

Ein Beitrag zur Synthese neuer chiraler Phosphanliganden

Synthesis of a New Chiral Phosphine Ligand

Dieter Fenske* und Kurt Merzweiler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **44b**, 879–883 (1989); eingegangen am 6. März 1989

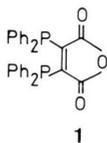
X-Ray, Chiral Phosphine, Nickel-Phosphine Complex

The new chiral diphosphine **2** was synthesized from mucochloric acid. The structure of the NiI₂-complex **7** was determined by single crystal X-ray analysis. **7** crystallizes in the orthorhombic space group P2₁2₁2₁. The lattice constants (at 180 K) are: *a* = 914.1(2); *b* = 1422.0(3); *c* = 4112.5(10) pm.

Einleitung

Chirale zweizählige Phosphane spielen eine wichtige Rolle bei asymmetrisch katalysierten Reaktionen, wie z. B. Hydrierungen oder Hydrosilylierungen. Besonders hohe optische Ausbeuten wurden beim Einsatz von zweizähligen Phosphanen beobachtet, welche mit dem Zentralatom starre Fünfringsysteme bilden [1, 2].

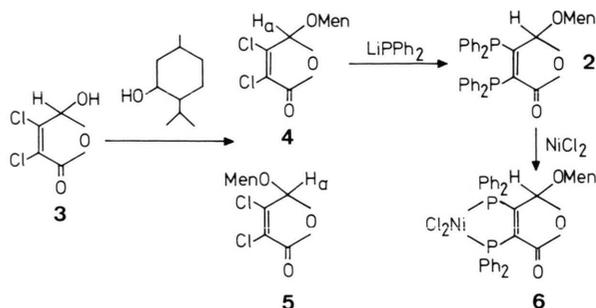
In diesem Zusammenhang interessieren wir uns für Phosphane, welche sich vom 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (**1**) ableiten. Diese bilden mit verschiedenen Übergangsmetallen Komplexe, die durch einen planaren, konformativ starren fünfgliedrigen Chelatring charakterisiert sind [3].



Über die Synthese eines chiralen Derivates von **1**, des 2,3-Bis(dimethylphosphino)maleinsäureanhydrids, wurde vor kurzem von einer anderen Arbeitsgruppe berichtet [4]. Im folgenden soll nun die Darstellung und Charakterisierung von (5*S*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-5-menthoxy-2(5*H*)-furanon (**2**) beschrieben werden.

Ergebnisse

Durch Veresterung von Mucochlorsäure (**3**) mit (–)-Menthol (Men) erhält man ein Gemisch aus



zwei diastereomeren Mucochlorsäurepseudomen-thylestern (**4**, **5**).

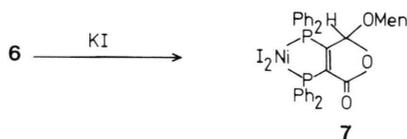
Die Diastereomere, die sich in der Konfiguration am C-Atom 5 des Fünfringes unterscheiden, können durch mehrfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan getrennt werden.

Das Diastereomerenverhältnis (**4**:**5**) läßt sich durch eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes bestimmen. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes findet man bei $\delta = 5,55$ ppm und 5,64 ppm zwei Singulets, die dem Proton H_a in den beiden Diastereomeren zugeordnet werden können. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan wird nur noch das Signal bei $\delta = 5,55$ ppm beobachtet. Durch Umsetzung des reinen Diastereomeren **4** mit LiPPh₂ in THF erhält man das Rohprodukt des gewünschten Phosphanliganden (**2**). Zur weiteren Reinigung überführt man das Phosphan zunächst in den entsprechenden NiCl₂-Komplex, der aus Aceton umkristallisiert wird.

2 bildet sich (als gelbes Öl) durch Reaktion von **6** mit 1,10-Phenanthrolin. Um die stereochemischen Verhältnisse in **2** aufzuklären, wurde an einem Einkristall des entsprechenden NiI₂-Komplexes **7** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Atomkoordi-

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.

naten und Temperaturfaktoren sind in Tab. I zusammengestellt [5]. **7** erhält man durch Umsetzung des NiCl₂-Komplexes (**6**) mit KI in Aceton.



