enthalten, sind noch seltener. Ein 1,2-Bisphosphan, in dem beide Phosphoratome und die beiden verbindenden Kohlenstoffatome Stereozentren sind, ist unseres Wissens bisher nicht bekannt³⁾. Wir haben einen solchen Liganden dargestellt, da wir annehmen, daß ein derartiger Ligand bei der katalytischen Hydrierung von Dehydroaminosäure-Derivaten mit Rhodiumkomplexen zur Klärung des Ursprungs der Enantioselektion, über den noch immer nicht viel bekannt ist⁴⁾, beitragen könnte. (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (1*a*)¹⁾ erschien als Ausgangsverbindung besonders geeignet, da sich die Pyrrolidine durch Salzbildung einfach reinigen und durch Derivatisierung am N-Atom an die bei der Reinigung verwendeten Trennverfahren anpassen lassen. Außerdem bilden die 3,4-Diphosphinopyrrolidine mit Übergangsmetallen konformativ starre Komplexe, die für eine Untersuchung der Grundlagen der Enantioselektion besonders geeignet erscheinen.

Darstellung der Liganden

Aus 1*a* oder 1*b* lassen sich nach einem bekannten Verfahren^{5,6)} je eine Phenylgruppe pro Phosphoratom abspalten und mittels Alkylierung durch Methyl- oder Benzylgruppen ersetzen. Dabei bleibt die Konfiguration der Kohlenstoffatome erhalten. Vermutlich spielt bei dieser Reaktion das Pyrrolidin-N-Atom eine Rolle. Dafür gibt es mehrere Hinweise. Der erste ist die ausschließliche Bildung von Diphenylphosphan als einzigem P-haltigen Produkt bei der Spaltung von 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan⁶⁾. Zweitens ist die Ausbeute bei der Spaltung von 1*a* höher als bei 1*b*. Ein Versuch, das *N*-*tert*-Butoxycarbonyl-Derivat zu spalten, in dem das N-Atom völlig maskiert ist, lieferte nur Zersetzungsprodukte. Drittens extrahiert 4*a*-* aus basischen, Lithiumiodid-haltigen Lösungen das Lithium in die Toluolphase, während 4*c*-*, dessen N-Atom maskiert ist, kein solches Verhalten zeigt. Lithiumiodid-haltige Lösungen von 4*a*-* in Methanol zeigen durch Li-P-Kopplung sehr komplizierte ³¹P{¹H}-NMR-Spektren. 4*a*-* koordiniert also wahrscheinlich über ein P- und N-Atom an LiI. Von der Ligandengeometrie her ist dies ohne weiteres möglich. Der P–N-Abstand in 1*a* beträgt 320 pm¹⁾. Eine gleichzeitige Koordination beider P-Atome und des N-Atoms an ein Metallatom ist allerdings unmöglich.

Da das Ausgangsmolekül der Spaltung eine C_2 -Achse enthält, können sich im Prinzip drei Diastereomere bilden. In der CIP-Nomenklatur sind dies ($PR,3R,4R,P'R$), ($PS,3R,4R,P'S$) und ($PR,3R,4R,P'S$) = ($PS,3R,4R,P'R$)⁷. Die ersten beiden Isomeren sind nach wie vor C_2 -symmetrisch und enthalten isochrone Phosphoratome. Das dritte Isomer enthält kein Symmetrieelement mehr und liefert im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem. Bei statistischer Bildung der drei Isomere sollten sie im Verhältnis 1:1:2 entstehen. Sie sind durch Chromatographie oder Kristallisation trennbar, da es sich um Diastereomere handelt.

Schema 1^{a)}

^{a)} In der gewählten Bezifferung bezeichnen die kleinen Buchstaben den Rest am Pyrrolidin-N-Atom ($a = H$, $b = CH_2Ph$, $c = tert$ -Butoxycarbonyl [Boc], $d = C(=O)Ph$). Bei den Verbindungen mit Stereozentren an den P-Atomen bezeichnet eine dem Bindestrich nachgestellte Ziffer ein einzelnes Diastereomer, ein Stern ein Gemisch aller drei möglichen Diastereomeren.

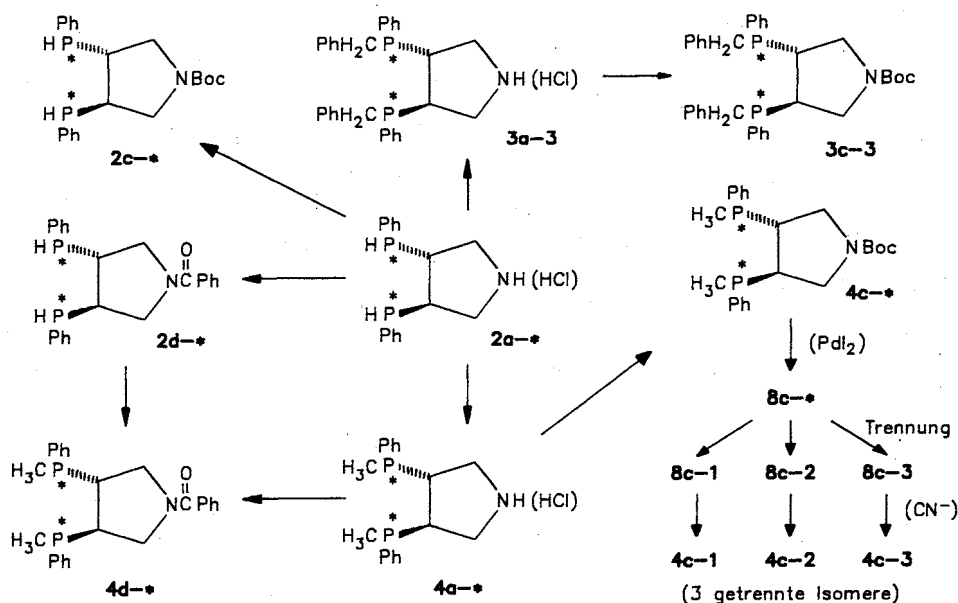
Die Abspaltung der Phenylgruppen aus **1a** oder **1b** gelingt am besten mit Lithium in THF unter Ultraschallbestrahlung. Mit Kalium ist die Reaktion mit schlechteren Ausbeuten ebenfalls möglich. Die gebildeten Lithiumphosphide können mit Wasser in die Phosphane übergeführt werden. Dabei bilden sich die drei möglichen Diastereomeren im

Verhältnis 1:1:2. Diese lassen sich als Hydrochloride (**2a-*** · HCl, **2b-*** · HCl) isolieren. Eine Auftrennung der Diastereomeren gelingt nicht, da durch Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen, die durch das Pyrrolidin-N-Atom katalysiert werden, eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt. In CD_3OD erfolgt dazu parallel eine Deuterierung, die nach etwa 30 min vollständig ist.

Aus **2a-*** · HCl kann mit Kalium in THF wieder eine Phosphidlösung dargestellt werden⁸⁾. Dabei werden 1.5 mol Wasserstoff frei. Das heißt, das N-H-Proton wird nicht abgespalten. Durch Zusatz von Methylidiod können die Phosphide alkyliert werden. Das entstehende Gemisch der drei diastereomeren Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine **4a-*** ist in verdünnter Salzsäure löslich und kann wie für Amine üblich aufgearbeitet werden. Die drei Isomeren von **4a-*** bilden sich mit einer Ausbeute über 85% ungefähr im Verhältnis 1:1:2.

Eine Methylierung der Lithiumphosphide direkt nach der Abspaltung der Phenylgruppen liefert ein sehr komplexes Produktgemisch. Über ähnliche Schwierigkeiten wurde schon mehrfach berichtet^{5,9)}. Wahrscheinlich stört das in der Lösung vorhandene Phenyllithium. Dagegen kann nach Zusatz eines kleinen Wasserüberschusses mit Kalium eine Phosphidlösung erzeugt werden, die kein Phenylalkali mehr enthält. Diese kann wie oben methyliert werden¹⁰⁾. **4a-*** bildet sich bei diesem Eintopfverfahren im Isomerenverhältnis 1:1.2:7.8. Das unterschiedliche Diastereomerenverhältnis beruht auf der Anwesenheit von Lithium während der Alkylierung, das die Bisphosphide im Gegensatz zu Kalium komplexiert¹¹⁾.

Erhitzt man ein beliebiges Isomeregemisch von **4a-*** 10 min auf $150^\circ C$, so stellt sich eine Isomerenverteilung von ungefähr 1:1:2 ein, so daß sich auch die Eintopfmethode

Schema 2^{a)}

^{a)} Vergleiche Fußnote bei Schema 1. Absolute Konfiguration der Isomeren: **4c-1** ($PR,3R,4R,P'R$); **4c-2** ($PS,3R,4R,P'S$); **3a-3**, **3c-3** und **4c-3** ($PR,3R,4R,P'S$).

zur Darstellung eines jeden Isomeren eignet. Die Konfiguration an den Kohlenstoffatomen bleibt erhalten.

