

Enantioselektive Katalyse, VIII^[1]

Neue 1,2-Bisphosphanliganden mit vier stereogenen Zentren und zusätzlichen Methoxygruppen für die asymmetrische katalytische Hydrierung[☆]

Ulrich Nagel* und Alexander Bublewitz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 3. Dezember 1991

Key Words: 3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidines / Palladium complexes / Rhodium complexes / Asymmetric hydrogenation

Enantioselective Catalysis, VIII^[1]. – New 1,2-Bisphosphane Ligands with Four Stereogenic Centers and Additional Methoxy Groups for Asymmetric Catalytic Hydrogenation^{*}

The synthesis of *N*-acyl derivatives of all possible diastereomers of $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-bis[(benzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidine and $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidine in optical pure form is described. Palladium and rhodium complexes with these ligands were prepared. The enantioselective hydrogenation of acetamidocinnamic acid with these rhodium complexes was stud-

ied at H₂ pressures between 1 and 75 bar. There is only a small influence of the 2-methoxy group in the ligand on the catalytic hydrogenation when compared with the respective unsubstituted diastereomer. The structure of $\{[PR,3R,4R,P'R]-1-(tert-butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidine-P,P'\}$ diiodopalladium was determined by X-ray diffraction.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der enantioselektiven katalytischen Hydrierung^[2]. Diese wird fast ausschließlich mit Rh- oder Ru-Komplexen, die optisch aktive Bisphosphane als Liganden enthalten, durchgeführt^[3]. Mit wenigen Ausnahmen enthalten diese zwei Diphenylphosphanylgruppen^[4]. Die chiralen Elemente der Struktur sind Bestandteile des Ligandengerüsts. Es gibt auch Liganden, die die notwendige Chiralität über stereogene Phosphoratome einbringen^[5].

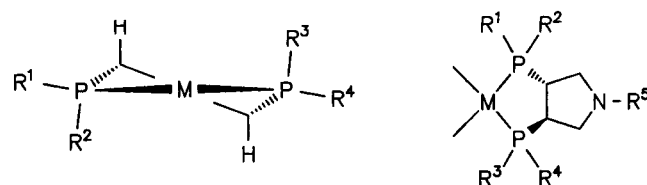
Vor einiger Zeit haben wir Liganden synthetisiert, die beide Wege kombinieren^[1,6]. Diese Liganden enthalten den *trans*-3,4-Bis(phosphanyl)pyrrolidin-Rest. Jedes Phosphoratom trägt eine Phenylgruppe und eine andere Gruppe, was zu drei Diastereomeren führt. Wenn ein Ligand dieses Typs an ein Metallatom koordiniert, unterscheiden sich die verschiedenen Diastereomere des Liganden durch die Stellung der beiden Phenylgruppen relativ zum Metall (vergleiche Schema 1). Dieser Unterschied ist sehr deutlich ausgeprägt, da der koordinierte Ligand nur eine geringe konformative Beweglichkeit besitzt.

Da sich das Verhalten der drei Diastereomeren bei der enantioselektiven Hydrierung von *N*-Acyl-dehydroamino-säuren stark unterscheidet^[7], haben wir noch eine Reihe weiterer Liganden dieser Grundstruktur synthetisiert und die Eigenschaften ihrer Rhodiumkomplexe bei der katalytischen Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure verglichen. Hier berichten wir nun über die $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis-(benzylphenylphosphanyl)pyrrolidine und über die $[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]$ -3,4-Bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidine. Die jeweiligen Diastereomere beider Liganden unterscheiden sich nur durch die 2-Methoxygruppen. Dem Einfluß dieser potentiell koordinationsfähigen Meth-

oxygruppen^[8] auf die enantioselektive Katalyse galt unser besonderes Interesse.

Um die stereochemischen Zusammenhänge möglichst kurz beschreiben zu können, wird folgende Nomenklatur verwendet (vergleiche Schema 1). Wie üblich werden verschiedene Verbindungen durch Ziffern bezeichnet. Der 3,4-Bis-(phosphanyl)pyrrolidin-Rest wird nur in der *trans*-(3*R*,4*R*)-Form verwendet. Er kann am N-Atom des Pyrrolidinringes verschiedene Gruppen tragen. Diese werden durch der Ziffer nachgestellte kleine Buchstaben unterschieden, **a** für ein H-Atom, **b** für eine *tert*-Butyloxycarbonylgruppe (Boc), **c** für eine Trimethylacetylgruppe (Tma). Jedes Phosphoratom trägt je eine Phenyl- und eine andere Gruppe, das heißt die Phosphoratome sind stereogene Zentren. Es gibt drei mögliche Diastereomere, die wir durch eine dem Bindestrich folgende Ziffer unterscheiden. Das erste Isomer trägt in Metallkomplexen beide Phenylgruppen in axialer Stellung, es erhält die nachgestellte Ziffer **1** (z. B. **7b-1**, vergleiche auch

Schema 1. Die drei möglichen Diastereomere der Liganden, die je eine Phenyl- und eine andere Gruppe an jedem P-Atom enthalten



- 1: R²=R³=Ph, R¹=R⁴
- 2: R¹=R⁴=Ph, R²=R³
- 3: R¹=R³=Ph, R²=R⁴

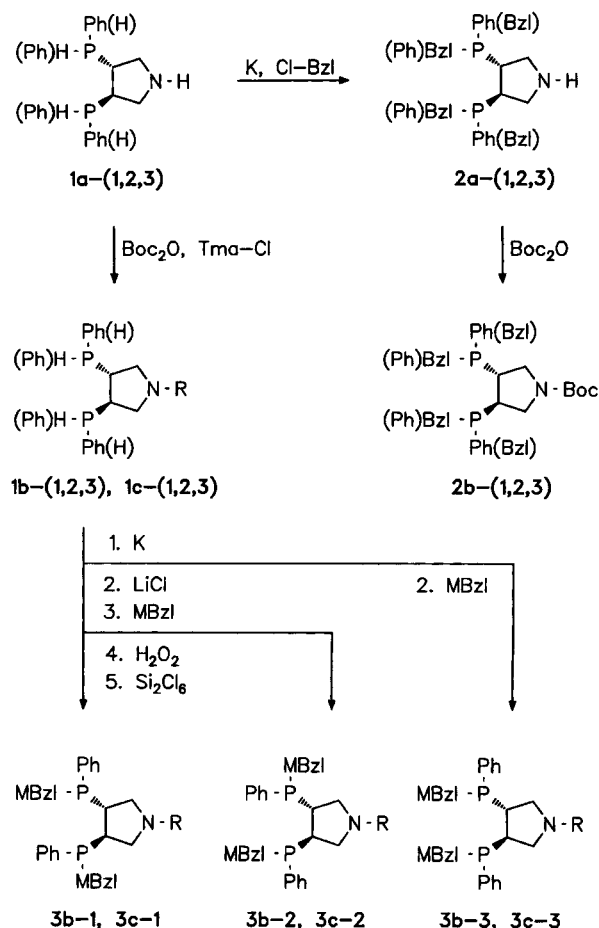
Schema 3). Das zweite Isomer trägt in Metallkomplexen beide Phenylgruppen in äquatorialer Stellung, es erhält die nachgestellte Ziffer 2 (z. B. **7b-2**). Das dritte Isomer trägt in Metallkomplexen eine Phenylgruppe in äquatorialer und eine Phenylgruppe in axialer Stellung, es erhält die nachgestellte Ziffer 3 (z. B. **7b-3**). Wenn von einem Isomeregemisch die Rede ist, werden die beteiligten Diastereomere in Klammern nach dem Bindestrich aufgelistet [z. B. **7b-(1,2,3)** für ein Gemisch aller dreier Diastereomere].

Auf eine Besonderheit der Cahn-Ingold-Prelog-(CIP-)Nomenklatur sei noch hingewiesen. Zum Beispiel besitzt der Metallkomplex **7b-1** nach der CIP-Nomenklatur die (*PS,3R,4R,PS*)-Konfiguration. Er enthält aber den (*PR,3R,4R,PR*)-konfigurierten Liganden **3b-1**. Dies ist eine Auswirkung der CIP-Nomenklatur, die dem freien Elektronenpaar in **3b-1** die geringste Priorität zuweist, dem bei der Koordination an seine Stelle tretenden Metall dagegen die höchste Priorität.

Darstellung der Liganden und Komplexe

Die Darstellung aller Liganden ist in Schema 2 zusammengefaßt. Als Ausgangsmaterial haben wir [*P(R,S),3R,4R,P'(R,S)*]-3,4-Bis(phenylphosphanyl)pyrrolidinium-chlorid {[**1a-(1,2,3)**](HCl)} verwendet^[6], dessen Synthese wir vereinfacht und um eine Stufe verkürzt haben. **1a-(1,2,3)** können wir jetzt durch Umsetzung von (3*S,4S*)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat mit Kaliumhydrogenphenylphosphid darstellen. Es ist dadurch in 5 Stufen aus Weinsäure mit etwa 40% Ausbeute zugänglich^[2]. Zur Darstellung der drei Diastereomeren von [*P(R,S),3R,4R,P'(R,S)*]-3,4-Bis(benzylphenylphosphanyl)pyrrolidin [**2a-(1,2,3)**] wird **1a-(1,2,3)** mit Kalium in das Bisphosphid übergeführt und dieses mit Benzylchlorid alkyliert. Dabei bildet sich nicht, wie früher beschrieben^[6], ausschließlich das (*PR,3R,4R,PS*)-Isomer **2a-3**, sondern ein Diastereomeregemisch. Aus diesem Gemisch kann allerdings (**2a-3**)(HCl) wegen seiner geringeren Löslichkeit leicht abgetrennt werden. Das (*PR,3R,4R,PR*)-Isomer **2a-1** bildet sich nur in geringem Maße. Will man größere Mengen von diesem Isomer erhalten, kann man (**2a-3**)(HCl) in methanolischer Lösung auf 150°C erwärmen. Bei dieser Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen allen drei Diastereomeren ein, ohne daß die (3*R,4R*)-Anordnung am Pyrrolidingerüst verlorengeht. Nach Abtrennung der Hauptmenge von (**2a-3**)(HCl) aus dem Gleichgewichtsgemisch wird das N-Atom des Pyrrolidinringes mit der *tert*-Butyloxycarbonylgruppe maskiert [ergibt **2b-(1,2,3)**] und die Liganden an PdI₂ komplexiert [ergibt **4b-(1,2,3)**]. Durch fraktionierende Kristallisation oder durch Mitteldruckchromatographie können dann die reinen Diastereomeren als Palladiumkomplexe isoliert werden. Die Diiodopalladiumkomplexe haben sich zu diesem Zweck bewährt. Sie sind konformativ sehr starr, was zu großen Unterschieden in der Löslichkeit der einzelnen Diastereomeren führt. Sie sind stabil bei 200°C, luftstabil und stark farbig, ideale Eigenschaften für Chromatographie und Lagerung. Mit Kaliumcyanid können die reinen Liganden vom Palladium abgespalten werden. Mit den so dargestellten reinen Liganden **2b-1** und **2b-2** wurden dann die entsprechenden 1,5-Cyclooctadien-ligand-rhodium-tetrafluoroborat-

Schema 2. Synthese der Liganden. Bei allen gezeigten P-Atomen weist das freie Elektronenpaar nach hinten. Diastereomere sind durch Vertauschungen der Gruppen an den P-Atomen (in Klammern) angedeutet. R bedeutet für alle Verbindungen mit **b** im Namen *tert*-Butoxycarbonyl (Boc), mit **c** im Namen Trimethylacetyl (Tma). Bzl: Benzyl; MBzl: 2-Methoxybenzyl



Komplexe **6b-1** und **6b-2** dargestellt. Der Komplex **6b-3** wurde von uns bereits beschrieben^[6].