Eine röntgenographische Untersuchung des NiI₂-Komplexes wurde angestrebt, da die im Komplex enthaltenen Iodatome ein besonders hohes anomales Streuvermögen für Röntgenstrahlung besitzen. Damit ergab sich die Möglichkeit, die absoluten Konfigurationen der chiralen Zentren des Komplexes unabhängig von der bekannten absoluten Konfigura-

Tab. I. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **7**. Die mit LC bzw. LO bezeichneten Atome entsprechen den C- bzw. O-Atomen des mitkristallisierenden Lösungsmittels.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}
Ni1	0,5792(1)	0,0959(1)	0,1174(1)	0,022(1)
I1	0,5638(1)	-0,0747(1)	0,1324(1)	0,034(1)
I2	0,7326(1)	0,0690(1)	0,0677(1)	0,035(1)
P1	0,4500(2)	0,1258(1)	0,1602(1)	0,020(1)
P2	0,5844(2)	0,2433(1)	0,1055(1)	0,020(1)
C1	0,4363(8)	0,2539(5)	0,1622(2)	0,020(2)
C2	0,4879(8)	0,3041(5)	0,1378(2)	0,018(2)
C3	0,4683(8)	0,4087(5)	0,1451(2)	0,021(2)
C4	0,3669(9)	0,3180(6)	0,1862(2)	0,027(2)
O1	0,3907(6)	0,4527(4)	0,1209(1)	0,022(2)
O2	0,3838(6)	0,4069(4)	0,1754(1)	0,029(2)
O3	0,3059(8)	0,3009(5)	0,2115(1)	0,040(2)
C5	0,4018(9)	0,5563(5)	0,1204(2)	0,024(2)
C6	0,3258(9)	0,5876(6)	0,0892(2)	0,026(2)
C7	0,3219(11)	0,6945(6)	0,0885(2)	0,035(3)
C8	0,2523(10)	0,7382(6)	0,1189(2)	0,036(3)
C9	0,3349(11)	0,7066(6)	0,1492(2)	0,035(3)
C10	0,3354(9)	0,5993(6)	0,1504(2)	0,029(2)
C11	0,3884(11)	0,5441(6)	0,0582(2)	0,037(3)
C12	0,5367(11)	0,5815(7)	0,0488(2)	0,048(3)
C13	0,2779(14)	0,5577(8)	0,0291(2)	0,055(4)
C14	0,2657(13)	0,7480(6)	0,1792(2)	0,047(3)
C15	0,5317(8)	0,0948(5)	0,1988(2)	0,021(2)
C16	0,4893(11)	0,0129(7)	0,2150(2)	0,035(3)
C17	0,5609(12)	-0,0107(7)	0,2439(2)	0,042(3)
C18	0,6714(12)	0,0420(8)	0,2554(2)	0,045(4)
C19	0,7170(10)	0,1227(7)	0,2394(2)	0,038(3)
C20	0,6450(9)	0,1482(7)	0,2113(2)	0,030(3)
C21	0,2618(9)	0,0860(6)	0,1599(2)	0,027(3)
C22	0,2058(10)	0,0484(7)	0,1311(3)	0,040(3)
C23	0,0583(13)	0,0189(8)	0,1303(4)	0,066(5)