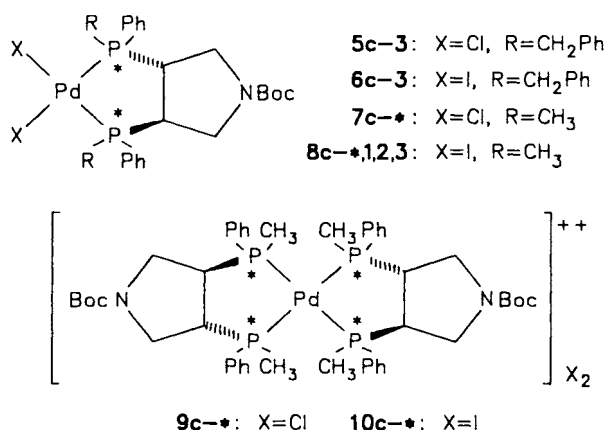
Alkyliert man mit Benzylchlorid anstatt mit Methyljodid, verläuft die Reaktion wesentlich spezifischer. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Zusatz von Salzsäure und Toluol fällt (PR,3R,4R,P'S)-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin-hydrochlorid (**3a-3** · HCl) mit 88% Ausbeute analysen- und isomerenrein aus.

Unabhängig von den Substituenten am P-Atom kann das Pyrrolidin-N-Atom zum Beispiel mit Benzoyl- oder *tert*-Butoxycarbonylresten acyliert werden. Die Palette der durchgeführten Reaktionen zeigt Schema 2.

Darstellung einiger Palladiumkomplexe

Die neu dargestellten Verbindungen **2**–**4** sind gute Chelatliganden für Übergangsmetalle. Über Palladiumkomplexe der Liganden **2** soll in einem anderen Zusammenhang berichtet werden. Von **3** und **4** haben wir eine Reihe neutraler und kationischer Palladiumkomplexe dargestellt, die in Schema 3 zusammengestellt sind. Sie sind alle luftstabil. Die ³¹P-NMR-Spektren der kationischen Komplexe **9**, **10** sind außerordentlich linienreich und für uns nicht interpretierbar, da alle möglichen Kombinationen der Diastereomeren als Gemisch vorliegen. Dagegen enthalten die neutralen Palladiumkomplexe **5**–**8** nur ein Diphosphan, in dem die ³¹P-NMR-Signale der verschiedenen Diastereomeren weiter getrennt sind als in den freien Liganden. Sie eignen sich zur Reinheitsprüfung. Die Anwesenheit anderer Isomere in **6c-3** wurde durch ³¹P{¹H}-homonuklear-*J*-aufgelöste ²D-NMR-Spektroskopie ausgeschlossen. Signale für nicht koppelnde Systeme (die C₂-Isomeren) traten nicht auf. Über die neutralen Diiodopalladiumkomplexe **8c-*** ist die Trennung der Diastereomeren von **4c-*** möglich. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den einzelnen Isomeren beruht auf der Kristallstrukturanalyse von **8c-1** und den ³¹P{¹H}-NMR-Daten. Das unsymmetrische Isomer ist an der Aufspaltung der ³¹P{¹H}-NMR-Signale zu erken-

Schema 3^{a)}



^{a)} Vergleiche Fußnote bei Schema 1. Absolute Konfiguration der Isomeren: **8c-1** (PS,3R,4R,P'S); **8c-2** (PR,3R,4R,P'R); **5c-3**, **6c-3** und **8c-3** (PR,3R,4R,P'S). Beispielsweise enthält **8c-1** den Liganden **4c-1**, vgl. ⁷⁾

nen. Die Zuordnung bei den beiden dissymmetrischen Isomeren beruht auf der Kristallstruktur. Dabei dient die bekannte Konfiguration des Kohlenstoffgerüsts¹⁾ als Bezugspunkt.

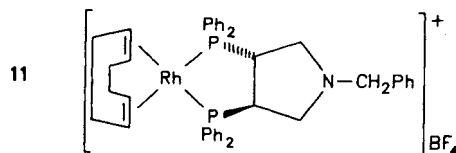
Trennung der drei diastereomeren [P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine

Die Trennung der drei Diastereomeren von **4a-*** und des *N-tert*-Butoxycarbonylderivates **4c-*** gelang weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie. Dagegen sind die drei diastereomeren Diiodo-Palladium-Komplexe **8c-*** durch Chromatographie in zwei Fraktionen zerlegbar. Die erste enthält ein Gemisch von (PR,3R,4R,P'R)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-1**) und (PS,3R,4R,P'S)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-2**) als Diiodopalladiumkomplexe **8c-1** bzw. **8c-2**, die zweite reines (PR,3R,4R,P'S)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-3**) als Diiodopalladiumkomplex **8c-3**. Beim Ausfällen aus den meisten Lösungsmitteln bilden **8c-1** und **8c-2** Mischkristalle im Verhältnis 1:1. Sie lassen sich jedoch trennen, indem eine Dichlormethan-Lösung der beiden Komponenten im Rotationsverdampfer schnell eingeeengt und der Rückstand mit wenig Essigester kurz digeriert wird. Dabei geht 90% reines **8c-2** in Lösung. Zurück bleibt 98% reines **8c-1**. Beide können durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol auf eine Reinheit über 99% gebracht werden. Da die Palladiumkomplexe luftstabil sind, läßt sich die Trennung sehr bequem durchführen.

Beim Behandeln einer Toluollösung der Komplexe **8c-1**, **2**, **3** mit einer wäßrigen Cyanidlösung werden die isomerenreinen Liganden in quantitativer Ausbeute freigesetzt.

Röntgenstrukturanalysen

Von **8c-1** und zum Vergleich von [(3R,4R)-1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-*P,P'*](1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoroborat (**11**)¹⁾ wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Die gefundenen Bindungsabstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt,



die Atomkoordinaten in den Tabellen 3 und 4. Über eine Kristallstrukturanalyse von **1a** haben wir bereits berichtet¹⁾. Die Molekülstrukturen von **8c-1** (Abb. 1) und **11** (Abb. 2) bestätigen erwartungsgemäß das Vorliegen von Chelatkomplexen. Wie bei Komplexen der Liganden *exo-2-endo-3*-Bis(diphenylphosphino)bicyclo[2.1.1]heptan (Norphos)¹²⁾ und 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclopentan (Dpcp)¹³⁾ besitzt der koordinierte Ligand eine völlig andere Konformation als das freie Phosphan¹⁾ und unterliegt einer starken Winkel-

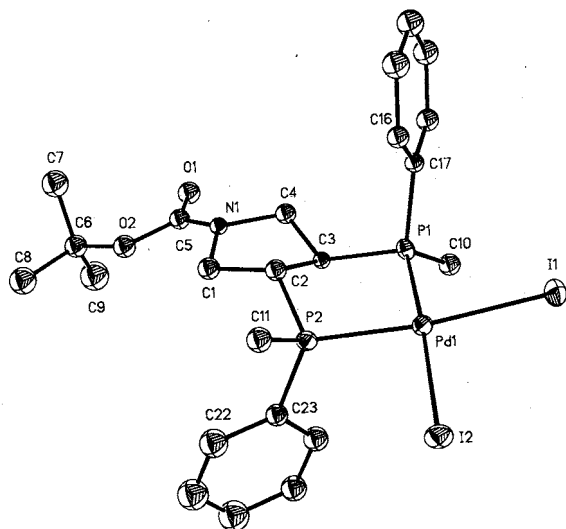


Abb. 1. Molekülstruktur von **8c-1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind weggelassen

Tab. 1. Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in **8c-1**

Pd(1)-I(1)	264.9(2)	Pd(1)-I(2)	265.6(2)
Pd(1)-P(1)	226.5(6)	Pd(1)-P(2)	227.9(5)
P(1)-C(3)	182.2(15)	P(1)-C(10)	180.4(19)
P(1)-C(17)	182.4(12)	P(2)-C(2)	181.9(21)
P(2)-C(11)	183.9(19)	P(2)-C(23)	183.7(13)
C(1)-C(2)	152.1(25)	C(1)-N(1)	146.5(25)
C(2)-C(3)	153.0(24)	C(3)-C(4)	148.7(26)
C(4)-N(1)	146.5(20)	N(1)-C(5)	131.9(27)
C(5)-O(1)	118.4(30)	C(5)-O(2)	137.4(23)
O(2)-C(6)	145.5(26)	C(6)-C(7)	151.2(34)
C(6)-C(8)	155.5(31)	C(6)-C(9)	147.7(34)
I(1)-Pd(1)-I(2)	94.6(1)	I(1)-Pd(1)-P(1)	88.6(1)
I(2)-Pd(1)-P(1)	173.2(1)	I(1)-Pd(1)-P(2)	173.4(1)
I(2)-Pd(1)-P(2)	89.2(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)	88.2(2)
Pd(1)-P(1)-C(3)	104.5(6)	Pd(1)-P(1)-C(10)	115.0(7)
C(3)-P(1)-C(10)	105.4(8)	Pd(1)-P(1)-C(17)	116.9(5)
C(3)-P(1)-C(17)	105.3(7)	C(10)-P(1)-C(17)	108.5(7)
Pd(1)-P(2)-C(2)	104.7(5)	Pd(1)-P(2)-C(11)	116.9(6)
C(2)-P(2)-C(11)	106.5(9)	Pd(1)-P(2)-C(23)	115.7(4)
C(2)-P(2)-C(23)	105.1(7)	C(11)-P(2)-C(23)	106.9(7)
C(2)-C(1)-N(1)	103.8(13)	P(2)-C(2)-C(1)	123.8(13)
P(2)-C(2)-C(3)	108.9(12)	C(1)-C(2)-C(3)	104.0(15)
P(1)-C(3)-C(2)	110.3(12)	F(1)-C(3)-C(4)	124.6(11)
C(2)-C(3)-C(4)	101.1(13)	C(3)-C(4)-N(1)	106.8(14)
C(1)-N(1)-C(4)	109.3(14)	C(1)-N(1)-C(5)	125.0(14)
C(4)-N(1)-C(5)	122.1(16)	N(1)-C(5)-O(1)	126.6(17)
N(1)-C(5)-O(2)	108.9(19)	O(1)-C(5)-O(2)	124.5(19)
C(5)-O(2)-C(6)	121.3(17)	O(2)-C(6)-C(7)	112.5(16)
O(2)-C(6)-C(8)	101.5(18)	C(7)-C(6)-C(8)	109.1(18)
O(2)-C(6)-C(9)	111.6(17)	C(7)-C(6)-C(9)	108.9(21)
C(8)-C(6)-C(9)	113.1(18)	P(1)-C(17)-C(12)	120.3(4)
P(1)-C(17)-C(16)	119.2(4)	P(2)-C(23)-C(18)	119.4(4)
P(2)-C(23)-C(22)	120.5(4)		