Die Darstellung der drei Diastereomeren des [*P(R,S),3R,4R,P'(R,S)*]-3,4-Bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidins [**3a-(1,2,3)**] kann im Prinzip genauso erfolgen, wie für **2a-(1,2,3)** beschrieben. Mit einigen Veränderungen läßt sich die Synthese aber so steuern, daß jedes der drei Diastereomeren gezielt darstellbar ist. Als erstes muß die Boc- oder die Tma-Gruppe am Pyrrolidin-N-Atom vor der Alkylierung der Phosphoratome eingeführt werden. Die weitere Synthese ist dann für beide untersuchten *N*-Acylgruppen identisch und wird hier nur für die Boc-Gruppe beschrieben. Nach der *N*-Acylierung wird **1b-(1,2,3)** mit Kalium in das Bisphosphid übergeführt. Jetzt trennen sich die Wege zu den drei Diastereomeren von **3b-(1,2,3)**.

Zur Darstellung von **3b-3** wird mit 2-Methoxybenzylchlorid alkyliert. Es bilden sich **3b-(2,3)** mit 95% Ausbeute. Das gewünschte Isomer **3b-3** ist zu 84% im Produkt enthalten und wird von 16% **3b-2** begleitet. Zur Reinigung und Auftrennung der beiden gebildeten Isomere werden diese mit PdI₂ in die Diiodopalladiumkomplexe **5b-(2,3)** über-

geführt. Deren Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel. **5b-2** kann dann durch einmalige Extraktion mit siedendem Toluol von **5b-3** abgetrennt werden.

Zur Darstellung von **3b-2** wird vor der Alkylierung mit 2-Methoxybenzylchlorid der Kaliumphosphidlösung ein Überschuß Lithiumchlorid zugesetzt. Es bildet sich wiederum **3b-(2,3)** mit 95% Ausbeute. Das gewünschte Isomer **3b-2** ist jetzt aber zu 83% im Produkt enthalten und wird von 17% **3b-3** begleitet. Zur Reinigung und Auftrennung der beiden Isomeren wird in die Palladiumkomplexe **5b-(2,3)** übergeführt. Diese werden durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Aus einer Lösung des Gemisches **5b-(2,3)** in Toluol kristallisiert bei Raumtemperatur reines **5b-2** aus, von dem zur Absicherung der Konfigurationszuordnung eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde.

Zur Darstellung von **3b-1**, das bei den beiden obigen Synthesen nicht auftritt, stellt man nach vorstehenden Angaben ein an **3b-2** angereichertes Gemisch **3b-(2,3)** dar. Dieses wird ohne vorherige Reinigung mit Wasserstoffperoxid oxidiert (unter Retention an den P-Atomen) und anschließend mit Hexachlordisilan reduziert (unter Inversion an den P-Atomen). Mit dieser Reaktionsfolge werden die Konfigurationen der Phosphoratome invertiert, ohne die Konfiguration der Kohlenstoffatome zu beeinflussen. Man erhält mit 70% Aus-

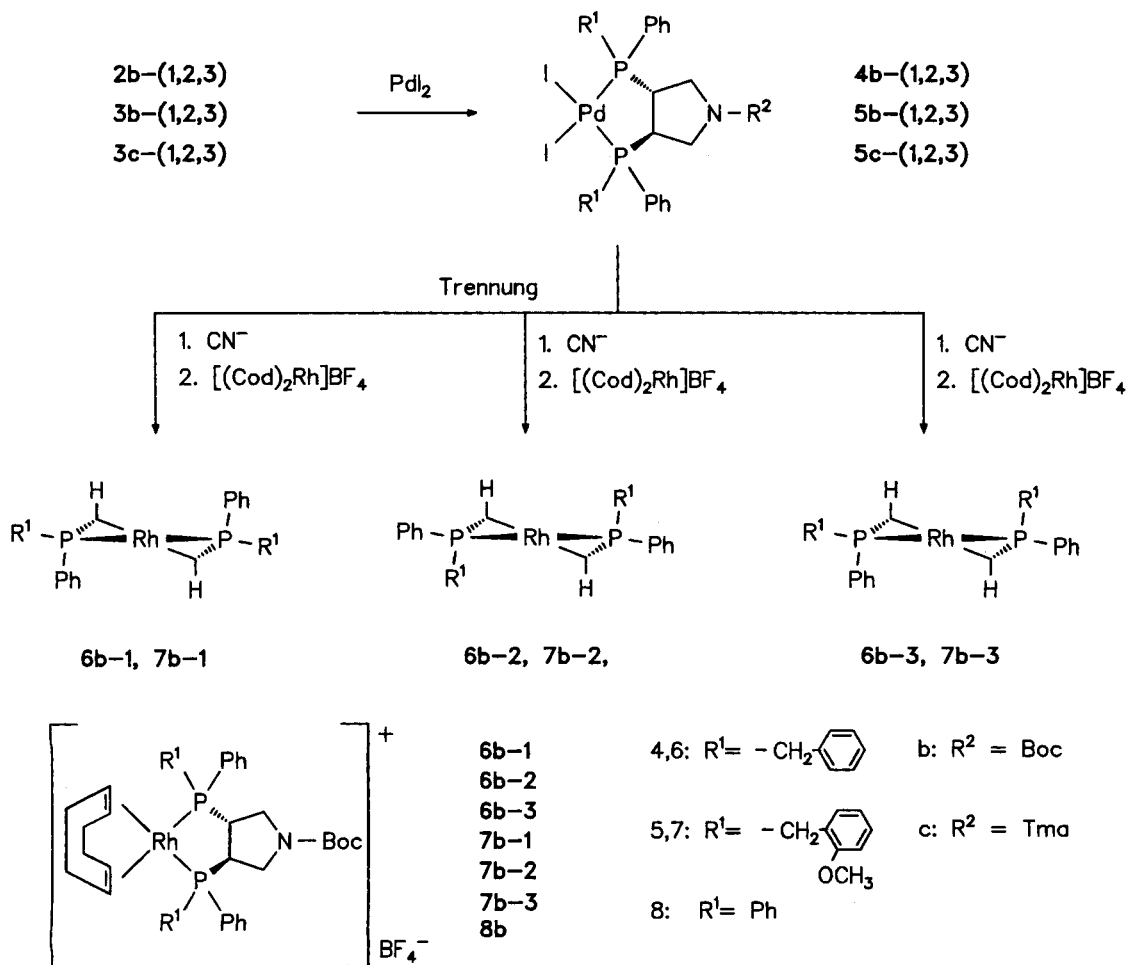
beute **3b-(1,3)** mit 80% **3b-1** und 20% **3b-3**. Es wird analog den im vorigen Absatz für **3b-2** gemachten Angaben aufgearbeitet.

Ersetzt man bei der Reduktion das Hexachlordisilan durch Trichlorsilan, werden die Ausbeuten wesentlich schlechter. Mit beiden Reduktionsmitteln wird der größte Teil des Boc-Restes abgespalten, der jedoch leicht wieder eingeführt werden kann. Beim Trimethylacetyl-Rest tritt diese Schwierigkeit nicht auf. Im Vergleich mit Literaturangaben^[5a,9] verläuft die Reduktion der Phosphanoxide schleppend, was darauf beruhen könnte, daß an jedem P-Atom nur eine Phenylgruppe vorhanden ist, und die Verbindungen eher sperrig sind.

Aus den gereinigten Palladiumkomplexen **5b-1**, **5b-2** und **5b-3** können die reinen Liganden mit Cyanid abgespalten und in die Rhodiumkomplexe **7b-1**, **7b-2** und **7b-3** eingebaut werden. Diese wurden durch Umsetzung der Liganden mit $[(\text{Cod})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ bei -30°C in Methanol dargestellt. Chlorierte Lösemittel wie CH_2Cl_2 sind für diesen Zweck weniger geeignet. Auch höhere Temperaturen führen zu weniger reinen Produkten.

Um eine Koordination der Ethergruppen in den Palladiumkomplexen **5** zu erreichen, wurde versucht, die Iodatome mit Silbersalzen abzuspalten. Setzt man **5b-3** mit

Schema 3. Pd- und Rh-Komplexe. Außer der üblichen Formel ist für die Rh-Komplexe auch eine schematisierte Frontalansicht gezeigt, die die Stereochemie veranschaulichen soll



AgBF₄ in CH₂Cl₂ um, so erhält man kein einheitliches Produkt. Die Umsetzung ist unvollständig und begleitet von einer Abspaltung des Boc-Restes vom N-Atom. Durch Zugabe von Iodid und Pyrokohlensäure-*tert*-butylester kann die Reaktion vollständig rückgängig gemacht werden. Setzt man dagegen **5c-1** oder **5c-2** in Aceton mit AgSbF₆ um, können ein oder zwei Iodatome entfernt werden. Eine Koordination der Ethergruppen ist auf Grund der spektroskopischen Daten und der Tatsache, daß das Produkt Aceton enthält, eher unwahrscheinlich. Löst man die so erhaltenen Verbindungen in CH₂Cl₂, zersetzen sie sich im Verlauf einer Stunde.

Setzt man die Rhodiumkomplexe **7b-1** oder **7b-2** in Methanol mit Wasserstoff um, wird der Cyclooctadien-Rest abgespalten. Die ³¹P-NMR-Signale erleiden eine starke Tieffeldverschiebung, die Rh-P-Kopplung nimmt in Übereinstimmung mit der Literatur^[10] stark zu. Auf Zusatz von Cyclooctadien sind alle Veränderungen völlig reversibel. Setzt man stattdessen α -(Acetylamino)zimtsäure (AAZ) zu, erhält man die Rhodium-Ligand-Substrat-Komplexe, die auch während der katalytischen Hydrierung als Zwischenstufen auftreten sollten^[11]. In den ³¹P-NMR-Spektren lassen sich jeweils zwei Signalsätze für die *si*- und für die *re*-Koordination unterscheiden. Bei dem Produkt aus Hydrierung und Komplexierung zwischen AAZ und **7b-1** beträgt das Verhältnis 1:3.5, bei **7b-2** 1:5. Die Selektivität der Olefin-Koordination ist also geringer als bei DiPAMP (1:10) oder Chiraphos (>1:20)^[11]. Eine Zuordnung ob *si* oder *re* im Überschuß vorliegt, wurde nicht versucht.