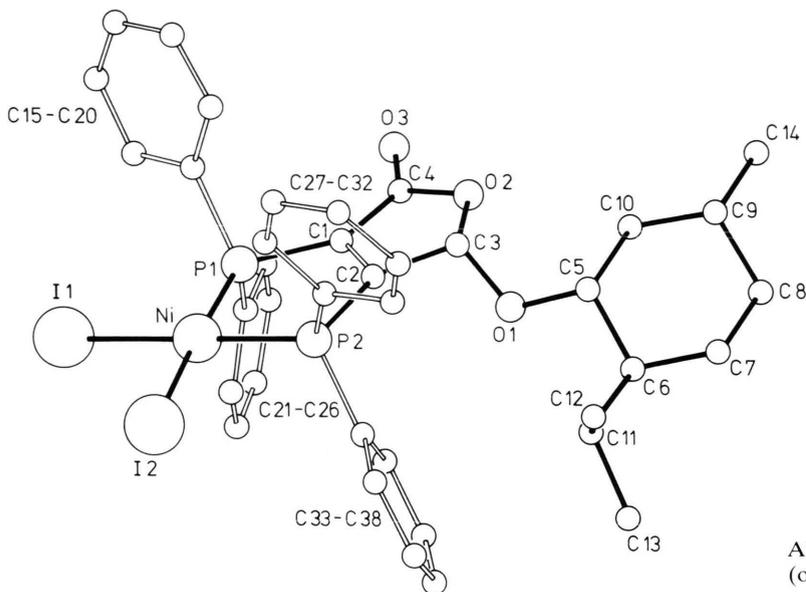
Tab. I. (Fortsetzung).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}
C24	-0,0257(12)	0,0266(8)	0,1573(4)	0,062(5)
C25	0,0304(12)	0,0630(9)	0,1861(3)	0,070(5)
C26	0,1747(9)	0,0943(7)	0,1872(2)	0,041(3)
C27	0,7607(9)	0,3010(6)	0,1060(2)	0,025(2)
C28	0,8750(10)	0,2559(7)	0,1222(2)	0,034(3)
C29	1,0084(10)	0,2999(7)	0,1250(2)	0,041(3)
C30	1,0310(10)	0,3864(8)	0,1115(3)	0,043(3)
C31	0,9195(11)	0,4321(7)	0,0950(2)	0,046(3)
C32	0,7831(10)	0,3911(7)	0,0934(2)	0,033(3)
C33	0,4827(9)	0,2742(5)	0,0696(2)	0,023(2)
C34	0,5478(10)	0,3007(6)	0,0406(2)	0,030(3)
C35	0,4593(12)	0,3224(7)	0,0136(2)	0,044(3)
C36	0,3097(12)	0,3146(7)	0,0156(2)	0,043(3)
C37	0,2438(11)	0,2887(7)	0,0449(2)	0,040(3)
C38	0,3311(10)	0,2672(7)	0,0718(2)	0,035(3)
LO1	0,9334(11)	0,6482(7)	0,0583(2)	0,081(3)
LC1	0,8389(27)	0,7374(18)	0,0975(6)	0,144(8)
LC2	0,8999(17)	0,7279(11)	0,0673(4)	0,083(4)
LC3	0,9412(32)	0,8169(20)	0,0484(7)	0,187(11)
LO2	0,7274(11)	0,3931(7)	0,1921(2)	0,075(3)
LC4	0,9531(23)	0,4732(15)	0,1916(5)	0,125(6)
LC5	0,8377(14)	0,4133(9)	0,2059(3)	0,057(3)
LC6	0,8438(25)	0,3824(16)	0,2419(6)	0,137(7)
LO3	0,2211(22)	0,0141(14)	0,0427(4)	0,187(7)
LC7	0,3756(16)	0,0537(11)	0,0032(4)	0,073(4)
LC8	0,3218(17)	-0,0095(11)	0,0273(4)	0,082(4)
LC9	0,3920(22)	-0,0995(15)	0,0330(5)	0,132(6)
LO4	0,9181(10)	0,6808(6)	0,2320(2)	0,071(2)
LC10	0,8385(15)	0,8190(10)	0,2047(3)	0,072(3)
LC11	0,8165(10)	0,7222(7)	0,2192(2)	0,045(2)
LC12	0,6662(18)	0,6810(12)	0,2172(4)	0,081(5)

tion des Menthylrestes zu bestimmen. In Abb. 1 ist das Ergebnis der Strukturuntersuchung dargestellt. Das Ni-Atom ist etwa planar von zwei I-Atomen und den beiden P-Atomen der PPh₂-Gruppe des Liganden umgeben. Dabei ragen die I-Atome um 4,3 bzw. -3,8 pm aus der Ebene heraus, die durch die Atome Ni1, P1 und P2 definiert wird. Die Ni–I-Abstände entsprechen mit 250,7(1) pm bzw. 250,8(1) pm den Werten, die auch in anderen NiI₂-Komplexen gefunden werden [6]. Die Ni–P-Abstände von 216,0(2) pm und 215,7(2) pm sind vergleichbar mit dem Ni–P-Abstand, den man im NiI₂-Komplex des 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrids beobachtet hat [7].

Im Heterozyklus des Liganden kann man anhand der Bindungslängen zwischen C–C-Doppel- und C–C-Einfachbindung unterscheiden.

Erwartungsgemäß liegt der Abstand C1–C2 mit 131,9(10) pm im Bereich einer normalen C–C-Doppelbindung. Der Abstand zwischen den beiden Koh-

Abb. 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall (ohne H-Atome).