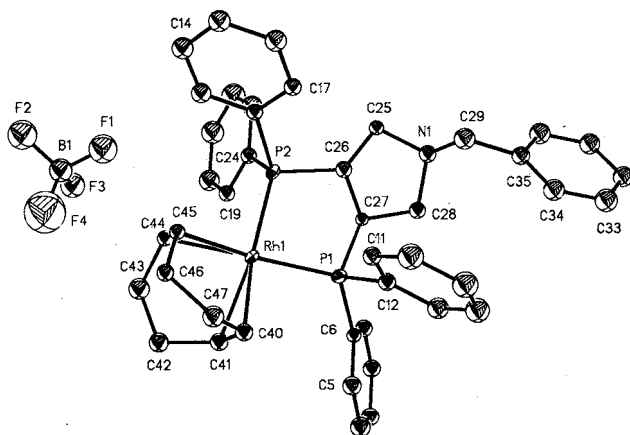


Abb. 2. Molekülstruktur von **11**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind weggelassen

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in **11**

Rh(1)-P(1)	231.7(4)	Rh(1)-P(2)	228.5(4)
Rh(1)-C(40)	222.6(18)	Rh(1)-C(41)	224.5(16)
Rh(1)-C(44)	221.3(16)	Rh(1)-C(45)	223.5(17)
P(1)-C(6)	183.0(10)	P(1)-C(12)	183.1(14)
P(1)-C(27)	185.2(16)	P(2)-C(18)	184.1(20)
P(2)-C(24)	181.3(12)	P(2)-C(26)	179.5(18)
C(25)-C(26)	156.1(23)	C(25)-N(1)	150.0(22)
C(26)-C(27)	151.8(19)	C(27)-C(28)	153.4(23)
C(28)-N(1)	147.5(19)	N(1)-C(29)	145.8(24)
C(29)-C(35)	154.0(27)	C(40)-C(41)	133.9(23)
C(40)-C(47)	152.0(25)	C(41)-C(42)	151.9(28)
C(42)-C(43)	153.8(34)	C(43)-C(44)	152.1(21)
C(44)-C(45)	134.8(19)	C(45)-C(46)	150.2(21)
C(46)-C(47)	153.0(26)	B(1)-F(1)	134.1(18)
B(1)-F(2)	134.1(20)	B(1)-F(3)	134.1(21)
B(1)-F(4)	134.1(22)		
P(1)-Rh(1)-P(2)	84.6(2)	P(1)-Rh(1)-C(40)	92.9(5)
P(2)-Rh(1)-C(40)	159.9(4)	P(1)-Rh(1)-C(41)	99.0(5)
P(2)-Rh(1)-C(41)	165.1(4)	C(40)-Rh(1)-C(41)	34.8(6)
P(1)-Rh(1)-C(44)	163.1(4)	P(2)-Rh(1)-C(44)	91.2(4)
C(40)-Rh(1)-C(44)	96.4(6)	C(41)-Rh(1)-C(44)	81.2(6)
P(1)-Rh(1)-C(45)	161.4(4)	P(2)-Rh(1)-C(45)	95.4(4)
C(40)-Rh(1)-C(45)	80.7(6)	C(41)-Rh(1)-C(45)	85.7(6)
C(44)-Rh(1)-C(45)	35.3(5)	Rh(1)-P(1)-C(6)	121.7(4)
Rh(1)-P(1)-C(12)	111.4(4)	Rh(1)-P(1)-C(27)	106.7(5)
C(6)-P(1)-C(27)	108.5(6)	C(12)-P(1)-C(27)	105.5(6)
P(1)-C(6)-C(1)	117.6(3)	P(1)-C(6)-C(5)	122.3(4)
P(1)-C(12)-C(7)	122.8(3)	P(1)-C(12)-C(11)	117.2(3)
Rh(1)-P(2)-C(18)	117.9(4)	Rh(1)-P(2)-C(24)	116.5(4)
Rh(1)-P(2)-C(26)	106.7(6)	C(18)-P(2)-C(26)	105.3(6)
C(24)-P(2)-C(26)	105.2(7)	P(2)-C(18)-C(13)	118.3(3)
P(2)-C(18)-C(17)	121.4(3)	P(2)-C(24)-C(19)	120.1(3)
P(2)-C(24)-C(23)	119.9(3)	C(26)-C(25)-N(1)	103.6(12)
P(2)-C(26)-C(25)	128.2(12)	P(2)-C(26)-C(27)	109.8(10)
C(25)-C(26)-C(27)	100.1(12)	P(1)-C(27)-C(26)	105.8(10)
P(1)-C(27)-C(28)	125.1(11)	C(26)-C(27)-C(28)	107.9(11)
C(27)-C(28)-N(1)	105.3(12)	C(25)-N(1)-C(28)	107.6(13)
C(25)-N(1)-C(29)	108.3(13)	C(28)-N(1)-C(29)	115.4(14)
N(1)-C(29)-C(35)	109.9(14)	C(29)-C(35)-C(30)	117.1(9)
C(29)-C(35)-C(34)	122.8(9)	Rh(1)-C(40)-C(41)	73.4(11)
Rh(1)-C(40)-C(47)	107.6(11)	C(41)-C(40)-C(47)	124.6(17)
Rh(1)-C(41)-C(40)	71.8(10)	Rh(1)-C(41)-C(42)	110.8(12)
C(40)-C(41)-C(42)	126.1(17)	C(41)-C(42)-C(43)	112.8(15)
C(42)-C(43)-C(44)	114.6(16)	Rh(1)-C(44)-C(43)	106.2(10)
Rh(1)-C(44)-C(45)	73.3(10)	C(43)-C(44)-C(45)	123.6(16)
Rh(1)-C(45)-C(44)	71.5(9)	Rh(1)-C(45)-C(46)	110.4(10)
C(44)-C(45)-C(46)	127.9(13)	C(45)-C(46)-C(47)	115.9(15)
C(40)-C(47)-C(46)	112.8(15)	F(1)-B(1)-F(2)	109.5(11)
F(1)-B(1)-F(3)	109.5(14)	F(2)-B(1)-F(3)	109.5(14)
F(1)-B(1)-F(4)	109.5(14)	F(2)-B(1)-F(4)	109.5(14)
F(3)-B(1)-F(4)	109.5(13)		

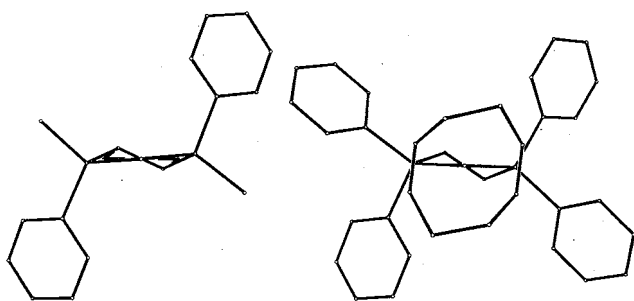


Abb. 3. Schematische Ansicht einer Projektion von **8c-1** und **11** entlang der C_2 -Achse. In **8c-1** sind die Iodatome und der Boc-Rest, in **11** das Anion, C(25), C(28), N(1) und der Benzylrest weggelassen

gruppen durch Methylgruppen einen nennenswerten Einfluss auf diese Anordnung. Die Phenylgruppen zeigen annähernd eine "edge-face"- bzw. "edge"-Stellung, wie sie bei Komplexen C_2 -symmetrischer 1,2-Bis(diphenylphosphino)-Liganden normalerweise gefunden wird¹³⁻¹⁵. Bei anderen Komplexen von Diphosphanen gibt es keine derartige Bevorzugung dieser Stellung¹⁶. Dazu ist noch einiges anzumerken.