Katalyseversuche

Für Katalyseversuche wurden als Substrat α -(Acetylamino)zimtsäure (AAZ) und deren Methylester (AAZM) verwendet. Als Katalysatoren dienten die dargestellten Rhodiumkomplexe. Mit allen neu dargestellten Rh-Komplexen haben wir die Geschwindigkeit der Hydrierung von AAZ in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck und ebenso die jeweilige Enantioselektivität untersucht. Zu diesem Zweck wurde bei jeweils konstantem Druck der Verlauf der Reaktion an Hand des Wasserstoffverbrauchs aufgezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei in der Regel nicht konstant. Bei niedrigem Wasserstoffdruck tritt oft eine Induktionsperiode auf. Danach erreicht die Geschwindigkeit bei allen hier untersuchten Katalysen schnell ein Maximum und fällt dann während der ganzen Reaktion mehr oder minder stark ab. Als Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit geben wir den Wert bei 50% Umsatz in Tab. 1 und in den Abbildungen 1 und 2 an. In den Daten über die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich wie in den bisher untersuchten Fällen^[7] ein sehr großer Einfluß der Stereochemie der Liganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die einzelnen Diastereomere unterscheiden sich stark in ihrer katalytischen Aktivität. Die Unterschiede in der Hydriergeschwindigkeit zwischen **6b-1** und **7b-1** oder zwischen **6b-2** und **7b-2** sind dagegen eher gering. Das heißt, die zusätzliche Methoxygruppe in **7b** verändert die Ergebnisse nur marginal. Es scheint hier keine Koordination dieser Methoxygruppen während der Katalyse zu geben. Zumindest wirkt sie sich nicht wesentlich auf

die Kinetik aus. **6b-1** und **7b-1** zeigen eine dem Wasserstoffdruck proportionale Geschwindigkeit. Dies wurde auch bei dem entsprechenden Isomer des Liganden gefunden, der an Stelle der Benzyl- Methylgruppen enthält^[7] und ist auch bei der Stammverbindung **8b** so, die nur Phenylgruppen enthält^[2]. Allen ist gemeinsam, daß die axialen Gruppen Phenylgruppen sind.

Tab. 1. Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure^[a]

Kat.	Subs./Kat.	Druck (bar)	Dauer (min)	TO (1/s)	ee
6b-1	200	2.00	390	0.012	90.7
	300	4.20	240	0.028	91.9
	800	20.60	210	0.088	90.7
	1200	40.20	180	0.167	91.4
	1900	75.50	180	0.300	90.5
6b-2	1000	1.90	230	0.083	90.6
	1900	4.60	160	0.225	90.7
	3000	10.30	130	0.400	91.4
	4000	19.30	130	0.536	90.1
	4600	30.50	290	0.750	88.1
	5600	44.60	120	0.920	85.8
	7500	75.30	140	1.200	85.0
7b-1	250	2.00	580	0.007	85.7
	400	7.00	290	0.024	84.2
	700	14.90	330	0.051	87.9
	700	27.00	120	0.083	82.5
	900	49.90	160	0.166	86.3
	1000	74.80	140	0.251	82.9
	7b-2	750	2.00	150	0.16
2100		4.70	40	0.43	83.5
3000		7.00	150	0.53	83.7
3200		9.50	150	0.57	80.6
5100		15.00	130	0.75	76.5
4500		25.50	130	1.00	75.3
7500		51.20	150	1.40	56.3
6500		75.80	120	1.80	55.3
7b-3	800	3.10	180	0.077	86.3
	1800	16.00	140	0.20	77.4
	2300	42.20	70	0.52	66.9
	3000	75.70	70	0.89	59.6

^[a] Der Umsatz war in allen Fällen quantitativ. Das Substrat/Katalysator-Verhältnis ist molar angegeben. Lösungsmittel: 35–45 ml Methanol; Temperatur: 25.0°C; TO: Reaktionsgeschwindigkeit nach 50% Umsatz in mol Substrat pro mol Katalysator und Sekunde; ee: Überschuß des *S*-Isomer in % (bestimmt mit GC).

Eine interessante Beobachtung ist ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Produkt der Reaktion stark verringert wird (siehe Tab. 2), während eine Variation des Substrat/Katalysator-Verhältnisses allein nur einen geringen Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit und ee ausübt. Setzt man vor Beginn der Hydrierung von AAZ *N*-Acetylphenylalanin (das Hydrierungs-Produkt aus vorangegangenen Ansätzen) zu, wird die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch vermindert, selbst dann, wenn man die eingesetzte Menge Substrat um den entsprechenden Betrag verringert. Dies könnte auch die beobachteten schnell abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten bei der katalytischen Hydrierung erklären (Produktthemmung). Dieser Effekt tritt bei **8b** nur bei extremen Molverhältnissen Substrat/Katalysator (größer 5000) auf.

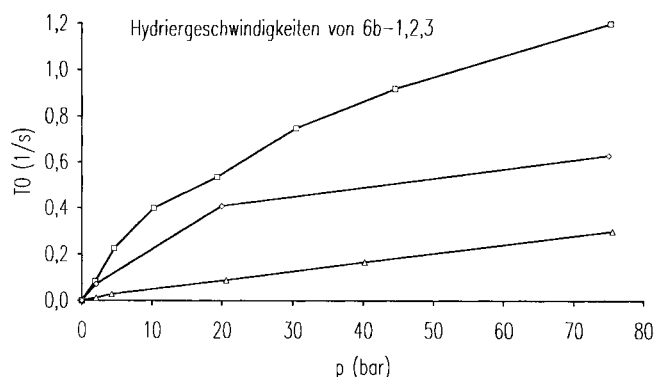


Abb. 1. Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure mit den Isomeren von **6b**. Die Werte sind aus Tab. 1 entnommen. **6b-1**: \triangle , **6b-2**: \square , **6b-3**: \diamond

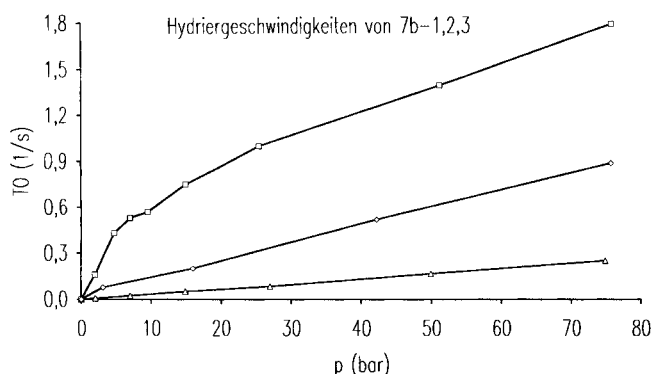


Abb. 2. Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure mit den Isomeren von **7b**. Die Werte sind aus Tab. 1 entnommen. **7b-1**: \triangle , **7b-2**: \square , **7b-3**: \diamond

Tab. 2. Test auf Produkthemmung^[a] bei der Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin

Kat.	Subs./ Kat.	Produkt/ Kat.	Druck (bar)	Dauer (min)	TO (1/s)	EE (%)
6b-1	1900	1300	76.0	240	0.3	90.5
	490		75.6	40	0.4	90.8
	460		76.0	1440	0.006	-
6b-2	7500	4000	75.3	140	1.2	85.0
	1600		75.9	30	1.5	86.8
	1400		75.6	840	0.04	-
7b-1	995	770	75.9	120	0.25	82.9
	300		75.8	40	0.37	86.0
	300		76.5	4320	0.003	-
7b-2	6500	4800	75.8	110	1.8	55.3
	1800		75.3	20	2.3	57.3
	1800		75.2	3600	0.006	-

^[a] Siehe Fußnote bei Tab. 1. Beim jeweils dritten Versuch wurde vor der Hydrierung die angegebene Menge (molares Verhältnis) *N*-Acetylphenylalanin zugesetzt.

Die Werte für die Enantioselectio sind bei allen Diastereomeren von **6b** und **7b** deutlich kleiner als bei **8b**^[2], dagegen größer als beim Einsatz der Diastereomeren des 3,4-Bis(methylphenylphosphanyl)pyrrolidins^[7]. Dies könnte man mit der Sperrigkeit der Liganden korrelieren. Hydriert man statt AAZ den Methylester AAZM, so ergeben sich je

Tab. 3. Hydrierung von α -(Acetylamino)zimtsäure-methylester^[a]

Kat.	Subs./ Kat.	Druck (bar)	Dauer (min)	TO (1/s)	EE (%)
6b-1	1200	50.7	290	0.075	82.0
6b-2	4400	50.3	250	0.40	-2.8
7b-1	900	50.8	570	0.039	67.6
7b-2	3500	51.8	120	0.64	36.8
7b-3	2000	50.2	190	0.30	4.1

^[a] Siehe Fußnote bei Tab. 1, negative Werte für ee bedeuten *R*-Isomer im Überschuss.

nach Diastereomer völlig verschiedene Werte der Enantioselectio (siehe Tab. 3).

Die experimentellen Ergebnisse der Katalysen sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Dies würde noch stark spekulativen Charakter haben und könnte nicht wesentlich über bereits geäußerte Ansichten hinausgehen^[6,7]. Zumal wir derzeit eine ganze Palette von weiteren Verbindungen aus dieser Reihe untersuchen.

Röntgenstrukturanalyse

Von **5b-2** haben wir eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Tab. 4 und Abb. 3). Sie bestätigt die Zuordnung der einzelnen Strukturen. Alle Abstände und Winkel entsprechen der Erwartung. Wie auch früher von uns beobachtet^[6], weichen die beiden I-Atome in **5b-2** aus der Koordinations-ebene aus. Sie verringern dadurch die Wechselwirkung mit den äquatorialen Gruppen an den Phosphoratomen, die ihnen näher sind als die entsprechenden axialen Gruppen.

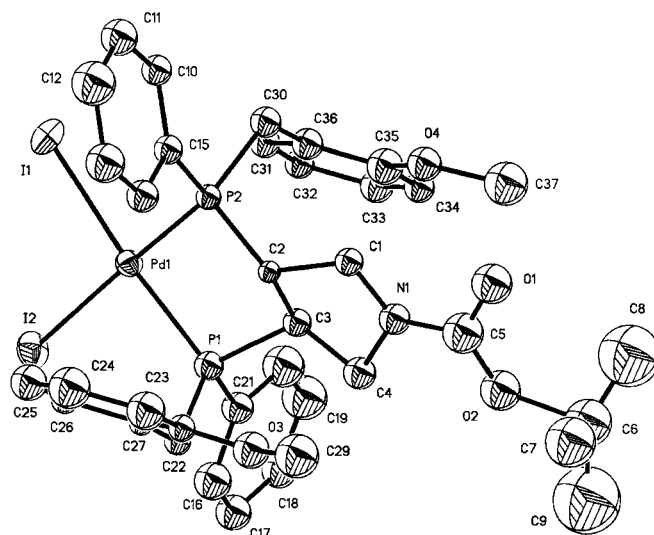


Abb. 3. Struktur von **5a-2** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen [pm]: Pd(1)–I(1) 263.9(5), Pd(1)–I(2) 263.5(5), Pd(1)–P(1) 228.1(11), Pd(1)–P(2) 226.2(10), P(1)–C(3) 189.2(34), P(2)–C(2) 179.2(29); Bindungswinkel [°]: I(1)–Pd(1)–I(2) 94.0(1), I(1)–Pd(1)–P(1) 174.1(3), I(2)–Pd(1)–P(1) 88.3(3), I(1)–Pd(1)–P(2) 89.1(3), I(2)–Pd(1)–P(2) 173.4(3), P(1)–Pd(1)–P(2) 89.2(4)

Eine detailliertere Betrachtung sei auch hier hintangestellt, bis weitere Verbindungen untersucht sind.

