



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 947 A1

4(51) B 01 J 31/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP B 01 J / 296 822 1 | (22) | 28.11.86 | (44) | 10.02.88 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Krause, Hanswalter, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Fuhrmann, Christa; Flöther, Frank-Ulrich, Dr. rer. nat.; Foken, Heinrich; Vocke, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Grüner, Horst, Dr. rer. nat.; Mann, Karl-Hartmut, Dipl.-Chem., DD

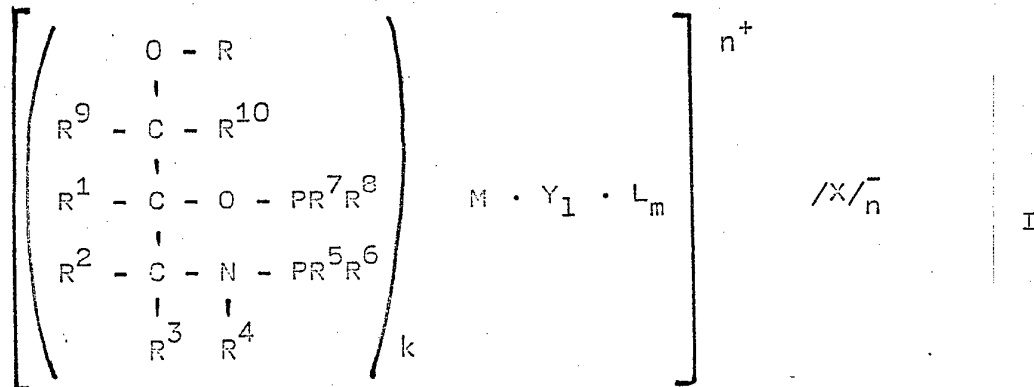
(54) Verfahren zur Herstellung chiraler Übergangsmetallkomplekxkatalysatoren

(55) Übergangsmetallkomplekxkatalysator, chiraler Katalysator, optisch aktiver Aminoalkohol, Aminophosphinphosphinitderivat, Metallchelate, Metall der VIII. Nebengruppe des PSE, Enantioselektivität, Pharmaka, Süßstoff, Hydrierung, substituierte Enamide, C-C-Knüpfungsreaktion, Hydroformylierung, Hydrosilylierung, Carbonylierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung chiraler Übergangsmetallkomplekxkatalysatoren. Aus Ethern optisch aktiver Aminoalkohole über deren Aminophosphinphosphinitderivate werden erfindungsgemäß optisch aktive Liganden hergestellt. Aus diesen Umsetzungsprodukten gewinnt man die hochaktiven Katalysatorvorstufen durch Umsetzung mit einer Metallverbindung der Metalle der VIII. Nebengruppe des PSE. Die Komplexverbindungen wirken als Katalysatoren zur enantioselektiven Herstellung von optisch aktiven Verbindungen, die als Pharmaka, Süßstoffe u. a. Verwendung finden. Die Katalysatoren können für C-C-Knüpfungsreaktionen, Hydroformylierungen, Hydrosilylierungs-, Carbonylierungs- und Hydrierungsprozesse eingesetzt werden, vorzugsweise auch zur Hydrierung substituierter Enamide. Es können wahlweise (R)- wie (S)-Verbindungen hergestellt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung chiraler Übergangsmetallkomplekkatalysatoren der allgemeinen Formel I,



in der

- R, R¹ Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, kondensiertes Aryl, substituiertes kondensiertes Aryl,
 R², R³, R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, Alkyl, Aryl,
 R⁴ Wasserstoff, Alkyl, verzweigtes Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Aminocarbonyl, Aryloxycarbonyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl,
 R³-R⁴ gemeinsam -(CH₂)_Z-, wobei Z eine ganze Zahl zwischen 3 und 12 ist,
 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Aryl,
 M ein Metall der Gruppe VIII b des PSE,
 Y Halogen, Pseudohalogen, Carboxylat,
 L CO, Alkohol, Amin, Olefin, Diolefin,
 X ein Anion einer starken, nicht komplexierenden Säure, wie BF₄⁻, ClO₄⁻, SO₄⁻, PF₆⁻, CF₃COO⁻,
 k 1,
 l eine Zahl zwischen 0 und 3,
 m eine Zahl zwischen 0 und 4 sowie
 n eine Zahl zwischen 0 und 3

bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ether optisch aktiver Aminoalkohole in einer Einstufenreaktion in Gegenwart von säurebindenden Agenzien bei Temperaturen zwischen -20 und 120°C mit Diorganylhalogenphosphinen umgesetzt werden und die so erhaltenen optisch aktiven Aminophosphinphosphinitether entweder direkt mit Metallverbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in die optisch aktiven Katalysatorkomplexe überführt oder zunächst mit einem Metall der I. oder II. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente komplexiert und danach durch Zugabe einer Metallverbindung der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente die optisch aktiven Katalysatorkomplexe in situ gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangsstoff Ether synthetischer Aminoalkohole oder optisch aktive Aminoalkoholether eingesetzt werden, die vielfach als β -Rezeptorenblocker Vor-, Zwischen- oder Endprodukte darstellen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als säurebindendes Agens Triethylamin eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung des Aminoalkohols mit dem Diorganylhalogenphosphin bei 40 bis 80°C erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der erhaltene Aminophosphinphosphinit-ether im molaren oder übermolaren Verhältnis, bevorzugt im Verhältnis 1:1 und insbesondere mit Metall-Olefin-Komplexen, vorzugsweise des Rhodium (II), in die optisch aktiven Katalysatorkomplexe überführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zuerst der Aminophosphinphosphinit-ether mit einer Kupferverbindung in das Metallchelate überführt wird und danach durch Zugabe einer Metallverbindung der Metalle der VIII. Nebengruppe des PSE die optisch aktiven Katalysatorkomplexe in situ gebildet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Metall der VIII. Nebengruppe des PSE Rhodium (II) eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die optisch aktiven Katalysatorkomplexe vor ihrem Einsatz als kationische oder neutrale Komplexe in kristalliner Form isoliert werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die optisch aktiven Katalysatorkomplexe durch Zusammengeben der Komponenten im Reaktionsgefäß in Lösung gebildet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der optisch aktive Katalysatorkomplex mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des PSE im Unterschluß gebildet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die optisch aktiven Katalysatorkomplexe in Lösung separat gebildet werden und die Katalysatorlösung in das Reaktionsgefäß gegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung chiraler Übergangsmetallkomplekxkatalysatoren, die C-C-Knüpfungs-, Hydroformylierungs-, Hydrosylierungs-, Carbonylierungs- und Hydrierungsreaktionen katalysieren. Diese enantioselektiv wirkenden Metallkomplekxkatalysatoren können somit zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen, die beispielsweise als Pharmaka, chirale Zwischenprodukte oder Süßstoffe Verwendung finden, eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß zahlreiche optisch aktive Phosphine und Diphosphine geeignete Liganden für chirale Katalysatoren darstellen, die in der überwiegenden Zahl der Fälle für asymmetrische Hydrierungen besonders von Aminosäurevorstufen in Anwendung kommen (L. Markó und J. Bakos, *Aspects of Homogeneous Catalysis* Vol. 4, 145 bis 202 [1981], D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, Niederlande). Beispielsweise bilden P-chirale Diphosphine die Grundlage für das Monsanto-Verfahren zur Herstellung von L-DOPA (US-PS 4008281).

Chirale Diphosphine, deren Chiralität im Kohlenstoffgerüst zwischen den Phosphoratomen angeordnet ist, sind bezüglich ihrer katalytischen Wirkung ebenso bekannt (Brown und Chaloner, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, L. H. Lignolet in *Modern Inorganic Chemistry*, Plenum Press, New York and London 1983).

Des Weiteren ist bekannt, auch Mono- und Bisphosphinite (Phosphinigsäureester) optisch aktiver Alkohole als Liganden für asymmetrische Hydrierungen und andere Reaktionen einzusetzen (DD-WP 140 036; *J. Organometal Chem.* **253** [1983], 249 und *J. Org. Chem.* **46** [1981], 5427). Ebenso ist bekannt, statt der optisch aktiven Alkohole auch optisch aktive Diamine (Bisphosphinigsäureamide) oder Aminoalkohole (Aminophosphinphosphinite) als Ausgangsstoffe für die Herstellung chiraler, chelatisierender Liganden einzusetzen (*J. Mol. Catalysis* **1** [1976], 451 und **5** [1979], 303; *Tetrahedron Letters* **1977**, 3497 bis 3500; *Izv. Akad. Nauk SSS' Ser. Khim.* **1984**, 729; *J. Organometal Chem.* **251** [1983], 79). Zur Anwendung kamen unterschiedliche Diamine und 1,2-Aminoalkohole, die meist mit Diarylhalogenphosphinen zu den Phosphinigsäurederivaten umgesetzt wurden. Kürzlich sind auch Aminophosphinphosphinite als Liganden für optisch aktive Komplekxkatalysatoren beschrieben worden (DD-WP 210 057).

All diesen bekannten Katalysatoren haften die Nachteile an, daß sie über mehrere Stufen aus chiralen Ausgangsverbindungen, die teilweise kostenaufwendig und in optisch aktiver Form nicht leicht zugänglich sind (Ephedrine, Pseudoephedrine, Glucosephosphinite, Aminophosphinphosphinite von cyclischen Aminoalkoholen), hergestellt werden müssen und in vielen Fällen schlechte Stereoselektivitäten ergeben, stark solvensempfindlich sind oder für praktische Einsatzzwecke wegen viel zu geringer Aktivität trotz guter Selektivität nicht in Frage kommen.