spannung. Der P-C-C-P-Winkel beträgt in **1a** 160(1)°, in **8c-1** 54(1)° und in **11** 56(1)°. Die Phenyl- bzw. Methylgruppen an den Phosphoratomen zeigen eine ausgeprägte axial-äquatoriale Anordnung (siehe Abb. 3). Dank der Starrheit des gespannten Ligandengerüsts hat weder der Ersatz von Rh durch Pd noch der Ersatz von zwei Phenyl-

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **8c-1**

	x	y	z	U
Pd(1)	9236(2)	10000	9125(1)	38(1)*
I(1)	8839(2)	9511(2)	7113(1)	60(1)*
I(2)	11909(1)	9597(2)	9320(1)	58(1)*
P(1)	6939(5)	10177(4)	9093(3)	37(2)*
P(2)	9463(6)	10614(4)	10804(4)	39(2)*
C(1)	7325(22)	11405(15)	12041(13)	49(5)
C(2)	7789(20)	11173(15)	10982(12)	43(5)
C(3)	6683(17)	10399(13)	10450(10)	30(4)
C(4)	5429(20)	10891(15)	10800(12)	46(5)
N(1)	5829(15)	11348(11)	11843(9)	32(4)
C(5)	4997(26)	11339(15)	12569(15)	46(5)
O(1)	3799(17)	11186(11)	12442(10)	59(4)
O(2)	5732(15)	11591(11)	13511(9)	56(4)
C(6)	5084(26)	11627(18)	14464(15)	60(6)
C(7)	3984(26)	12509(19)	14431(17)	85(8)
C(8)	6307(26)	11968(20)	15280(18)	83(8)
C(9)	4486(27)	10539(21)	14691(18)	105(9)
C(10)	5964(21)	8947(15)	8693(13)	51(5)
C(11)	10704(20)	11738(15)	11145(13)	52(6)
C(12)	4748(13)	11347(9)	8018(9)	51(5)
C(13)	4103	12308	7599	63(6)
C(14)	4848	13291	7554	69(7)
C(15)	6238	13313	7927	66(6)
C(16)	6884	12352	8345	43(5)
C(17)	6139	11369	8390	36(5)
C(18)	9370(14)	8446(11)	11584(8)	63(6)
C(19)	9563	7629	12354	70(7)
C(20)	10186	7902	13349	99(9)
C(21)	10616	8991	13573	98(9)
C(22)	10422	9807	12803	78(7)
C(23)	9799	9535	11808	47(4)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **11**

	x	y	z	U
Rh(1)	8168(1)	5000	2631(1)	30(1)*
P(1)	9079(3)	5061(4)	1017(3)	39(1)*
C(1)	7908(9)	5562(5)	-1297(9)	49(4)
C(2)	7174	5460	-2464	54(5)
C(3)	6721	4667	-2863	53(5)
C(4)	7001	3976	-2096	63(5)
C(5)	7735	4078	-929	54(5)
C(6)	8188	4871	-529	31(3)
C(7)	10802(11)	4036(9)	208(8)	62(5)
C(8)	11791	3474	397	77(6)
C(9)	12316	3172	1553	83(7)
C(10)	11850	3432	2520	82(7)
C(11)	10860	3994	2331	44(4)
C(12)	10336	4296	1176	42(4)
P(2)	9307(4)	6179(3)	3274(3)	35(1)*
C(13)	9575(7)	6428(8)	5735(10)	57(5)
C(14)	10190	6388	6951	63(5)
C(15)	11428	6139	7288	62(5)
C(16)	12051	5930	6409	59(5)
C(17)	11436	5970	5192	40(4)
C(18)	10198	6219	4856	37(4)
C(19)	7259(9)	7201(7)	2362(10)	43(4)
C(20)	6614	7960	2219	76(6)
C(21)	7188	8687	2765	94(8)
C(22)	8408	8656	3453	100(8)
C(23)	9054	7897	3596	68(6)
C(24)	8480	7170	3051	40(4)
C(25)	11281(13)	7022(10)	2285(13)	34(4)
C(26)	10438(14)	6258(11)	2398(14)	39(4)
C(27)	9827(12)	6104(9)	1078(12)	26(3)
C(28)	10747(14)	6363(11)	340(14)	42(4)
N(1)	11743(13)	6818(9)	1191(12)	46(4)
C(29)	12912(18)	6366(14)	1579(18)	68(6)
C(30)	13874(12)	7055(7)	62(11)	71(6)
C(31)	14533	7042	-830	67(6)
C(32)	14866	6277	-1255	64(5)
C(33)	14540	5525	-788	77(6)
C(34)	13881	5538	104	66(6)
C(35)	13548	6303	529	50(4)
C(40)	7685(15)	3648(11)	2325(15)	44(4)
C(41)	6645(15)	4083(11)	1876(16)	45(4)
C(42)	5570(16)	4194(12)	2465(16)	54(5)
C(43)	5662(15)	5009(20)	3200(15)	67(4)
C(44)	6969(12)	5246(9)	3878(13)	34(4)
C(45)	7827(13)	4683(9)	4425(14)	34(4)
C(46)	7673(14)	3752(10)	4537(14)	37(4)
C(47)	7992(18)	3215(12)	3546(16)	58(5)
B(1)	5105(10)	7068(8)	5157(10)	86(8)
F(1)	6307(13)	7043(10)	5149(13)	130(6)
F(2)	4987(14)	7386(11)	6208(13)	139(6)
F(3)	4491(16)	7555(13)	4251(15)	104(9)
F(4)	4634(19)	6289(11)	5019(19)	277(14)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Eine Phenylgruppe, die an ein tetraedrisches Zentrum gebunden ist, kann sich nicht exakt auf Lücke stellen, da ihre Projektion eine Gerade ist. Es gibt daher sechs Minima, die um 60° versetzt und paarweise identisch sind. Die axiale Phenylgruppe bevorzugt in allen C_2 -symmetrischen 1,2-Diphosphanen, aber ganz besonders bei den Pyrphos-Derivaten, das in Abb. 4 gezeigte Minimum. In den anderen beiden Minima kommt es zu starken Wechselwirkungen mit Wasserstoffatomen des Pyrrolidinringes. Die stabilste Anordnung der axialen Phenylgruppe ohne Störung durch die äquatoriale Phenylgruppe hätte also einen Torsionswinkel von ca. 24° ¹⁷⁾. In **8c-1**, das keine äquatoriale Phenylgruppe besitzt, werden $25(1)^\circ$ und $30(1)^\circ$ gefunden. In **11** betragen die Torsionswinkel $9(1)^\circ$ und $21(1)^\circ$.

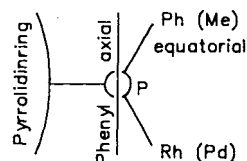


Abb. 4. Schematische Projektion zur Erläuterung des von den axialen Phenylgruppen bevorzugten Torsionswinkels in **8c-1** und **11**

Der äquatorialen Phenylgruppe (wenn vorhanden) bleibt dann nur noch die "face"-Anordnung mit dem Torsionswinkel 90° [$93(1)^\circ$ und $-70(1)^\circ$ in **11**]. In den anderen beiden Lagen ist die Wechselwirkung mit dem axialen Phenyl bzw. mit den anderen Liganden (hier COD) zu stark. Wie eine Inspektion des koordinierten COD in **11** zeigt, wird dieses durch eine Wechselwirkung mit der äquatorialen Phenylgruppe deformiert. Dies gilt auch für die Struktur von [(Chiraphos)(COD)Rh]⁺¹⁴⁾. Wie stark der Einfluß der äquatorialen Gruppen an den Phosphoratomen auf die Koordination in der Äquatorebene überwiegt, zeigt auch die Molekülstruktur von **8c-1**. Die beiden Iodatome sind 8.2° aus der Pd,P,P'-Ebene herausgedreht. Sie weichen den kleinen, äquatorialen Methylgruppen aus und nicht den großen, aber axialen Phenylgruppen. Die Entfernung von den Iodatomen zu den C-Atomen der äquatorialen Methylgruppen beträgt (trotz der Drehung) 3.75 \AA , zu den P-gebundenen C-Atomen der axialen Phenylgruppen dagegen 3.98 \AA . Auch in der Struktur von [Br₂(DPCP)Ni]¹³⁾ ist das gleiche Ausweichen der Br-Atome zu erkennen. In [(Chiraphos){ α -(Acetylamino)zimtsäure-ethylester}Rh]⁺¹⁵⁾ liegt die am wenigsten sperrige Gruppe, das vinyliche H-Atom, im selben Quadranten wie das äquatoriale Phenyl des Liganden. Auf der Stufe von Rh(I) wird die Stabilität des Komplexes überwiegend durch die äquatorialen Gruppen beeinflusst, da die Substrate in der Äquatorebene koordinieren. Die axialen Phenylgruppen, die weiter entfernt sind, haben weniger Einfluß.