Der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung und der Degussa A.G., Wolfgang, für wertvolle Chemikalien.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter trockenem, O₂-freiem Argon in wasserfreien Lösemitteln durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und unter Argon destilliert. Die Diiodopalladiumkomplexe wurden an Luft in nicht absolutierten Lösemitteln gehandhabt. Die Ausgangsverbindungen PdI₂^[12] [Rh(Cod)₂]BF₄^[13] und [RhCl(η⁴-C₈H₁₂)₂]^[14] wurden nach Literaturmethoden dargestellt.

Verwendete Geräte: ³¹P{¹H}-NMR: Jeol GSX 270, Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32 MHz, ext. Standard 1proz. H₃PO₄/[D₆]Aceton), δ-Werte wegen des externen Standards absolut nur auf etwa 3 ppm genau. — ¹H-NMR: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80 MHz). — IR: Perkin-Elmer Modell 325, FT-Spektrometer Bruker IFS. — Polarisimeter: Zeiss LEP A2. — Ultraschallbad: Elma Transonic 1040/H. — MS: Varian MAT 711A (Nitrobenzylalkohol, 70 eV, 30°C). — Gaschromatographie: Siemens Sichromat 1 mit Autosampler 200, Chirasil-Val-Glaskapillar-Säule 20 m × 0.3 mm. — Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien der Institute für Anorganische Chemie der Universitäten München und Tübingen. C,H-Werte: vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät der Firma Carlo Erba, Modell 1106 mit Prozessor DP 110 PRC und Computer CVT 960. — Mitteldruckchromatographie: Verschiedene Pumpen bei Drücken um 5 bar, selbstgebaute Glassäulen, Säulenlänge 80 cm, Durchmesser 3.5 cm, Merck Kieselgel 60 für Dünnschichtchromatographie. Wegen der Farbigkeit aller chromatographierten Komplexe wurde kein Detektor verwendet.

Zur Nomenklatur, die für Diastereomerenmischungen angewandt wird, vergleiche den letzten Abschnitt der Einleitung.

Phenylphosphan^[15]: Da dieses Phosphan sehr stark toxisch und übelriechend ist und an Luft brennt, muß sehr vorsichtig und unter völligem Luftausschluß gearbeitet werden. Alle damit in Berührung gekommenen Geräte werden mit einer Hypochlorit-KOH-Methanollösung gereinigt. 8.0 g (210 mmol) LiAlH₄ werden ca. 12 h in 100 ml Diethylether gerührt. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt, und innerhalb von 2 h werden 35.5 ml (260 mmol) einer Lösung von Dichlorphenylphosphan in 100 ml Diethylether langsam zutropft. Die Eintropfstelle färbt sich gelblich. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 2 h. Nun wird auf -20°C gekühlt, und 50 ml Wasser werden zutropft. Nach Zutropfen von 300 ml 6 N HCl wird ca. 12 h gerührt, bis sich das gesamte ausgefallene Aluminiumoxid wieder auflöst und zwei klare Phasen entstehen. Die Etherphase wird abgetrennt die wäßrige Phase noch zweimal mit 50 ml Diethylether nachgewaschen. Aus den vereinten organischen Phasen wird zuerst der Ether abdestilliert. Anschließend geht das Produkt bei 12 Torr und 42°C über. Ausb. 21 g (74%), Sdp. 160°C/760 Torr, Dichte 1.001 g/ml.

2-Methoxybenzylchlorid: Eine Lösung von 20.0 ml (163 mmol) 2-Methoxybenzylalkohol in 100 ml CH₂Cl₂ wird auf -50°C gekühlt. Dann werden mit einer Spritze 14.0 ml (188 mmol) Thionylchlorid zugegeben. Nun wird das Kältebad entfernt, und man läßt auf 20°C kommen. Die Aufarbeitung kann an Luft erfolgen, sollte aber in jedem Falle möglichst schnell durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig zu einer eisgekühlten Kaliumhydrogencarbonatlösung gegeben (100 ml H₂O auf 36 g KHCO₃). Die organische Phase wird noch einmal mit KHCO₃-Lösung (50 ml H₂O auf 5 g KHCO₃) und zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Die

CH₂Cl₂-Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das CH₂Cl₂ i. Vak. entfernt. Dann wird über ein weites Glasrohr bei einer Badtemp. von 65°C und 0.1 Torr abdestilliert. Ausb. 17.8 g (70%).

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis(phenylphosphanyl)pyrrolidin {1a-(1,2,3)}(HCl): 6.03 ml (54.8 mmol) Phenylphosphan werden in 50 ml Dioxan aufgenommen. Nach Zugabe von 2.14 g (54.8 mmol) Kalium wird auf 70°C erhitzt. Das geschmolzene Kalium reagiert unter H₂-Entwicklung, wobei sich die Reaktionslösung intensiv gelb färbt. Nach ca. 2 h ist das Kalium verbraucht, und nach Abkühlen der Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus. Nun wird das Dioxan fast bis zur Trockene i. Vak. entfernt. Man gibt 50 ml Dimethylformamid (DMF) zu und rührt, bis sich alles gelöst hat. Es entsteht eine rötliche Lösung. Dann wird auf -60°C abgekühlt, und 5.0 g (15.7 mmol) (3S,4S)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat^[2] werden zugegeben. Man läßt auf 20°C kommen und rührt 3 d. Das DMF wird über ein weites Glasrohr bei 40°C i. Vak. entfernt und der Rückstand getrocknet. Danach wird ein Gemisch aus 50 ml Toluol und 50 ml Wasser zugegeben und ca. 5 min gerührt. Die organische Phase wird über Kieselgur abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 25 ml Toluol gewaschen. Zu den vereinten Toluolphasen werden 50 ml 2 N HCl gespritzt. Beim Rühren (12 h) kristallisiert das Produkt als Hydrochlorid aus und kann abgefrittet werden. Zum Schluß wird noch zweimal mit je 25 ml Toluol/Wasser nachgewaschen. Das Produkt fällt als weißer kristalliner Feststoff an, Ausb. 3.36 g (70%). Die Substanz ist nach den IR- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren identisch mit der von uns auf anderem Wege dargestellten Verbindung^[6].

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis(phenylphosphanyl)pyrrolidin [1b-(1,2,3)]: Eine Lösung von 3.39 g (10.48 mmol) [1a-(1,2,3)](HCl) in 25 ml CH₂Cl₂ wird mit 2.20 g (15.9 mmol) K₂CO₃ versetzt. Daraufhin werden 25 ml Wasser und 3.40 g (15.6 mmol) Di-tert-butylcarbonat zugegeben, und es wird 12 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, und es wird noch zweimal mit je 15 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden i. Vak. zur Trockene gebracht. Das zurückbleibende Öl wird in 20 ml EtOH gelöst und die Lösung 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 4.00 g (99%) farbloses öliges 1b-(1,2,3) übrig. Die Identität mit den von uns auf anderem Weg dargestellten Verbindungen^[6] ist aufgrund des IR- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums gegeben.

[P(R,S),3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis(phenylphosphanyl)-1-(trimethylacetyl)pyrrolidin [1c-(1,2,3)]: Zur Lösung von 3.454 g (10.67 mmol) [1a-(1,2,3)](HCl) in 30 ml CH₂Cl₂ wird eine wäßrige K₂CO₃-Lösung (7 g in 15 ml H₂O) gegeben. Nach 3std. Rühren wird die Wasserphase abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml Pyridin gelöst, und nach Zugabe von 3.4 ml (28 mmol) Pivaloylchlorid wird 1 Woche bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Pyridins i. Vak. wird der Rückstand mit 30 ml Ethanol und 10 g KOH 1 Woche gerührt. Das Gemisch wird mit Citronensäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Danach wird mit 60 ml CH₂Cl₂ und 50 ml Wasser 1 h gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und das CH₂Cl₂ i. Vak. entfernt. Das ölige Produkt wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.10 g (78%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2280 (P-H), 1623 (C=O), 1435 (P-Ph) cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.01 (s, 9H, Tma), 2.2–2.96 (m, 2H, CH), 3.65–3.75 (m, 4H, CH₂), 7.21–7.65 (br. m, 10H, Ph). — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = -57.23 bis -51.96 (br. m). — MS (70 eV): m/z (%) = 371 (35) [M⁺], 262 (40) [M - HPPH], 152 (40) [M - HPPH - H₂PPh], 57 (100).

C₂₁H₂₇NOP₂ (371.4) Ber. C 67.91 H 7.33 N 3.77
Gef. C 67.39 H 7.71 N 3.71

Benzyl-phenyl-phosphane

[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-3,4-Bis(benzylphenylphosphanyl)pyrrolidin [**2a-(1,2,3)**](HCl): 7.2 g (22.2 mmol) [**1a-(1,2,3)**](HCl) werden in 60 ml THF gelöst, dann werden bei +10°C 4.1 g (104 mmol) Kalium zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung orange färbt. Nachdem keine H₂-Entwicklung mehr auf der Kaliumoberfläche zu sehen ist, wird noch 1 h gerührt und das überschüssige Kalium aus der Suspension entfernt. Nun wird auf -55°C abgekühlt. Dann werden 4.86 ml Benzylchlorid (42.3 mmol) auf einmal zugespritzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von Orange nach Grün um. Nach Zuspritzen von 5 ml MeOH läßt man auf 20°C kommen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol und 25 ml 2 N HCl aufgenommen und die Lösung 12 h mit 3 Glaskugeln gerührt. Das ausgefallene [**2a-(1,2,3)**](HCl) wird abgefrittet und mit H₂O, Toluol und Ether gewaschen. Ausb. 5.49 g (96%), Isomerenverteilung: **2a-1**:**2a-2**:**2a-3** = 1:3.2:4.8 (ermittelt durch ³¹P{¹H}-NMR).

Anreicherung der C₂-symmetrischen Isomeren 2a-1 und 2a-2: Zu 5.49 g des Isomerenmisches **2a-(1,2,3)** werden 85 ml MeOH gegeben. Es wird unter Rückfluß erhitzt, so daß die gesamte Substanz in Lösung geht. Man läßt während 12 h auskristallisieren und frittet den Niederschlag [2.9 g, davon 2.3 g (80%) **2a-3**] ab. Die Lösung enthält die beiden C₂-symmetrischen Isomere **2a-1** und **2a-2** im Verhältnis 1:3 mit wenig **2a-3** (ca. 20%), insgesamt 2.6 g.

Isomerisierung von 2a-3: Eine Suspension von 2.90 g (5.41 mmol) **2a-3** in 30 ml MeOH wird bei 30 bar H₂-Druck (Sdp._{MeOH} bei 30 bar 180–190°C) im Autoklaven bei einer Ölbadtemp. von 150°C 6 h gerührt. Isomerenverteilung **2a-1**:**2a-2**:**2a-3** = 2:3:6 (ermittelt durch ³¹P{¹H}-NMR). (Dieses Gemisch kann wiederum dem Anreicherungsprozeß unterworfen werden.)