Wichtigste Bindungsabstände (pm):

Ni1–I1	250,7(1)	Ni1–I2	250,8(1)	Ni1–P1	216,0(2)
Ni1–P2	215,2(2)	P1–C1	182,8(8)	P2–C2	181,3(7)
C1–C2	131,9(10)	C2–C3	152,8(10)	C3–O1	137,4(8)
C3–O2	146,6(8)	C4–C1	148,5(11)	C4–O2	134,9(10)
C4–O3	120,5(10)	O1–C5	147,7(9)	C5–C6	152,3(10)
C6–C7	152,1(12)	C7–C8	153,3(13)	C8–C9	152,2(13)
C9–C10	152,7(12)	C9–C14	150,9(13)	C10–C5	154,1(11)
C11–C6	152,9(11)	C11–C12	150,8(14)	C11–C13	157,9(14)

Wichtigste Bindungswinkel (°):

I1–Ni1–I2	94,8(0)	P1–Ni1–I1	87,1(1)
P2–Ni1–I1	177,8(1)	P2–Ni1–I2	87,2(1)
I2–Ni1–P1	177,4(1)	P1–Ni1–P2	90,3(1)
Ni1–P1–C1	105,7(2)	Ni1–P1–C15	116,1(3)
Ni1–P1–C21	116,9(3)	C1–P1–C15	103,4(4)
C1–P1–C21	104,3(4)	C15–P1–C21	108,7(3)
Ni1–P2–C2	106,7(2)	Ni1–P2–C27	117,4(3)
Ni1–P2–C33	114,3(3)	C2–P2–C27	102,1(3)
C2–P2–C33	103,5(3)	C27–P2–C33	110,9(3)
P1–C1–C2	118,6(5)	P1–C1–C4	132,2(5)
C2–C1–C4	132,2(5)	C2–C1–C4	109,1(2)
C1–C2–C3	109,5(6)	C1–C2–P2	118,3(6)
C3–C2–P2	131,7(5)	C2–C3–O1	111,2(5)
C2–C3–O2	102,3(5)	O1–C3–O2	110,6(6)
C1–C4–O2	108,0(6)	C1–C4–O3	130,3(8)
O2–C4–O3	121,7(7)	C3–O1–C5	115,5(5)
C3–O2–C4	110,8(6)		

lenstoffatomen C1 und C4 ist mit 148,5(11) pm deutlich kürzer als der Abstand zwischen C2 und C3 (152,8(10) pm).

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Moleküls gelang durch Verfeinerung des Rogers-Parameters [8]. Dieser konvergierte bei gleichzeitiger

anisotroper Verfeinerung der Atomlagen nach +1,09(5). Nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur besitzt C3 (S)-, C5 (R)-, C6 (S)- und C9 (R)-Konfiguration. Dementsprechend wurden die chiralen Zentren des Menthylrestes korrekt wiedergegeben.

Da während aller Reaktionen, die vom Phosphanliganden zum NiI_2 -Komplex führten, keine Racemisierungsreaktionen zu befürchten sind, kann davon ausgegangen werden, daß der Ligand **2** als optisch aktive, enantiomerenreine Verbindung vorliegt. Damit sollte die Möglichkeit bestehen, aus **2** optisch aktive Rhodiumkomplexe darzustellen, die als asymmetrische Katalysatoren wirken können.

Experimenteller Teil

1) (5*S*)-3,4-Dichlor-5-menthoxy-2(5*H*)-furanon (**4**)

30 g (0,18 mol) Mucochlorsäure, 28 g (0,18 mol) (–)-Menthol und 0,9 g (5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure werden in 200 ml Toluol suspendiert und 7 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml 6-proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Zur Wasser-Toluol-Emulsion gibt man 20 ml Ether und trennt anschließend die wäßrige Phase im Scheidetrichter ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels von der organischen Phase bleibt eine gelbliche Masse zurück. Zweimaliges Umkristallisieren aus siedendem *n*-Hexan ergibt farblose Kristalle des reinen Diastereomeren. – Ausbeute: 33%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (307,22)

Gef. C 54,30 H 6,40,

Ber. C 54,73 H 6,56.

Schmelzpunkt: 108–110 °C; IR: νCO : 1765, 1730 cm^{-1} .

2) [5(*S*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-5-menthoxy-2(5*H*)-furanondichloronickel(II)] (**6**)

Zu einer Lösung von LiPPh_2 , die aus 21,4 g (82 mmol) PPh_3 und 1,1 g Lithium (159 mmol) in 100 ml THF dargestellt wurde [9], tropft man bei –80 °C eine Lösung von 10 g (33 mmol) **4** in 50 ml THF innerhalb von 20 min zu. Nach dem Erwärmen der Lösung auf –10 °C zerstört man das überschüssige LiPPh_2 durch Zugabe von 1,4 g Acetylchlorid, welches in 20 ml THF gelöst wurde.