Wenn im Katalysezyklus Wasserstoff addiert wird, verläßt das Substrat mit einer koordinierenden Gruppe – wahrscheinlich der C=C-Doppelbindung¹⁸⁾ – die Äquatorebene, und die axialen Phenylgruppen gewinnen kontrollierenden Einfluß. Das heißt, während der oxidativen Addition von Wasserstoff geht der kontrollierende Einfluß von den äquatorialen auf die axialen Phenylgruppen über. Da diese

Reaktion einen späten Übergangszustand hat⁴⁾, überwiegt der Einfluß der axialen Phenylgruppen auf die Stereochemie der Wasserstoffaddition. Auf diese Weise ist die von Halpern⁴⁾ und Brown¹⁹⁾ an Chiraphos- und DiPAMP-Komplexen gemachte Beobachtung erklärbar, daß der instabilere Rh(I)-Substratkomplex schneller hydriert wird. Für nicht C₂-symmetrische oder sehr flexible Liganden wurde dieser Zusammenhang noch nicht beobachtet und muß auch nicht in der Form gelten (vgl. Lit.^{16b)}).

Herrn Prof. W. Beck danken wir für seine stete Förderung der Arbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Jeol FX 90. — ³¹P-NMR-Spektren: Varian FT 80, Bruker AC 200, H₃PO₄ als externer Standard, Werte absolut nur auf 3 ppm genau. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. — Drehwerte: Zeiss LEP A2. — Schmelzpunkte: Laboratory Devices MelTemp (Werte nicht korrigiert). — Ultraschallbad: Bandelin Elektronik KG, Typ RK 510 (35 kHz, HF-Leistung 500 W). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München. — Alle Umsetzungen wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, unter Argon in Wasser- und Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung der Liganden

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**2a**-*)²⁰⁾: Die Lösung von 4,0 g (9,1 mmol) (3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (**1a**) in 125 ml absol. THF wird unter Argon mit 950 mg (137 mmol) fein zerdrücktem Lithiumgranulat versetzt. Der Reaktionskolben wird in einem Ultraschallbad mit Eis auf 0 bis 5°C thermostatisiert und unter gleichzeitigem Rühren beschallt. Ausgehend von der Lithiumoberfläche färbt sich die Lösung über gelb nach orange. Ungefähr 15 min nach Beginn der Reaktion fällt ein oranger Niederschlag aus, die Lösung bleibt schwach gelb. Im Laufe von weiteren 10 min löst der Niederschlag sich wieder auf, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt und trübt. Nun wird nochmals 1 h beschallt. Dann wird vom überschüssigen Lithium abgedrückt und das Reaktionsgemisch mit 5 ml Wasser versetzt. Es entfärbt sich sofort, und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Das resultierende ölige Substanzgemisch wird mit je 20 ml Toluol und 2 N HCl versetzt, worauf sofort **2a**-* · HCl als Öl ausfällt. Dieses kristallisiert beim Rühren über Nacht. Nach Abritzen wird mit je 20 ml Toluol, 2 N HCl, Toluol, Wasser und Et₂O gewaschen und dann im Hochvak. getrocknet. Zur Entfernung letzter Salz- und Wasser-Spuren wird der Rückstand portionsweise in zusammen 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und abgefrittet, wobei die Verunreinigungen auf dem CH₂Cl₂ schwimmen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben 2,36 g (7,3 mmol, 80%) farbloses, bei völliger Wasserfreiheit rosafarbenes **2a**-* · HCl, Schmp. 162–165°C, [α]_D²⁵ = -76 (c = 2,68 in Ethanol). — IR (KBr): 2260 cm⁻¹, 2280 (P–H), 1430 (P–C(Ph)). — ³¹P-NMR ([D₆]DMSO): δ = -41,01 (s); -41,88 (s); -41,42 (d, J_{P,P'} = 6,0 Hz), -45,05 (d, J_{P,P'} = 6,0 Hz). — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2,3–3,1 (m; 2H, CH), 3,2–3,4 (m; 4H, CH₂), 7,4–7,6 (m; 10H, Ph).

C₁₆H₂₀ClNP₂ (323,7) Ber. C 59,36 H 6,23 N 4,33
Gef. C 59,50 H 6,39 N 4,35

Die freie Base **2a**-* wird aus **2a**-* · HCl mit KOH in einem H₂O/Toluol-Gemisch freigesetzt, das Toluol abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und im Hochvak. entfernt. — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ =

-47,54 (s); -51,72 (s); -53,11 (d, J_{P,P'} = 13,5 Hz), -47,02 (d, J_{P,P'} = 13,5 Hz); Isomerenverteilung 1:1:2.

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-Benzyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**2b**-*) wird analog **2a**-* aus **1b** dargestellt. Während der Spaltung fällt kein Niederschlag aus. Bei der Aufarbeitung fällt nur wenig **2b**-* · HCl aus (230 mg, 30%). Die Aufarbeitung der Mutterlaugen erhöht die Ausbeute auf 45%. [α]_D²⁵ = -47 (c = 1,33 in MeOH). — IR (KBr): 1430 cm⁻¹ (P–C(Ph)), 2260, 2280 (P–H). — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = -37,62 (s); -36,90 (s); -37,61 (d, J_{P,P'} = 5,3 Hz), -41,00 (d, J_{P,P'} = 5,3 Hz); Isomerenverteilung 1:1:2. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2,3–3,0 (m; 2H, CH), 3,2–3,4 (m; 4H, CH₂), 3,7 (s; 2H, breit, CH₂Ph), 7,2–7,9 (m; 15H, Ph).

C₂₃H₂₆ClNP₂ (413,9) Ber. C 66,75 H 6,33 N 3,38
Gef. C 66,26 H 6,89 N 3,33

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin (**2c**-*): Die Lösung von 3,50 g (10,8 mmol) **2a**-* · HCl in 20 ml CH₂Cl₂ wird mit 1,3 g (16 mmol) Na₂CO₃ und 10 ml Wasser versetzt. Sodann werden 2,00 g (12 mmol) Di-tert-butylidicarbonat zugegeben, und über Nacht wird gerührt. Die CH₂Cl₂-Phase wird abgenommen. Es wird noch zweimal mit je 15 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten CH₂Cl₂-Phasen werden i. Vak. zur Trockene gebracht. Das zurückbleibende Öl wird in 20 ml EtOH gelöst, und die Lösung 2 h auf 65°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 4,07 g (10,5 mmol, 97%) farbloses öliges **2c**-*, von dem keine korrekte Analyse erhalten werden konnte. Die analytische Charakterisierung gelang als Palladiumkomplex. [α]_D²⁵ = -68 (c = 3,43 in EtOH). — IR (KBr): 1430 cm⁻¹ (P–C(Ph)), 1690 (C=O). — ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -47 bis -51 (m; Linien sehr breit). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0,9–1,4 (m; 9H, tBu), 2,9–3,1 (m; 2H, CH), 3,1–3,3 (m; 4H, CH₂), 7,2–7,4 (m; 10H, Ph).

C₄₂H₅₄Cl₂N₂O₄P₄Pd (952,1) Ber. C 52,98 H 5,72 N 2,94
Gef. C 52,61 H 5,43 N 2,79

(PR,3R,4R,P'S)-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin (**3a**-3): Die Darstellung erfolgt analog **4a**-* (Methode 2) aus 3,00 g (6,83 mmol) **2a**-* · HCl, alkyliert wird mit 1,49 ml (13,0 mmol) Benzylchlorid. Nach Entfernen aller Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand in 25 ml Toluol und 25 ml 2 N HCl aufgenommen. **3a**-3 · HCl fällt dann kristallin aus. Es wird abgefrittet und mit Wasser, Toluol und Et₂O gewaschen. Nach Umkristallisieren aus MeOH erhält man 3,03 g (88%) **3a**-3 · HCl, das 1 mol MeOH enthält. — ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -12,84 (d, J_{P,P'} = 6,5 Hz), -13,26 (d, J_{P,P'} = 6,5 Hz). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2,3–3,2 (m; 6H, PCH₂Ph, CH), 3,2–3,4 (m; 4H, CH₂), 7,0–7,7 (m; 20H, Ph), 4,31 (breit; 2H, NH₂).

C₃₁H₃₆ClNOP₂ (536,0) Ber. C 69,46 H 6,77 N 2,61
Gef. C 69,31 H 7,25 N 2,84

(PR,3R,4R,P'S)-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)-1-(tert-butoxycarbonyl)pyrrolidin (**3c**-3): 382 mg **3a**-3 · HCl (0,76 mmol) werden mit 15 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung und 10 ml CH₂Cl₂ gerührt, bis zwei klare Phasen entstehen. Nun werden 250 mg (1,1 mmol) Di-tert-butylidicarbonat zugesetzt. Nach Rühren über Nacht wird die CH₂Cl₂-Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Von den vereinigten CH₂Cl₂-Phasen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der farblose, ölige Rückstand wird in 20 ml Ethanol 2 h auf 70°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen des Rückstandes i. Vak. verbleiben 426 mg (99%) **3c**-3 als farblose, ölige Verbindung. — ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -10 bis -16,6 (m, Linienverbreiterung durch Boc-Rest). — Die analytische Charakterisierung erfolgte als PdI₂-Komplex.

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4a**-*).