[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin [**2b-(1,2,3)**]: Die vereinten C₂-symmetrischen Isomere **2a-1** und **2a-2** aus Anreicherung und Isomerisierung (siehe oben), gelöst in 40 ml CH₂Cl₂ und 20 ml H₂O, werden mit 1.47 g (10.6 mmol) K₂CO₃ und 1.86 g (8.50 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat versetzt und ca. 12 h gerührt. Die CH₂Cl₂-Phase wird abgenommen und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 15 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. zur Trockene gebracht. Das zurückbleibende Öl wird in 40 ml EtOH, 5 ml H₂O und 3 g KOH 1 d gerührt. Mit fester Citronensäure wird auf pH 7 eingestellt. Danach wird mit 60 ml CH₂Cl₂ und 50 ml Wasser 1 h gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt. Nach Entfernen des CH₂Cl₂ i. Vak. bleiben 4.05 g (95%) farbloses öliges **2b-(1,2,3)** zurück. Die Charakterisierung erfolgt als Diiodopalladiumkomplex.

{[*P*(*R,S*),3*R*,4*R*,*P'*(*R,S*)]-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-*P,P'*}diiodopalladium [**4b-(1,2,3)**]: Eine Lösung von 4.00 g (6.66 mmol) **2b-(1,2,3)** in 50 ml CH₂Cl₂ wird mit 2.40 g (6.66 mmol) PdI₂ versetzt und ca. 12 h gerührt. Man chromatographiert das Reaktionsgemisch über eine Kieselgelsäule (70 g Kieselgel 60, 230–400 mesh, Elutionsmittel CH₂Cl₂ mit 5% Essigester). Ausb. 4.38 g **4b-(1,2,3)** (70%).

Isomerentrennung durch Kristallisation: Die 4.38 g Diastereomerenmisch **4b-(1,2,3)** werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer auf 50 Gewichts-% CH₂Cl₂ konzentriert. Nun wird mit 66 ml Toluol unter Ultraschall-Einwirkung digeriert. Dann gibt man 14.5 ml *tert*-Butylmethylether zu und frittet sofort ab. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt, um restliches **4b-3** abzutrennen. Der Rückstand (3.30 g) enthält 36% **4b-1** und 64% **4b-2**. Diese 3.30 g werden in CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung wird im Rotationsverdampfer auf einen CH₂Cl₂-Gehalt von

50 Gewichts-% gebracht und mit 50 ml Toluol im Ultraschallbad behandelt. Nach Zugabe von 10 ml *tert*-Butylmethylether wird nach 15 min abgefrittet. Der unlösliche Anteil besteht aus reinem **4b-1** (1.06 g). Die 60 ml Toluol/*tert*-Butylmethylether, in denen **4b-2** stark angereichert ist, werden i. Vak. entfernt, der Rückstand wird wieder in CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung im Rotationsverdampfer schnell auf 50 Gewichts-% gebracht. Nun wird mit 30 ml Essigester im Ultraschallbad digeriert und schnell abgefrittet. Nach zweimaliger Wiederholung erhält man 1.3 g reines **4b-2**.

Isomerentrennung durch Chromatographie: Alternativ kann die Trennung der Diastereomeren **4b-(1,2)** (nach Abtrennung von **4b-3**) durch Mitteldruckchromatographie erreicht werden. 1 g des Gemisches aus **4b-1** (36%) und **4b-2** (64%) wird in 20 ml Aceton gelöst. Die Lösung wird mit einem Gemisch aus Toluol und 10% Aceton im Lauf von 2 d eluiert. Zuerst werden 0.45 g reines **4b-2** eluiert, und nach einer Mischfraktion (0.25 g) verläßt reines **4b-1** (0.3 g) die Säule.

[(*PS*,3*R*,4*R*,*P'S*)]-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-*P,P'*diiodopalladium (**4b-1**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1703 (C=O), 1435 (P–Ph), 1392 (P–Alkyl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (s, 9H, Boc), 7.13–8.11 (verschiedene m, 18H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 36.47 (keine Aufspaltung durch Boc-Rotamere). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 927 (40) [M⁺], 800 (100) [M – I], 744 (35) [M – I – Isobuten], 673 (20) [M – I – Isobuten – I], 617 (25). – [α]_D²⁵ = +90.4 (*c* = 0.544, CH₂Cl₂).
C₃₅H₃₉I₂NO₂P₂Pd (927.9) Ber. C 45.31 H 4.24 N 1.51
Gef. C 46.76 H 4.49 N 1.46

[(*PR*,3*R*,4*R*,*P'R*)]-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-*P,P'*diiodopalladium (**4b-2**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1697 (C=O), 1435 (P–Ph), 1395 (P–Alkyl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (s, 9H, Boc), 7.13–8.11 (verschiedene m, 18H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 33.65, 33.51 (Aufspaltung durch Boc-Rotamere, AB-System nur als Dublett aufgelöst). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 927 (20) [M⁺], 800 (100) [M – I], 744 (50) [M – I – Isobuten], 673 (15) [M – I – Isobuten – I], 617 (25). – [α]_D²⁵ = +26.7 (*c* = 0.580, CH₂Cl₂).

C₃₅H₃₉I₂NO₂P₂Pd (927.9) Ber. C 45.31 H 4.24 N 1.51
Gef. C 45.90 H 4.48 N 1.27

(*PR*,3*R*,4*R*,*P'R*)]-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin (**2b-1**): 0.93 g (1.00 mmol) **4b-1** werden in 25 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 0.65 g (10.0 mmol) KCN in 25 ml Wasser versetzt. Es wird ca. 12 h gerührt, wobei zwei farblose Phasen entstehen. Die CH₂Cl₂-Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Kieselgur filtriert und i. Vak. eingengt. **2b-1** bleibt als weißer Feststoff in quantitativer Ausb. zurück. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1691 (C=O), 1433 (P–Ph), 1399 (P–Alkyl) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (s, 9H, Boc), 7.13–7.43 (verschiedene m, 20H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = -20.75 (Aufspaltung durch Boc-Rotamere wird nicht aufgelöst). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 568 (65) [M⁺], 512 (55) [M – Isobuten]. – [α]_D²⁵ = +19.1 (*c* = 0.204, CH₂Cl₂).

C₃₅H₃₉NO₂P₂ (567.7) Ber. C 74.06 H 6.93 N 2.47
Gef. C 74.11 H 7.74 N 2.24

(*PS*,3*R*,4*R*,*P'S*)]-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin (**2b-2**): Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift für **2b-1** aus **4b-2**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1694 (C=O), 1434 (P–Ph), 1398 (P–Alkyl) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.42 (s, 9H, Boc), 6.38–7.41 (verschiedene m, 20H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = -13.65, -13.88 (Aufspaltung durch Boc-Rotamere, AB-System nur als Dublett aufgelöst). – MS (70 eV): *m/z*

(%) = 568 (100) [M⁺], 512 (95) [M – Isobuten]. – $[\alpha]_D^{25} = -5.0$ ($c = 0.210$, CH₂Cl₂).

C₃₅H₃₉NO₂P₂ (567.7) Ber. C 74.06 H 6.93 N 2.47
Gef. C 74.44 H 7.26 N 2.30

[(PS,3R,4R,P'S)-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(tert-butoxycarbonyl)pyrrolidin-P,P']/(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluorborat (**6b-1**): 0.346 g (0.609 mmol) **2b-1** werden 2 d bei 45 °C i. Vak. getrocknet und anschließend in 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird auf –25 °C gekühlt und mit 0.247 g (0.608 mmol) festem Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluorborat versetzt. Aus der anfangs orangen Lösung fällt nach 1.5 h ein feinkristalliner Niederschlag aus. Man engt auf 4 ml ein und tropft langsam 40 ml Diethylether zu. Der Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit je 15 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.47 g (90%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1691$ (C=O), 1436 (P–Ph), 1393 (P–Alkyl), 998–1096 (BF₄) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.45$ (s, 9H, Boc), 6.91–7.68 (verschiedene m, 18H, Ph, CH₂Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.86$, $J_{\text{RhP}} = 155.5$ (ABX-System, Aufspaltung durch Boc-Rotamere nicht aufgelöst). – MS (70 eV): m/z (%) = 778 (100) [M⁺], 670 (30) [M – Cod]. – $[\alpha]_D^{25} = -32.8$ ($c = 0.442$, CH₂Cl₂).

C₄₃H₅₁BF₄NO₂P₂Rh (865.5) Ber. C 59.67 H 5.94 N 1.62
Gef. C 58.64 H 6.23 N 1.26

[(PR,3R,4R,P'R)-3,4-Bis[(benzyl)phenylphosphanyl]-1-(tert-butoxycarbonyl)pyrrolidin-P,P']/(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluorborat (**6b-2**): Die Darstellung erfolgt analog zu **6b-1**. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1686$ (C=O), 1436 (P–Ph), 1396 (P–Alkyl), 998–1096 (BF₄) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.45$ (s, 9H, Boc), 6.91–7.68 (verschiedene m, 18H, Ph, CH₂Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): ABX-System $\delta_P = 22.1$, $\delta_P = 21.6$, $J_{\text{RhP}} = J_{\text{RhP}'} = 149.4$, $J_{\text{PP}'} = 25.9$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). – MS (70 eV): m/z (%) = 778 (100) [M⁺], 670 (30) [M – Cod]. – $[\alpha]_D^{25} = +92.4$ ($c = 0.484$, CH₂Cl₂).