Von der Reaktionslösung wird anschließend das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand mit 100 ml Toluol versetzt. Das dabei ausgefallene LiCl wird durch Filtration über Kieselgel abgetrennt. Nach Abkondensieren des Toluols verbleibt ein braunes Öl, welches in 200 ml Aceton aufgenommen wird. Zu dieser Lösung gibt man 7,8 g (33 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und läßt bei Raumtempera-

tur rühren. Nach 5 h wird die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt und das unumgesetzte Nickelchlorid durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt. Beim Abkühlen auf 10 °C scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form roter Kristallnadeln ab. – Ausbeute: 35% bezogen auf **4**.

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{NiO}_3\text{P}_2$ (736,29)

Gef. C 61,60 H 5,35,

Ber. C 61,99 H 5,48.

^{31}P -NMR: $\delta = 32,4$ ppm (d); $\delta = 37,2$ ppm (d); $J_{\text{PP}} = 61$ Hz; IR: νCO : 1778 cm^{-1} .

3) (5*S*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-5-menthoxy-2(5*H*)-furanon (**2**)

Zu einer Lösung von 8,6 g (11,7 mmol) **6** in 50 ml Aceton gibt man 4,6 g (23,4 mmol) 1,10-Phenanthrolin und läßt 30 min rühren. Nach kurzer Zeit fällt grünes $[\text{NiCl}_2(\text{Phen})_2]$ aus, dabei verfärbt sich die Lösung von rot nach gelb. Das $[\text{NiCl}_2(\text{Phen})_2]$ wird abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über 10 g Kieselgel filtriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Abkondensieren des Toluols den Liganden als gelbes Öl. – Ausbeute: 88%.

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P}_2$ (606,68)

Ber. C 75,23 H 6,65,

Gef. C 74,8 H 6,55.

^{31}P -NMR: $\delta = -14,6$ ppm (d); $\delta = -28,6$ ppm (d); $J_{\text{PP}} = 61$ Hz; Massenspektrum: $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P}_2$; M^+ : 606,2453 (ber.: 606,2453).

4) [3,4-Bis(diphenylphosphino)-5-menthoxy-2(5*H*)-furanon]-diiodonickel(II) (**7**)

Zu einer Lösung von 1 g (1,4 mmol) (**6**) in 50 ml Aceton gibt man 0,6 g KI und läßt 6 h rühren. Anschließend filtriert man vom ausgefallenen KCl ab. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand aus Aceton/*n*-Heptan umkristallisiert. – Ausbeute: 15%.

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{NiO}_3\text{P}_2$ (919,19)

Ber. C 49,65 H 4,39,

Gef. C 49,50 H 4,28.

IR: νCO : 1772 cm^{-1} .

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] H. Brunner, *Angew. Chem.* **95**, 921 (1983).
- [2] H. B. Kagan, in *Comprehensive Metallorganic Chemistry*, Bd. 8, S. 463, Pergamon Press, Oxford (1982).
- [3] D. Fenske, *Angew. Chem.* **88**, 415 (1976); D. Fenske, *Chem. Ber.* **112**, 363 (1979).
- [4] A. Kinting und H.-W. Krause, *J. Organomet. Chem.* **302**, 259 (1986).
- [5] Kristalle aus Aceton/*n*-Heptan, **7** kristallisiert mit 4 mol Aceton/Formeleinheit aus.
Gitterkonstanten (180 K): $a = 914,1(2)$; $b = 1422,0(3)$; $c = 4112,5(10)$ pm.
 d (ber.): $1,436 \text{ g/cm}^3$.
Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$.
Datensammlung: Syntex R3, Mo($K\alpha$), bis $2\theta = 56^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15,97 \text{ cm}^{-1}$.
11626 Reflexe, davon 9588 mit $I > 2\sigma(I)$.
Strukturlösung: Pattersonmethoden, Ni, I, P, C, O anisotrop, sonst isotrop. Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert.
- Programmsystem: SHELXTL.
Zahl der Parameter: 618.
Gewichtsschema: $1/w = \sigma^2(F) + gF^2$.
 $R_1 = 0,056$; $R_2 = 0,057$.
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53771, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] A. Bianchi, P. Dapporto, G. Falliani, C. A. Ghilardi und L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 641.
- [7] H. J. Becher, W. Bensmann und D. Fenske, *Chem. Ber.* **110**, 315 (1977).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL, A Program for Crystal Structure Determination (1979).
- [9] G. W. Luther und C. Beyerle, *Inorganic Syntheses* **17**, 186 (1977).