Methode 1: 5.0 g (11.4 mmol) **1a** werden in 200 ml THF mit 1.2 g (170 mmol) Lithium analog der Vorschrift für **2a**-* gespalten. Nach der Hydrolyse des gebildeten Phenyllithiums mit 0.23 ml (12.5 mmol) Wasser setzt man 0.50 g (12.5 mmol) unter Argon frisch zerdrücktes Kalium zu, dessen Oberfläche sich bei Kontakt mit der Lösung sofort gelb färbt. Man rührt ohne zu beschallen, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt (ca. 1 h). Die Suspension wird von den Alkalimetallen abgedrückt und mit 1.42 ml (22.8 mmol) CH_3I bis zur vollständigen Entfärbung titriert. Man gibt weitere 0.02 ml CH_3I zu, um sicher alles Phosphid umzusetzen. Nach Zusatz von 5 ml MeOH werden alle flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Zu dem zurückbleibenden trüben, zähen, farblosen Öl gibt man 3.3 ml (50 mmol) 1,2-Diaminoethan²¹, 30 ml Toluol, 30 ml Wasser und rührt bis alles gelöst ist. Die Toluolphase wird abgetrennt und die Wasser-Phase dreimal mit je 20 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden viermal mit je 20 ml 2 N HCl extrahiert. Die vereinigten, salzsauren Phasen werden mit KOH auf pH 10–11 gebracht, dreimal mit je 20 ml Toluol und dreimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Zurück bleiben 2.88 g (9.1 mmol, 80%) **4a**-* als farbloses, zähes, schwach trübes Öl. Analytisch charakterisiert wurde die Verbindung als *N*-Boc-Derivat in einem Palladiumkomplex. Spektroskopisch ist sie sauber, d. h. ein Gemisch der drei zu erwartenden Diastereomeren ungefähr im Verhältnis 1:1.2:7.8.

Methode 2: Die Suspension von 3.0 g (9.3 mmol) **2a**-* · HCl in 200 ml THF wird mit 1.81 g (43.3 mmol) unter Argon zerdrücktem Kalium versetzt. Der Reaktionskolben wird bei 0°C im Ultraschallbad beschallt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mittels einer Gasbürette verfolgt. Sie hängt entscheidend von der Sauberkeit und Größe der Kaliumoberfläche ab. Im günstigsten Fall dauert die Reaktion 45 min. 14 mmol H_2 werden entwickelt. Das überschüssige Kalium wird entfernt und die Reaktionslösung bis zur Entfärbung mit CH_3I titriert (1.15 ml, 18.4 mmol, 99%, bezogen auf P). Darauf werden 5 ml MeOH zugegeben und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol und 25 ml 2 N HCl aufgenommen. Nach Abtrennen der Toluolphase wird die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 ml Toluol gewaschen. Danach wird mit KOH auf pH 10–11 gebracht, zweimal mit je 20 ml Toluol und zweimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO_4 , Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen im Hochvak. erhält man 2.85 g (9.0 mmol, 97%) **4a**-* als farbloses, leicht trübes Öl. – Das Isomerenverhältnis beträgt in diesem Fall etwa 1:1.2. – ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = -25.83$ (s); -27.18 (s); -26.36 (d, $J_{\text{P,P}'} = 7.7$ Hz), -26.81 (d, $J_{\text{P,P}'} = 7.7$ Hz). – ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 0.77$ – 1.36 [4 d; PCH_3 – in der gleichen Reihenfolge wie bei den Phosphorsignalen: 1.23 (d, $J_{\text{P,H}} = 5.47$ Hz); 1.13 (d, $J_{\text{P,H}} = 4.10$ Hz); 0.79 (d, $J_{\text{P,H}} = 3.76$ Hz), 1.34 (d, $J_{\text{P,H}} = 3.76$ Hz)], 1.6–2.2 (m; 2H, CH), 2.2–3.3 (m; 4H, CH_2), 7.2–7.7 (m; 10H, Ph).

$[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c**-*): Zu 2.88 g (9.1 mmol) **4a**-* in 30 ml EtOH gibt man bei 0°C 2.6 g (12 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat und rührt über Nacht, wobei der Ansatz auf Raumtemperatur kommt. Dann wird 2 h auf 65–70°C erhitzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Ausb. 3.74 g (9.0 mmol, 99%) **4c**-* als farbloses, klares Öl. Die analytische Charakterisierung erfolgte durch den Palladiumkomplex. – IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O), 1430 (P–C(Ph)), 1385 (P–Me). – ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = -28.41$ bis -29.47 (m; durch den *tert*-Butoxycarbonylrest Linienverbreiterung). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.9$ – 1.4 (m; 15H, *t*Bu und PCH_3), 1.8–2.6 (m; 2H, CH), 2.6–3.9 (m; 4H, CH_2), 7.2–7.4 (m; 10H, Ph).

$[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -1-Benzoyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4d**-*).

Methode 1: Die Suspension von 1.0 g (2.55 mmol) **2d**-* in 25 ml THF wird mit 500 mg (12.7 mmol) Kalium versetzt und im Ultraschallbad beschallt. Nach 1 h wird das überschüssige Kalium abgetrennt und die orangegelbe Lösung mit 0.32 ml (5.1 mmol) CH_3I versetzt, worauf sie sich fast entfärbt. Nach Zugabe von 5 ml MeOH werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei **4a**-*. Die Phosphangruppen sind genügend basisch, um **4d**-* in 2 N HCl löslich zu machen.

Methode 2: Zu 100 ml einer Pufferlösung von pH 10 (50 ml 0.1 M NaH_2PO_4 und 50 ml 0.1 M NaOH) werden 1.32 g (4.2 mmol) **4a**-*, 590 mg (4.2 mmol) Benzoylchlorid und 25 ml Toluol gegeben. Dann wird über Nacht bei 50°C gerührt. Das Toluol wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit 15 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 1.62 g (3.86 mmol, 92%) **4d**-*. – ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1): $\delta = -23.12$ (s); -23.04 (s); -23.53 (d, $J_{\text{P,P}'} = 8.5$ Hz), -23.13 (d, $J_{\text{P,P}'} = 8.5$ Hz). – ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1): $\delta = 0.825$ – 1.475 (4d; 6H, PCH_3), 1.69–2.58 (m; 6H), 7.14–7.45 (m; 15H, Ph).

Palladiumkomplexe

Alle folgenden Palladiumkomplexe sind luftstabil. Sowie der Ligand komplexiert ist, können alle weiteren Manipulationen, wie Halogenaustausch oder Chromatographie, an Luft mit nicht getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

$[P(S,3R,4R,P'R)-3,4$ -Bis(benzylphenylphosphino)-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-*P,P'*]dichloropalladium (**5c**-3): Die Lösung von 500 mg (0.88 mmol) **3c**-3 in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 251 mg (0.88 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium versetzt. Die klare Lösung wird schnell gelbrot. Nach 2 h Rühren wird das CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt und der braunrote Rückstand i. Vak. gut getrocknet. Eine chromatographische Reinigung an Kieselgel gelang nicht. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis 1:1, Aufspaltung durch Boc-Rotamere), 1: $\delta = 49.78$, 42.62, $J_{\text{P,P}'} = 20.0$ Hz, 2: $\delta = 48.57$, 43.34, $J_{\text{P,P}'} = 21.2$ Hz.

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (745.0) Ber. C 56.43 H 5.28 N 1.88
Gef. C 56.63 H 5.32 N 2.01

$[P(S,3R,4R,P'R)-3,4$ -Bis(benzylphenylphosphino)-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-*P,P'*]diiodopalladium (**6c**-3): Die Lösung von 500 mg (0.88 mmol) **3c**-3 in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 251 mg (0.88 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium versetzt. Die klare Lösung wird schnell gelbrot. Nach ungefähr 10 min Rühren werden 400 mg (2.6 mmol) NaI zugegeben. Die Farbe schlägt sofort nach rotbraun um. Über Nacht wird gerührt und dann vom farblosen Bodensatz abgefrittet. Zweimal wird mit je 10 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. von der Lösung wird das CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt und der braunrote Rückstand i. Vak. gut getrocknet. Er läuft auf Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 /Essigester (19:1) als Eluens in einer einheitlichen Fraktion. Überschüssiges Pd(II) läuft unter diesen Bedingungen nicht und kann so abgetrennt werden. Man erhält 798 mg (98%) **6c**-3. Nach mehrwöchigem Stehenlassen einer CH_2Cl_2 -Lösung von **6c**-3 an Licht zersetzt sich die Verbindung langsam unter Abscheidung von Pd. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis 1:1, Aufspaltung durch Boc-Rotamere), 1: $\delta = 41.86$, 32.92, $J_{\text{P,P}'} = 24.3$ Hz, 2: $\delta = 40.80$, 33.78, $J_{\text{P,P}'} = 24.3$ Hz.