C₄₃H₅₁BF₄NO₂P₂Rh (865.5) Ber. C 59.67 H 5.94 N 1.62
Gef. C 58.07 H 6.04 N 1.27

Methoxybenzyl-phenyl-phosphane

{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**5b-2**): In 70 ml THF werden 8.41 g (21.7 mmol) **1b-(1,2,3)** gelöst und 4.24 g (108 mmol) Kalium zugegeben. Es wird ca. 3 h bei +10 °C gerührt. Sobald keine H₂-Entwicklung mehr auf der Kaliumoberfläche zu sehen ist, ist die Phosphidbildung vollständig abgelaufen. Um von überschüssigem Kalium zu befreien wird die orange Reaktionslösung in ein Schlenkrohr abgetrennt, das auf –20 °C gekühlt ist und 1.85 g (43.4 mmol) festes, gut getrocknetes LiCl enthält. Anschließend wird unter starkem Rühren bei –55 °C eine Lösung von 6.80 g (43.4 mmol) 2-Methoxybenzylchlorid in wenig THF auf einmal zugespritzt. Die Farbe der Lösung wechselt hierbei plötzlich von Orange nach Grün. Nach Zuspritzen von 5 ml Methanol läßt man auf 20 °C kommen und bringt i. Vak. zur Trockene. Nun werden 50 ml CH₂Cl₂, 50 ml H₂O und spatelweise ca. 0.8 g Citronensäure zugegeben, bis sich ein pH-Wert von 5 einstellt. Man erhält zwei klare Phasen. Die Wasserphase wird abgetrennt und die organische Phase noch zweimal mit 15 ml H₂O gewaschen. Die vereinten CH₂Cl₂-Phasen werden über Kieselgur filtriert. Aus der gelblichen Lösung wird das CH₂Cl₂ i. Vak. entfernt und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 12.5 g eines schmutzigweißen Festkörpers, der laut ³¹P{¹H}-NMR 78% **3b-2** und 16% **3b-3** enthält. Die Charakterisierung erfolgt nach Chromatographie und Trennung als PdI₂-Komplex. 6.24 g (9.94 mmol) dieses Isomerengemisches werden in 35 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 3.44 g (9.54 mmol) festem PdI₂ versetzt. Der Reaktionskolben wird

mit Alupapier lichtdicht verpackt und die Mischung ca. 12 h gerührt. Die Lösung des gebildeten Diastereomerengemisches **5b-(2,3)** wird über Kieselgur filtriert und durch Chromatographie über Kieselgur 60 (230–400 mesh, 10 g pro g Komplex) gereinigt. Als Elutionsmittel dient CH₂Cl₂ mit 1 Vol.-% Essigester. Nach Einengen im Rotationsverdampfer bis zur Trockene erhält man 8.00 g (84%) eines spektroskopisch sauberen Gemisches aus **5b-2** und **5b-3** im Verhältnis 5:1. Diese 8.00 g werden in ca. 70 ml CH₂Cl₂ gelöst, und die Lösung wird schnell im Rotationsverdampfer eingengt, so daß ein CH₂Cl₂-feuchtes Pulver entsteht (der CH₂Cl₂-Gehalt sollte etwa 50 Gewichts-% betragen). Nun gibt man 80 ml Toluol zu (pro Gramm des CH₂Cl₂-freien Gemisches aus **5b-(2,3)** 10 ml Toluol) und behandelt kurz mit Ultraschall, wobei kurzzeitig fast die gesamte Substanz in Lösung geht. Nach ca. 10 min gibt man 27 ml *tert*-Butylmethyl ether zu und frittet den gebildeten Niederschlag ab. Er wird zweimal mit 15 ml *tert*-Butylmethyl ether nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 5.9 g [74%, 55% bezogen auf **1b-(1,2,3)**] reines **5b-2**. (Das im löslichen Anteil angereicherte **5b-3** kann in dessen Synthese eingeschleust werden.) – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P–Ph), 1395 (P–Alkyl), 1245 (C–O Arylalkylether) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br, s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): AB-System $\delta = 34.5$, 33.8, $J_{\text{PP}'} = 32.9$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). – MS (70 eV): m/z (%) = 987 (5) [M⁺], 860 (100) [M – I], 804 (45) [M – I – Isobuten], 677 (20) [M – I – I – Isobuten], 556 (85). – $[\alpha]_D^{25} = -16.4$ ($c = 0.977$, CH₂Cl₂).

C₃₇H₄₃I₂NO₄P₂Pd (987.9) Ber. C 44.98 H 4.39 N 1.42
Gef. C 44.69 H 4.28 N 1.12

{(PR,3R,4R,P'R)-3,4-Bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]-1-(trimethylacetyl)pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**5c-2**): Die Synthese erfolgt analog der von **5b-2**. Als Elutionsmittel bei der Chromatographie dient CH₂Cl₂ mit 33 Vol.-% Essigester. Bei der Diastereomerentrennung verwendet man 15 ml Toluol pro g **5c-(2,3)**. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1623$ (C=O), 1435 (P–Ph), 1395 (P–Alkyl), 1245 (C–O Arylalkylether) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.02$ (s, 9H, Tma), 3.62–3.70 (br, s, 6H, OCH₃), 6.84–8.32 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): AB-System $\delta = 36.5$, 34.62, $J_{\text{PP}'} = 35.2$ Hz (Aufspaltung durch Tma-Rotamere). – MS (70 eV): m/z (%) = 971 (5) [M⁺], 844 (100) [M – I], 717 (15) [M – I – I], 596 (40). – $[\alpha]_D^{25} = +11.0$ ($c = 0.872$, CH₂Cl₂).

C₃₇H₄₃I₂NO₃P₂Pd (971.9) Ber. C 45.73 H 4.46 N 1.44
Gef. C 45.96 H 4.59 N 0.97

{(PR,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (**5b-3**): Die Darstellung erfolgt analog der von **5b-2**, wobei die folgenden Änderungen vorgenommen werden. Die Zugabe des LiCl vor der Alkylierung unterbleibt. Die Abtrennung von **5b-3** aus dem Gemisch **5b-(2,3)** (enthält jetzt 84% **5b-3**) gelingt durch langsames Auskristallisieren aus CH₂Cl₂ unter Verdunsten des Lösemittels. 1 g des Rückstandes wird bei 70 °C i. Vak. getrocknet und in 20 ml Toluol knapp 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man läßt unter Rühren auf 70 °C abkühlen und filtriert ab. Der unlösliche Rückstand (0.54 g) besteht aus reinem **5b-3**. (Im löslichen Anteil ist **5b-2** angereichert und kann zu dessen Synthese verwendet werden.) – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P–Ph), 1395 (P–Alkyl), 1245 (C–O Arylalkylether) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br, s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). – ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): 2 Spinsysteme $\delta = 40.7$, 34.5, $J_{\text{PP}'} = 21.5$ Hz; 39.8, 35.4, $J_{\text{PP}'} = 22.9$ Hz (verschiedene Boc-Rotamere). – MS (70 eV): m/z (%) = 987 (5) [M⁺], 860

(35) [M - I], 804 (10) [M - I - Isobuten], 677 (8) [M - I - Isobuten - I], 556 (25), 460 (100). - $[\alpha]_D^{25} = +109$ ($c = 1.014$, CH_2Cl_2).

$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (987.9) Ber. C 44.98 H 4.39 N 1.42
Gef. C 44.80 H 4.40 N 1.45

{(PR,3R,4R,P'S)-3,4-Bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]-1-(trimethylacetyl)pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (5c-3): Die Darstellung erfolgt analog der von 5b-3, wobei zur abschließenden Reinigung 40 ml Toluol pro g 5c-(2,3) verwendet werden. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1623$ (C=O), 1435 (P-Ph), 1395 (P-Alkyl), 1245 (C-O Arylalkylether) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.98$ (s, 9H, Tma), 3.62–3.70 (br. s, 6H, OCH₃), 6.84–8.32 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): 2 Spinsysteme $\delta = 43.74$, 35.04, J_{PP} = 25.9 Hz; 41.67, 37.01, J_{PP} = 25.9 Hz (verschiedene Tma-Rotamere). - MS (70 eV): m/z (%) = 971 (10) [M⁺], 844 (100) [M - I], 717 (10) [M - I - I], 596 (25). - $[\alpha]_D^{25} = +115.0$ ($c = 0.872$, CH_2Cl_2).

$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{NO}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (971.9) Ber. C 45.73 H 4.46 N 1.44
Gef. C 45.56 H 4.37 N 1.07

[PR,3R,4R,P'(R,S)]-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)oxophenylphosphoranyl]pyrrolidin: 6.05 g (9.63 mmol) des Isomerengemisches 3b-2 und 3b-3 im Verhältnis 78:16 aus der Synthese von 5b-2 (siehe oben) werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Vorsichtig wird ein kleiner Überschuss einer 10proz. H_2O_2 -Lösung zugetropft. Anschließend wird noch kurze Zeit bei 20°C gerührt und dann die H_2O -Phase abgetrennt. Die organische Lösung wird noch zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird vollständig i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. bei 40°C getrocknet. Weißer Feststoff, Ausb. 5.78 g (91%), Schmp. nicht bestimmt (Diastereomerengemisch). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P-Ph), 1395 (P-Alkyl), 1250 (C-O Arylalkylether), 1255 (P=O) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br. s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): 1. (PR,3R,4R,P'R)-Isomer (80% Anteil): AB-System, $\delta = 40.8$, 40.1, J_{PP} = 40.3 Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere); 2. (PR,3R,4R,P'S)-Isomer (20% Anteil): 2 Spinsysteme, $\delta = 43.3$, 37.5, J_{PP} = 35.6 Hz; 42.9, 37.2, J_{PP} = 24.9 Hz (verschiedene Boc-Rotamere).

$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{NO}_6\text{P}_2$ (659.7) Ber. C 65.57 H 6.69 N 2.07
Gef. C 65.30 H 6.70 N 1.40

{(PS,3R,4R,P'S)-1-(tert-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (5b-1): 5.58 g (8.76 mmol) der Oxidationsprodukte (siehe vorheriger Abschnitt) werden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst. Mit Hilfe einer Spritze werden 4.88 ml (26.3 mmol) Hexachlordisilan zugegeben. Es wird 2 d unter Rückfluß erhitzt, dann werden 13.2 g (315 mmol) NaF, 2 ml Wasser und 25 ml 2 N HCl zugegeben, anschließend wird 3 h gerührt. Die Suspension wird abgefrittet, wobei ein klares Zweiphasengemisch entsteht. Dann gibt man 1.03 g (4.70 mmol) Pyrokohlensäure-tert-butylester zu und rührt 12 h. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phasen werden vereinigt und i. Vak. zur Trockene gebracht. Um überschüssigen Pyrokohlensäure-tert-butylester zu zerstören, wird mit einem Gemisch aus 10 ml H_2O , 30 ml EtOH und 4 g KOH 12 h gerührt. Dann wird mit Citronensäure neutralisiert, und die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Nun wird mit 30 ml CH_2Cl_2 und 30 ml H_2O aufgenommen und 1 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen und über ein Gemisch aus MgSO_4 und Kieselgur gefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben

5.22 g eines weißen Schaums. Das Gemisch wurde zu 70% reduziert. {Der nichtreduzierte Anteil ist nicht verloren, er wird bei der chromatographischen Reinigung nach den PdI_2 -Komplexen mit MeOH von der Säule eluiert und kann nach Behandeln mit KCN, H_2O und EtOH [Abtrennen von überschüssigen PdI_2 als $\text{Pd}(\text{CN})_2^-$] einer erneuten Reduktion unterworfen werden}. Die reduzierten 70% (3b-1 und 3b-3 im Verhältnis 5:1) werden analog der Vorschrift für 3b-2 mit PdI_2 komplexiert, gereinigt und getrennt. Man erhält 4.3 g (50%) 5b-1 als roten Feststoff (Schmp. nicht bestimmt). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P-Ph), 1395 (P-Alkyl), 1245 (C-O Arylalkylether) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br. s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): AB-System, $\delta = 39.3$, 37.9, J_{PP} = 29.6 Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). - MS (70 eV): m/z (%) = 987 (5) [M⁺], 860 (100) [M - I], 804 (20) [M - I - Isobuten], 677 (10) [M - I - Isobuten - I], 556 (30). - $[\alpha]_D^{25} = +156$ ($c = 1.048$, CH_2Cl_2).

$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (987.9) Ber. C 44.98 H 4.39 N 1.42
Gef. C 45.44 H 4.66 N 1.50

[PR,3R,4R,P'(R,S)]-3,4-Bis[(2-methoxybenzyl)oxophenylphosphoranyl]-1-(trimethylacetyl)pyrrolidin: Die Oxidation erfolgt analog der Vorschrift für die 1-tert-Butoxycarbonyl-Verbindung. Man erhält einen weißen Feststoff mit 90% Ausb., Schmp. nicht bestimmt (Diastereomerengemisch). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1623$ (C=O), 1435 (P-Ph), 1395 (P-Alkyl), 1250 (C-O Arylalkylether), 1255 (P=O) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.02$ (s, 9H, Tma), 3.60–3.65 (br. s, 6H, OCH₃), 6.90–7.65 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): 1. (PR,3R,4R,P'R)-Isomer (80% Anteil): AB-System, $\delta = 41.41$, 38.90, J_{PP} = 40.3 Hz (Aufspaltung durch Tma-Rotamere); 2. (PR,3R,4R,P'S)-Isomer (20% Anteil): $\delta = 36.38$ –25.84 (br. m). - MS (70 eV): m/z (%) = 640 (100) [M⁺].

{(PS,3R,4R,P'S)-3,4-Bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]-1-(trimethylacetyl)pyrrolidin-P,P'}diiodopalladium (5c-1): Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift für 5b-1. Der Zusatz von Pyrokohlensäure-tert-butylester unterbleibt, ebenso die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1623$ (C=O), 1435 (P-Ph), 1395 (P-Alkyl), 1245 (C-O Arylalkylether) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.02$ (s, 9H, Tma), 3.62–3.70 (br. s, 6H, OCH₃), 6.84–8.32 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 40.7$ (keine Aufspaltung durch Tma-Rotamere). - MS (70 eV): m/z (%) = 970 (5) [M⁺], 843 (100) [M - I], 716 (25) [M - I - I], 596 (70). - $[\alpha]_D^{25} = +138$ ($c = 0.790$, CH_2Cl_2).

$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{NO}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (971.9) Ber. C 45.73 H 4.46 N 1.44
Gef. C 45.86 H 4.63 N 1.35

Umsetzung von 5c-1 mit AgSbF_6 : 0.345 g (0.355 mmol) 5c-1 werden in 10 ml Aceton gelöst und 0.246 g (0.710 mmol) AgSbF_6 zugegeben. Dann wird 1 d unter Lichtausschluß (Alufolie) gerührt. Um das ausgefallene AgI zu entfernen, wird über Kieselgur abgefrittet und mit 10 ml Aceton nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 0.400 g (94%) eines hellgrünen Pulvers. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600$ (C=O), 1435 (P-Ph), 1392 (P-CH₂-Ar), 1250 (C-O Arylalkylether), 663 (SbF_6) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.19$ (s, 9H, Boc), 3.85 (br. s, 6H, OCH₃), 7.14–7.91 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 67.47$ (br. s). - MS (70 eV): m/z (%) = 953 (40) [M - I], 718 (70) [M - I - SbF_6].

$\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{INO}_4\text{P}_2\text{PdSb}$ (1138.8) (berechnet für Abspaltung von einem I, 1 Aceton als Solvat)

Ber. C 42.12 H 4.34 N 1.23 Gef. C 42.30 H 4.57 N 1.30

Umsetzung von **5c-2** mit AgSbF_6 : Die Reaktion verläuft analog der von **5c-1**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600$ (C=O), 1435 (P—Ph), 1392 (P—CH₂—Ar), 1250 (C—O, Arylalkylether), 663 (SbF_6) cm^{-1} . — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 1.19$ (s, 9H, Boc), 3.85 (br. s, 6H, OCH₃), 7.14–7.91 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 58.44$ (br. s). — MS (70 eV): m/z (%) = 953 (50) [M — SbF₆], 718 (70) [M — SbF₆ — SbF₆]. C₄₀H₄₉F₁₂NO₄P₂PdSb₂ (1247.7) (berechnet für Abspaltung von zwei I, 1 Aceton als Solvat).

Ber. C 38.51 H 3.96 N 1.12 Gef. C 39.26 H 4.11 N 1.29

(*PR,3R,4R,P'R*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**3b-1**): Die Darstellung erfolgt analog der von **2b-1**, die Abspaltung des Liganden dauert lange, die Reaktionszeit darf nicht verkürzt werden. Weißer Feststoff, Ausb. quant., Schmp. nicht bestimmt. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P—Ph), 1400 (P—Alkyl), 1250 (C—O, Arylalkylether) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br. s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = -21.9$ (Aufspaltung durch Boc-Rotamere nicht aufgelöst). — $[\alpha]_D^{25} = +12$ ($c = 1.033$, CH₂Cl₂).

C₃₇H₄₃NO₄P₂ (627.7) Ber. C 70.80 H 6.90 N 2.23
Gef. C 70.31 H 6.80 N 1.90

(*PS,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**3b-2**): Die Darstellung erfolgt analog der von **2b-1**. Weißer Feststoff, Ausb. quant., Schmp. nicht bestimmt. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P—Ph), 1400 (P—Alkyl), 1250 (C—O Arylalkylether) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br. s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): AB-System, $\delta = -26.12, -26.94, J_{PP} = 44.1$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). — $[\alpha]_D^{25} = +19$ ($c = 0.720$, CH₂Cl₂).

C₃₇H₄₃NO₄P₂ (627.7) Ber. C 70.80 H 6.90 N 2.23
Gef. C 69.15 H 6.97 N 1.93

(*PR,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin (**3b-3**): Die Darstellung erfolgt analog der von **2b-1**. Weißer Feststoff, Ausb. quant., Schmp. nicht bestimmt. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P—Ph), 1400 (P—Alkyl), 1250 (C—O Arylalkylether) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 9H, Boc), 3.70–3.80 (br. s, 6H, OCH₃), 6.80–8.16 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = -11.3, -11.4, -11.5, -11.6, -11.7, -11.8$ (2 AB-Systeme durch Boc-Rotamere, nicht aufgelöst). — $[\alpha]_D^{25} = +88$ ($c = 1.136$, CH₂Cl₂).

C₃₇H₄₃NO₄P₂ (627.7) Ber. C 70.80 H 6.90 N 2.23
Gef. C 70.32 H 6.98 N 2.58

{(*PS,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*}(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**7b-1**): Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift für **6b-1**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1692$ (C=O), 1436 (P—Ph), 1394 (P—Alkyl), 1249 (C—O Arylalkylether), 1030–1130 (BF₄) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.37$ (s, 9H, Boc), 3.55 (s, 6H, OCH₃), 6.80–7.60 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): ABX-System, $\delta_P = 25.53, \delta_{P'} = 24.54, J_{PRh} = J_{P'Rh} = 154.9, J_{PP} = 28.1$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). — MS (70 eV): m/z (%) = 838 (100) [M⁺], 730 (30) [M — Cod]. — $[\alpha]_D^{25} = +9.9$ ($c = 0.534$, CH₂Cl₂).

C₄₅H₅₅BF₄NO₄P₂Rh (925.6) Ber. C 58.39 H 5.99 N 1.55
Gef. C 57.23 H 6.27 N 1.36

{(*PR,3R,4R,P'R*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*}(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**7b-2**): Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift für **6b-1**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690$ (C=O), 1435 (P—Ph), 1394 (P—Alkyl), 1245 (C—O Arylalkylether), 1030–1130 (BF₄) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.37$ (s, 9H, Boc), 3.57 (s, 6H, OCH₃), 6.80–7.60 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): ABX-System, $\delta_P = 18.89, \delta_{P'} = 17.72, J_{PRh} = 151.3, J_{P'Rh} = 150.6, J_{PP} = 24.4$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). — MS (70 eV): m/z (%) = 838 (100) [M⁺], 730 (30) [M — Cod]. — $[\alpha]_D^{25} = +30.0$ ($c = 0.490$, CH₂Cl₂).

C₄₅H₅₅BF₄NO₄P₂Rh (925.6) Ber. C 58.39 H 5.99 N 1.55
Gef. C 58.21 H 6.35 N 1.30

{(*PR,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*}(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**7b-3**): Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift für **6b-1**. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1688$ (C=O), 1436 (P—Ph), 1393 (P—Alkyl), 1248 (C—O Arylalkylether), 1030–1130 (BF₄) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.37$ (s, 9H, Boc), 3.65–3.78 (2 s, 6H, OCH₃), 6.80–7.60 (verschiedene m, 18H, Ph, C₆H₄OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): 2 ABX-Systeme, $\delta_P = 22.3, \delta_{P'} = 20.2, J_{PRh} = 147.3, J_{P'Rh} = 153.6, J_{PP} = 26.7$ Hz; $\delta_P = 21.7, \delta_{P'} = 20.8, J_{PRh} = 147.5, J_{P'Rh} = 154.1, J_{PP} = 27.2$ Hz (Boc-Rotamere). — MS (70 eV): m/z (%) = 838 (100) [M⁺], 730 (30) [M — Cod]. — $[\alpha]_D^{25} = +13.6$ ($c = 0.522$, CH₂Cl₂).

C₄₅H₅₅BF₄NO₄P₂Rh (925.6) Ber. C 58.39 H 5.99 N 1.55
Gef. C 57.04 H 6.29 N 1.27

Abhydrieren von Cod aus den Rh-Komplexen **7b-1** und **7b-2**: 60 mg (0.065 mmol) **7b-1** (oder **7b-2**) werden in einem ³¹P-NMR-Röhrchen abgewogen und in 2.3 ml CD₃OD gelöst. Das NMR-Röhrchen wird mit einem Rührmagnet bestückt und in einem Schlenkrohr sehr vorsichtig evakuiert. Anschließend wird mit reinem Wasserstoff gefüllt und unter Lichtausschluß 12 h gerührt (Läßt man länger als 2 d in Lösung stehen, tritt Zersetzung ein).

{(*PS,3R,4R,P'S*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*}rhodium-tetrafluoroborat, gelöst in Methanol: ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): ABX-System, $\delta_P = 60.53, \delta_{P'} = 59.43, J_{RHP} = J_{RHP} = 216.4, J_{PP} = 52.8$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). Nach Zugabe von α -(Acetylamino)zimtsäure entsteht im ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD)-Spektrum ein kompliziertes Linienmuster, das zwei Signalsätze im Verhältnis 1:3.5 enthält, $\delta = +66$ bis $+36$.

{(*PR,3R,4R,P'R*)-1-(*tert*-Butoxycarbonyl)-3,4-bis[(2-methoxybenzyl)phenylphosphanyl]pyrrolidin-*P,P'*}rhodium-tetrafluoroborat, gelöst in Methanol: ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): ABX-System, $\delta_P = 56.28, \delta_{P'} = 54.29, J_{RHP} = J_{RHP} = 214.9, J_{PP} = 52.4$ Hz (Aufspaltung durch Boc-Rotamere). Nach Zugabe von 2-(Acetylamino)zimtsäure entsteht im ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD)-Spektrum ein kompliziertes Linienmuster, das zwei Signalsätze im Verhältnis 1:5 enthält, $\delta = +61$ bis $+27$.