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{I}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (927.9) Ber. C 45.31 H 4.24 N 1.51
Gef. C 45.62 H 4.48 N 1.47

$[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-*P,P'*]dichloropalladium (**7c**-*):

Die Darstellung erfolgt entweder aus **4c*** oder aus **9c*** mit Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium analog der Vorschrift für **9c*** mit entsprechend angepaßter Stöchiometrie. Die Ausb. an **7c*** ist quantitativ. — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O), 1430 (P—C(Ph)), 1385 (P—Me). — ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 40.33$ (s); 33.57 (s); 41.45 (d, $J_{\text{P,P}'} = 18.7$ Hz), 34.59 (d, $J_{\text{P,P}'} = 18.7$ Hz). — ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 1.1$ – 1.4 (2 s; 9H, *t*Bu), 2.1–2.4 (m; 6H, PCH₃), 2.5–2.9 (m; 2H, CH), 3.3–3.8 (m; 4H, CH₂), 7.0–7.6 (m; 10H, Ph).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (592.8) Ber. C 46.60 H 5.27 N 2.36
Gef. C 47.17 H 5.84 N 2.46

[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (8c)*: Die Darstellung erfolgt entweder aus **4c*** oder aus **10c*** mit Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium und NaI analog der Vorschrift für **10c*** mit entsprechend angepaßter Stöchiometrie. Die Ausb. an **8c*** ist quantitativ. — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O), 1430 (P—C(Ph)), 1385 (P—Me). — Die NMR-Daten werden für die getrennten Diastereomeren **8c-1** bis **8c-3** angegeben.

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (775.7) Ber. C 35.62 H 4.03 N 1.81
Gef. C 35.72 H 4.55 N 1.55

Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']palladium-dichlorid (9c)*: Die Lösung von 2.5 g (6.0 mmol) **4c*** in 15 ml CH_2Cl_2 wird mit 858 mg (3.0 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung. Nach 2 h wird das CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt und das COD im Hochvak. entfernt. Man erhält 2.99 g (2.97 mmol, 99%) **9c*** als leuchtend gelbes Pulver. — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O), 1450 (P—C(Ph)), 1385 (P—Me). — ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +14$ bis $+21$ (m; sehr kompliziertes Spektrum, wenige aufgelöste Linien). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.3$ – 1.4 (2 s; 18H, *t*Bu), 2.3–2.6 (m; 16H, CH, PCH₃), 3.3–3.6 (m; 8H, CH₂), 7.2–7.6 (m; 20H, Ph).

$\text{C}_6\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (1008.2) Ber. C 54.80 H 6.20 N 2.78
Gef. C 55.04 H 6.87 N 2.84

Bis[[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']palladium-diiodid (10c)*: Die Lösung von 3.0 g (3.0 mmol) **9c*** in 15 ml CH_2Cl_2 wird mit 15 ml Wasser und 1.3 g (9.0 mmol) NaI versetzt. Nach 15 min Rühren wird die dunkelgelbe CH_2Cl_2 -Phase abgetrennt und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 3.57 g (98%) **10c*** als dunkelorange Pulver. — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O), 1430 (P—C(Ph)), 1385 (P—Me). — ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +10$ bis $+28$ (m; sehr komplexes Spektrum, nur wenige Banden können zugeordnet werden). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.3$ – 1.4 (2 s; 18H, *t*Bu), 2.3–2.6 (m; 16H, CH, PCH₃), 3.3–3.6 (m; 8H, CH₂), 7.2–7.6 (m; 20H, Ph).

$\text{C}_6\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (1191.1) Ber. C 46.39 H 5.25 N 2.35
Gef. C 46.80 H 5.62 N 2.05

Trennung der Diastereomeren von **8c***

[(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (8c-1); *[(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (8c-2)*; *[(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (8c-3)*: Die Lösung von 3.0 g (3.9 mmol) **8c*** (Isomerenverteilung 1:1:2) in 5 ml CH_2Cl_2 wird auf eine frisch bereitete Kieselgelsäule (Schichtlänge 75 cm, Durchmesser 3 cm) gegeben, die mit 0.5 l entgastem CH_2Cl_2 vorgewaschen ist. Man läßt einlaufen und eluiert mit insgesamt 1.5 l CH_2Cl_2 , dem 5 Vol.-% Ethylacetat beigemischt sind (3–4 Tropfen pro s). Nach 25–30 min be-

ginnt ein Gemisch von **8c-1** und **8c-2** aus der Säule zu laufen. Die Abwesenheit von **8c-3** in diesem Gemisch überprüft man durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit dem gleichen Laufmittel (R_f [**8c-1**, **8c-2**] = 0.81, R_f [**8c-3**] = 0.71). Die Probe wird direkt dem fallenden Tropfen entnommen. Nach weiteren 15–20 min wird in den Dünnschichtproben das Auftreten von **8c-3** erkennbar. Man fängt so lange eine Mischfraktion auf, bis die Proben reines **8c-3** anzeigen, das dann getrennt aufgefangen wird. Man entfernt das Lösungsmittel der drei Fraktionen im Rotationsverdampfer und erhält 1.25 g eines Gemisches aus **8c-1** und **8c-2**, 0.50 g eines Gemisches aller drei Isomeren und 1.25 g (80% der eingesetzten Menge) reines **8c-3**.

Die 1.25 g Gemisch **8c-1/8c-2** werden in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Es wird schnell im Rotationsverdampfer eingengt, so daß nur Pulver entsteht und keine Kristalle. Dieser Rückstand wird gepulvert und mit 13 ml Ethylacetat im Ultraschallbad kurz digeriert. Die Lösung wird sofort abgefrittet und der Niederschlag mit nochmals 10 ml Ethylacetat gewaschen. Der getrocknete Rückstand besteht aus 98–99% reinem **8c-1**. Durch Umkristallisieren aus 15 ml Essigester erhält man 550 mg (70% der eingesetzten Menge) reines **8c-1**.

Die 23 ml Ethylacetat, in denen **8c-2** stark angereichert ist, und aus denen es innerhalb weniger min wieder auskristallisiert, werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 30–40 ml MeOH digeriert. Es entstehen ca. 200 mg eines schwerlöslichen 1:1-Mischkristalls aus **8c-1** und **8c-2**, die abfiltriert werden. In Lösung sind 500–600 mg 98–99% reines **8c-2**. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand nochmals mit 30 ml MeOH digeriert. Nach Abfiltrieren wird die Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Man erhält 550 mg (70% der eingesetzten Menge) 99% reines **8c-2**.

Alle Mischfraktionen und Waschflüssigkeiten werden vereinigt und i. Vak. die Lösungsmittel entfernt. Die Rückstände werden einer späteren Trennung hinzugefügt, so daß keine Substanz verloren geht.

*Daten der getrennten Isomeren von 8c**: ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): **8c-1** $\delta = 27.98$ (s); **8c-2** 23.58 (s; durch Boc-Rotamere verbreitert); **8c-3** 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis 1:1, Aufspaltung durch Boc-Rotamere), 1: $\delta = 29.39$, 24.81, $J_{\text{P,P}'} = 27.4$ Hz, 2: $\delta = 29.59$, 24.96, $J_{\text{P,P}'} = 27.4$ Hz. — ^1H -NMR (CD_2Cl_2): **8c-1** $\delta = 1.31$ (s; 9H, etwas breit, Boc), 2.48 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.5$ Hz; 3H, PCH₃, erstes Boc-Rotamerer), 2.56 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.5$ Hz; 3H, PCH₃, etwas breit, zweites Boc-Rotamerer), 2.6–3.7 (m; 6H, CH, CH₂), 7.5–7.8 (m; 10H, Ph); **8c-2** $\delta = 1.36$ (s; 9H, etwas breit, Boc), 2.23 (d, $J_{\text{P,H}} = 10.8$ Hz; 3H, PCH₃, erstes Boc-Rotamerer), 2.2 (3H, PCH₃, sehr breit, zweites Boc-Rotamerer), 2.6–3.7 (m; 6H, CH, CH₂), 7.5–7.8 (m; 10H, Ph); **8c-3** $\delta = 1.35$ (s; 9H, etwas breit, Boc), 2.26 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.1$ Hz; 3H, PCH₃, kaum verbreitert), 2.52 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.7$ Hz; 3H, PCH₃, kaum verbreitert), 2.6–3.7 (m; 6H, CH, CH₂), 7.6–7.9 (m; 10H, Ph). — Drehwerte: **8c-1** $[\alpha]_D^{23} = +82$ ($c = 1.13$ in CH_2Cl_2); **8c-2** $[\alpha]_D^{23} = +37$ ($c = 0.25$ in CH_2Cl_2); **8c-3** $[\alpha]_D^{23} = +70.5$ ($c = 0.39$ in CH_2Cl_2). — Schmp.: **8c-3** 201–203°C, Zersetzung ab 210°C.