Katalyseversuche: Das Substrat wird abgewogen, das Gewicht des jeweiligen Katalysators wird auf der Analysenwaage bestimmt. Beide Substanzen werden an Luft in ein Schlenkrohr gegeben. Rückstände aus den Wiegegefäßen werden portionsweise mit Methanol in das Schlenkrohr gewaschen und in insgesamt 35 oder 45 ml MeOH gelöst. Die Luft wird durch Argon ersetzt. Anschließend wird diese Lösung mit einer Spritze in den Autoklaven eingefüllt und dieser durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Argon von Sauerstoffresten befreit und gut verschlossen. Auf Sauerstoffausschluß ist sorgfältig zu achten, um eine Verfälschung der kinetischen Meßwerte ausschließen zu können. Anschließend wird

der Autoklav mittels einer Edelstahlkapillare an die Autoklavstation angeschlossen. Nach Evakuieren der Kapillare wird der gewünschte Wasserstoffdruck angelegt und während der gesamten Reaktionszeit konstant gehalten. Der Autoklav wird auf 25.0°C thermostatisiert. Die Hydrierung wird durch Einschalten des Magnetrührers gestartet (eine zu langsame Rührgeschwindigkeit und Temperaturschwankungen haben drastische Konsequenzen auf die Reaktionskinetik). Die Hydrierung wird anhand des Wasserstoffverbrauchs in Relation zur Zeit verfolgt. Die Messung erfolgt durch einen PC, der alle relevanten Daten im Sekundenabstand mißt. Durch Mittelwertbildung wird die Zahl der Meßpunkte auf etwa 500 pro Hydrieransatz reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann also zu jedem Zeitpunkt der Reaktion angegeben werden.

Zur Aufarbeitung wird beim *N*-Acetylphenylalanin-methylester das Methanol i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und über eine 30-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Der kationische Rhodiumkomplex läuft unter diesen Bedingungen sehr langsam und kann so leicht abgetrennt werden. Von der farblosen Produktlösung wird der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Zur Aufarbeitung wird bei *N*-Acetylphenylalanin der Methanollösung 1 ml 0.1 N HCl zugesetzt. Dann werden die flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 10 ml 1 N NaOH aufgenommen und die

Lösung dreimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ und dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Beim Ansäuern der Lösung mit konz. HCl fällt das Hydrierprodukt als milchige Suspension aus. Diese wird dreimal mit je 15 ml Essigester ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockene vollständig im Rotationsverdampfer entfernt. Die Vollständigkeit der Reaktion ist aus dem gemessenen Wasserstoffverbrauch erkennbar und wird zusätzlich durch ¹H-NMR-Spektroskopie der isolierten Produkte bestätigt. Die optische Ausbeute wird durch Gaschromatographie des Methylesters (Chirasilval-Kapillartrennsäule, bei Einsatz von *N*-Acetylphenylalanin Veresterung mit Diazomethan) bestimmt. Wenn während der Aufarbeitung die Hydrierprodukte in fester Form anfallen, müssen diese vollständig verrieben werden, damit die kleinen für die GC nötigen Proben korrekte ee-Werte ergeben.

Röntgenstrukturbestimmung^[6] von $\{(PR,3R,4R,P'R)-1-(tert\text{-Butoxycarbonyl})-3,4\text{-bis}[(2\text{-methoxybenzyl})\text{phenylphosphanyl}]pyrrolidin-P,P'\}$ diodopalladium (**5a-2**): Der Komplex wurde aus Toluol kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.5 × 0.12 × 0.05 mm auf einen Glasfaden geklebt. — Kristalldaten: C₃₇H₄₃I₂NO₄P₂Pd, *M* = 987.9 g/mol, Raumgruppe P2₁2₁2₁, *a* = 959.4(4), *b* = 1573.4(9), *c* = 2991(4) pm; *V* = 4.516(6) nm³; *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.45 g · cm⁻³, μ(Mo-Kα) = 18.60 cm⁻¹. — Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 31°C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–47°, Scangeschwindigkeit 8–30°/min (Minimum bei *I* < 800, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), Scanbreite 2.6°, 10327 Reflexe gemessen, zu unabhängigen 6461 gemittelt, davon 1709 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 360 Messungen im ψ-Scan. — Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Recycling, 157 Parameter verfeinert (*F*_o/Parameter = 10.9), Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, *R* = 0.0676, *R*_w = 0.0626 {*w* = 1/[σ²(*F*) + 0.0007 · *F*²]}, maximale Restelektronendichte 1.12 · 10⁶ e · pm⁻³. — Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 4. Atomkoordinaten (× 10⁴) und isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von **5b-2**. * Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{*i*}-Tensors

	x	y	z	U
Pd(1)	2493(3)	5559(2)	7162(1)	55(1)*
I(1)	984(3)	6308(2)	7786(1)	87(1)*
I(2)	4118(3)	4775(2)	7740(1)	85(1)*
P(1)	3597(10)	4831(7)	6605(4)	62(3)
P(2)	1324(9)	6310(6)	6638(3)	46(3)
C(1)	1804(33)	6227(21)	5629(12)	58(13)
C(2)	2270(29)	6047(17)	6140(9)	37(9)
C(3)	2534(36)	5135(14)	6097(11)	58(10)
C(4)	3022(36)	4866(23)	5658(13)	77(15)
N(1)	2257(31)	5557(21)	5391(10)	71(9)
C(5)	2255(49)	5663(31)	4907(16)	124(17)
O(1)	1469(30)	6133(19)	4731(11)	121(12)
O(2)	2643(33)	4824(17)	4769(10)	120(10)
C(6)	2678(62)	4575(37)	4221(19)	170(22)
C(7)	3566(49)	5287(29)	4065(17)	188(26)
C(8)	1245(69)	4640(38)	4133(22)	288(40)
C(9)	3632(67)	3752(43)	4250(24)	344(49)
C(10)	198(20)	7925(17)	6828(7)	67(13)
C(11)	301	8801	6890	99(16)
C(12)	1551	9219	6798	145(22)
C(13)	2698	8760	6644	113(17)
C(14)	2596	7883	6582	77(12)
C(15)	1346	7466	6675	61(12)
C(16)	4768(23)	3232(18)	6735(8)	103(16)
C(17)	4714	2351	6782	95(16)
C(18)	3445	1926	6741	88(15)
C(19)	2228	2382	6655	148(21)
C(20)	2281	3264	6608	128(18)
C(21)	3551	3689	6648	76(13)
C(22)	5370(27)	5123(18)	6502(11)	52(11)
C(23)	6331(23)	7397(16)	6114(7)	111(17)
C(24)	6517	7798	6526	128(18)
C(25)	6334	7342	6922	96(15)
C(26)	5965	6485	6906	55(10)
C(27)	5779	6084	6494	45(9)
C(28)	5962	6540	6098	54(10)
O(3)	5749(27)	6076(16)	5750(8)	98(9)
C(29)	5898(46)	6501(23)	5330(14)	140(19)
C(30)	-522(31)	6034(20)	6574(12)	70(12)
C(31)	-981(19)	4663(15)	6925(7)	66(11)
C(32)	-1287	3797	6912	60(11)
C(33)	-1492	3392	6503	81(14)
C(34)	-1391	3853	6106	68(12)
C(35)	-1084	4720	6119	96(15)
C(36)	-879	5125	6528	69(11)
O(4)	-1033(26)	5194(16)	5747(9)	86(8)
C(37)	-1276(43)	4846(26)	5300(15)	141(20)

* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.
[1] VII. Mitteilung: U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223.

[2] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.

[3] [3a] R. Noyori, M. Kitamura in *Modern Synthetic Methods* (Ed.: R. Scheffold), Springer Verlag, Berlin, **1989**, Bd. 5, S. 115. — [3b] I. Ojima, N. Closs, C. Bastos, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901. — [3c] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345. — [3d] T. Frejd, T. Klingstedt, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 670. — [3e] T. Hayashi, A. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 295. — [3f] T. Chiba, A. Miyashita, H. Nohira, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4745. — [3g] B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramer, *Tetrahedron-Asymmetry*, **1991**, *2*, 51.

[4] S. Sakuraba, T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrahedron-Asymmetry* **1991**, *2*, 597.

[5] [5a] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. J. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946. — [5b] B. Mcculloch, J. Halpern, M. R. Thompson, C. R. Landis, *Organometallics* **1990**, *9*, 1392. — [5c] U. Schmidt, B. Riedl, H. Griesser, C. Fitz, *Synthesis* **1991**, 655.

[6] U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123.

[7] U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 1534.

[8] L. Horner, G. Simons, *Z. Naturforsch., Teil B.* **1984**, *39*, 497.

[9] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7012.

[10] [10a] J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8056. — [10b] D. A. Slack, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, C71.

[11] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem.* **1987**, *109*, 1748.

[12] J. Tohmsen, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *15*, 456.

- [13] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089.
 [14] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed.: G. Bauer), F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981** 3. Aufl., Bd. 3, S. 1897.
 [15] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2296.

[16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55974, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[463/91]

CAS-Registry-Nummern

1a-1 · HCl: 113452-08-7 / **1a-2** · HCl: 113452-09-8 / **1a-3** · HCl: 113452-10-1 / **1b-1**: 113452-17-8 / **1b-2**: 113452-26-9 / **1b-3**: 113452-27-0 / **1c-1**: 139606-54-4 / **1c-2**: 139609-55-5 / **1c-3**: 139609-56-6 / **2a-1**: 139609-57-7 / **2a-2**: 139609-58-8 / **2a-3**: 139609-59-9 / **2b-1**: 139609-60-2 / **2b-2**: 139609-61-3 / **2b-3**: 113474-67-2 / **3b-1**: 139609-62-4 / **3b-2**: 139609-63-5 / **3b-2** (Oxid): 139609-65-7 / **3b-3**: 139609-64-6 / **3b-3** (Oxid): 139609-66-8 / **3c-2** (Oxid): 139609-67-9 / **3c-3** (Oxid): 139609-68-0 / **4b-1**: 139684-84-7 / **4b-2**: 139684-85-8 / **4b-3**: 113452-33-8 / **5b-1**: 139684-92-7 / **5b-2**: 139609-69-1 / **5b-3**: 139684-90-5 / **5c-1**: 139684-93-8 / **5c-1** (SbF₆ statt I): 139630-89-0 /

5c-2: 139609-70-4 / **5c-2** (2 SbF₆ statt 2 I): 139609-78-2 / **5c-3**: 139684-91-6 / **6b-1**: 139684-87-0 / **6b-2**: 139684-89-2 / **7b-1**: 139609-72-6 / **7b-2**: 139609-74-8 / **7b-3**: 139609-76-0 / PhPH₂: 638-21-1 / 2-CH₃OC₆H₄CH₂Cl: 7035-02-1 / ((CH₃)₃CO)₂CO: 34619-03-9 / (CH₃)₃CCOCl: 3282-30-2 / PdI₂: 7790-38-7 / [Rh(Cod)₂]BF₄: 35138-22-8 / (3*S*,4*S*)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat: 104351-42-0 / α-(Acetylamino)zimtsäure (AAZ): 55065-02-6 / α-(Acetylamino)zimtsäure-methylester (AAZM): 60676-51-9 / L-N-Acetylphenylalanin: 2018-61-3 / D-N-Acetylphenylalanin-methylester: 21156-62-7