Abspaltung der Liganden

(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4c-1); *(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4c-2)*; *(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4c-3)*: Die Darstellung eines optisch reinen Liganden soll nur als Beispiel dienen, die anderen Isomeren werden genauso dargestellt. 0.50 g (0.64 mmol) **8c-3** werden in 10 ml Wasser und 15 ml Toluol suspendiert und mit 425 mg (6.4 mmol) KCN versetzt. Es wird bei Raumtemp. 16 h gerührt. Das Toluol wird abgetrennt und

die Wasserphase noch zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet und über Kieselgur filtriert. Das Toluol wird i. Vak. entfernt. Man erhält 268 mg (0.63 mmol, 99%) **4c-3** als fast farbloses, trübes Öl. — ^{31}P -NMR (CD_3OD): **4c-1** $\delta = -28.65$ (s); **4c-2** -29.03 (s); **4c-3** -28.5 bis -29.5 (m). — Drehwerte: **4c-1** $[\alpha]_D^{25} = 101.2$ ($c = 2.5$ in CH_2Cl_2); **4c-2** $[\alpha]_D^{25} = 49.4$ ($c = 2.0$ in CH_2Cl_2); **4c-3** $[\alpha]_D^{25} = 81.6$ ($c = 5.1$ in CH_2Cl_2).

Röntgenstrukturanalysen²²⁾

Kristallstrukturbestimmung von [(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']diiodopalladium (8c-1): Der Komplex wurde aus $CH_2Cl_2/MeOH$ kristallisiert und ein Bruchstück der Größe $0.4 \cdot 0.2 \cdot 0.03$ mm³ auf einen Glasfaden geklebt. — Kristalldaten: $C_{23}H_{31}I_2NO_2P_2Pd$, $M = 775.7$, Raumgruppe $P2_1$, $a = 984.0(7)$, $b = 1201.8(7)$, $c = 1293.1(9)$ pm, $\beta = 96.94(6)^\circ$, $V = 1.518(2)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.70$ g · cm⁻³, $\mu(Mo-K\alpha) = 27.37$ cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, Ω -Scan, 2θ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 16°/min, Scanbreite 5°, 6585 Reflexe gemessen, zu 4262 unabhängigen gemittelt, davon 2590 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur für ein dünnes Plättchen {2,0,1} anhand von 360 Messungen im ψ -Scan. — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-Recycling, 125 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, $R = 0.0590$, $R_w = 0.0533$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $2.2 \cdot 10^{-6}$ e · pm⁻³.

Kristallstrukturbestimmung von [(3R,4R)-1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']/(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (11): Der Komplex wurde aus $MeOH/H_2O$ kristallisiert und ein Bruchstück der Größe $0.4 \cdot 0.3 \cdot 0.2$ mm³ auf einen Glasfaden geklebt. — Kristalldaten: $C_{43}H_{45}BF_4NP_2Rh$, $M = 827.5$, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1113.0(6)$, $b = 1592.6(4)$, $c = 1144.7(6)$ pm, $\beta = 104.11(5)^\circ$, $V = 1.968(2)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.40$ g · cm⁻³, $\mu(Mo-K\alpha) = 5.49$ cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C, Ω -Scan, 2θ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 3000$ counts/s), Scanbreite 1.2°, 9812 Reflexe gemessen, zu 6308 unabhängigen gemittelt, davon 5252 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand von 391 Messungen im ψ -Scan. — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-Recycling, 164 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, $R = 0.1142$, $R_w = 0.1076$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.009 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $3 \cdot 10^{-6}$ e · pm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1a: 99135-90-7 / **1b**: 99135-95-2 / **2a-1**: 113452-05-4 / **2a-2**: 113452-06-5 / **2a-3**: 113452-07-6 / **2a-1** · HCl: 113452-08-7 / **2a-2** · HCl: 113452-09-8 / **2a-3** · HCl: 113452-10-1 / **2b-1**: 113452-11-2 / **2b-2**: 113452-12-3 / **2b-3**: 113452-13-4 / **2b-1** · HCl: 113452-14-5 / **2b-2** · HCl: 113452-15-6 / **2b-3** · HCl: 113452-16-7 / **2c-1**: 113452-17-8 / **2c-2**: 113452-26-9 / **2c-3**: 113452-27-0 / (**2c-1**)₂Pd · 2 Cl: 113452-38-3 / (**2c-2**)₂Pd · 2 Cl: 113531-25-2 / (**2c-3**)₂Pd · 2 Cl: 113531-26-3 / **2d-1**: 113452-22-5 / **2d-2**: 113452-28-1 / **2d-3**: 113452-29-2 / **3a-3** · HCl: 113452-18-9 / **3c-3**: 113474-67-2 / **4a-1**: 113452-19-0 / **4a-2**: 113452-20-3 / **4a-3**: 113452-21-4 / **4c-1**: 113474-68-3 / **4c-2**: 113452-24-7 / **4c-3**: 113452-25-8 / **4d-1**: 113452-23-6 / **4d-2**: 113452-30-5 / **4d-3**: 113452-31-6 / **5c-3**: 113452-32-7 / **6c-3**: 113452-33-8 / **7c-1**: 113452-34-9 / **7c-2**: 113531-19-4 / **7c-3**: 113531-20-7 / **8c-1**: 113452-35-0 / **8c-2**: 113531-17-2 / **8c-3**: 113531-18-3 / **9c-1**: 113452-

36-1 / **9c-2**: 113531-21-8 / **9c-3**: 113531-22-9 / **10c-1**: 113452-37-2 / **10c-2**: 113531-23-0 / **10c-3**: 113531-24-1 / **11**: 99143-48-3 / [(H₃C)₃COC(O)]₂O: 24424-99-5 / (COD)PdCl₂: 12107-56-1

- ¹⁾ 4. Mitteilung: U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3326.
- ²⁾ H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Bd. 5, S. 1–39, Academic Press, London 1985, und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ H. B. Kagan in Lit.²⁾, S. 15.
- ⁴⁾ C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1746.
- ⁵⁾ T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4329.
- ⁶⁾ P. Brooks, M. J. Gallagher, A. Sarroff, *Aust. J. Chem.* **40** (1987) 1341.
- ⁷⁾ Als Beispiel wurden hier die (3R,4R)-Derivate verwendet. Für die jeweils enantiomeren (3S,4S)-Derivate gelten genau die gleichen Überlegungen. Die (3R,4S)-Form soll hier nicht näher betrachtet werden, da sie für enantioselektive Katalysen uninteressant ist. An dieser Stelle sei auf eine Besonderheit der CIP-Nomenklatur hingewiesen. Wenn Phosphanliganden an Metalle koordinieren, drehen sich die Bezeichnungen der absoluten Konfiguration an den Phosphoratomen um. Dies beruht auf dem Übergang des freien Elektronenpaares (letztrangig) in eine P–Metall-Bindung (erstrangig) und hat nichts mit einer echten Konfigurationsänderung zu tun.
- ⁸⁾ Die Verwendung von Butyllithium anstatt Kalium hat sich in unseren Händen nicht bewährt, da sich ein Überschuß kaum vermeiden läßt. Es entstehen dann die gleichen Schwierigkeiten wie bei Phenyllithium.
- ⁹⁾ H. Brunner, R. Sievi, *J. Organomet. Chem.* **328** (1987) 71.
- ¹⁰⁾ Eine Zerstörung des Phenyllithiums durch Zusatz von tert-Butylchlorid ergibt niedrigere Ausbeuten, vgl. Lit.⁶⁾.
- ¹¹⁾ ^{11a)} P. Brooks, D. C. Craig, M. J. Gallagher, A. D. Rae, A. Sarroff, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C1. — ^{11b)} I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Phosphorous Sulfur* **18** (1983) 61. — ^{11c)} A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt, K. Issleib, *Phosphorous Sulfur* **17** (1983) 237.
- ¹²⁾ ^{12a)} H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem.* **91** (1979) 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 620. — ^{12b)} E. P. Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri, K. R. Shirley, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3616.
- ¹³⁾ D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 895.
- ¹⁴⁾ R. G. Ball, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1187.
- ¹⁵⁾ A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5952.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4728. — ^{16b)} J. D. Oliver, D. P. Riley, *Organometallics* **2** (1983) 1032, und dort zitierte Strukturen.
- ¹⁷⁾ Die Umgebung des Phosphoratoms ist nicht exakt tetraedrisch. In **8c-1** und **11** betragen die Projektionswinkel entlang der Bindung vom axialen Kohlenstoffatom zum Phosphoratom nicht 120°, sondern 112(1)°, 116(1)° und 132(1)°. Der größte Winkel tritt zwischen dem Metallatom und der äquatorialen Gruppe auf. Aus diesem Grund liegt das symmetrische Minimum bei $(180^\circ - 132^\circ)/2 = 24^\circ$.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} J. Arriau, J. Fernandez, E. Melendez, *J. Chem. Research (M)* **1984**, 952. — ^{18b)} J. M. Brown, P. J. Maddox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1278.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3040. — ^{19b)} J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344.
- ²⁰⁾ [P(R,S),3R,4R,P'(R,S)] soll ein Diastereomerenmischungsbezeichnen, in dem die Konfiguration an den Kohlenstoffatomen festliegt, aber alle drei möglichen Stereoisomeren an den Phosphoratomen enthalten sind. Das Mischungsverhältnis liegt, wenn nicht anders erwähnt, nahe beim statistischen Verhältnis von 1:1:2.
- ²¹⁾ Dieser Zusatz bindet das Lithium in der wäßrigen Phase, ohne ihn wird ein Teil des anwesenden Lithiums von **4a**-* ins Toluol mitgenommen.
- ²²⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52839, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[345/87]