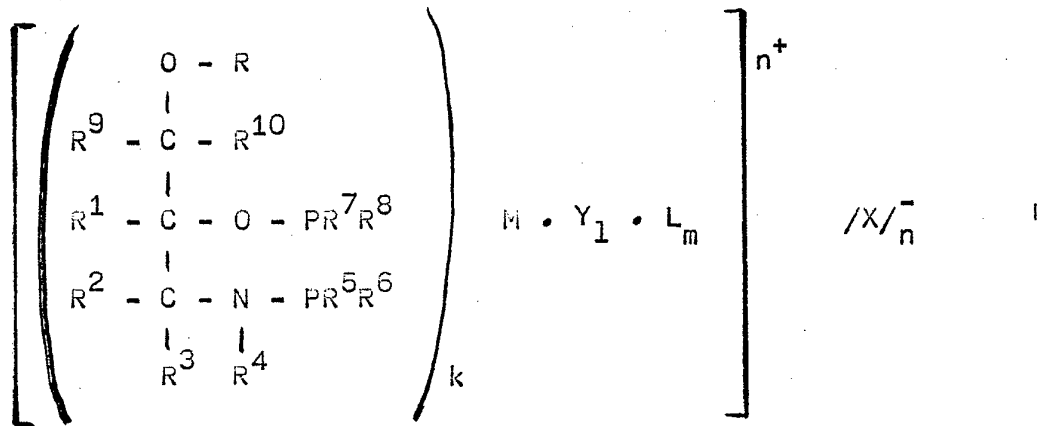
Darüber hinaus besteht der Mangel, daß durch den chiralen Ausgangsstoff — häufig nur als ein Antipode zugänglich — die Konfiguration des Zielproduktes festgelegt ist, die nur in manchen Fällen mit der gewünschten Konfiguration des Zielproduktes im Einklang steht.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ausgehend von wohlfeilen und in erheblichen Mengen technisch leicht zugänglicher optisch aktiver Verbindungen durch Einstufensynthese zu chiralen Liganden zu gelangen, die in Form ihrer Komplexverbindungen als enantioselektive Katalysatoren eingesetzt werden können, wobei die oben genannten Mängel nicht auftreten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung chiraler Übergangsmetallkomplekkatalysatoren der allgemeinen Formel I,



- in der
- R, R¹ Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, kondensiertes Aryl, substituiertes kondensiertes Aryl,
- R², R³, R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, Alkyl, Aryl,
- R⁴ Wasserstoff, Alkyl, verzweigtes Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Aminocarbonyl, Aryloxycarbonyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, gemeinsam -(CH₂)_z-, wobei z eine ganze Zahl zwischen 3 und 12 ist,
- R³-R⁴ Aryl, Cycloalkyl, substituiertes Aryl,
- R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ein Metall der Gruppe VIII b des PSE,
- M Halogen, Pseudohalogen, Carboxylat,
- L CO, Alkohol, Amin, Olefin, Diolefin,
- X ein Anion einer starken, nicht komplexierenden Säure wie BF₄⁻, ClO₄⁻, SO₄⁻, PF₆⁻, CF₃COO⁻,
- k 1,
- l eine Zahl zwischen 0 und 3,
- m eine Zahl zwischen 0 und 4 sowie
- n eine Zahl zwischen 0 und 3

bedeuten,

indem erfindungsgemäß Ether optisch aktiver Aminoalkohole in einer Einstufenreaktion in Gegenwart von säurebindenden Agenzien bei Temperaturen zwischen -20 und 120°C mit Diorganylhalogenphosphinen umgesetzt werden und die so erhaltenden optisch aktiven Aminophosphinphosphinit-ether entweder direkt mit Metallverbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in die optisch aktiven Katalysatorkomplexe überführt oder zunächst mit einem Metall der I. oder II. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente komplexiert und danach durch Zugabe einer Metallverbindung der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente die optisch aktiven Katalysatorkomplexe in situ gebildet werden.

Zur Darstellung der genannten Liganden kann man von Ether synthetischer Aminoalkohole, wie Aminohydroxypropanol ausgehen, vorteilhaft insbesondere von den technisch anfallenden Vor-, Zwischen- oder Endprodukten bei Pharmakasyntesen zu β-Rezeptorenblockern oder weiteren, pharmakologisch wirksamen Substanzen. Hier ist insbesondere Propranonol[3-Isopropylamino-2-hydroxy-1-(1-naphthoxy)-propan] zu nennen.

Als säurebindendes Agens hat sich der Zusatz von Triethylamin ausgezeichnet.

Die Umsetzung des Aminoalkoholethers mit dem Diorganylhalogenphosphin, beispielsweise Diarylchlorphosphin, in Gegenwart von Triethylamin kann in dem Temperaturbereich zwischen -20 und 120°C erfolgen, bevorzugt wird eine Temperatur zwischen 40 und 80°C eingestellt. Der optisch aktive Aminophosphin-phosphinit-ether fällt meist als Öl an.

Der besondere Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß Verbindungen erhalten werden, die sich durch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber oxidativen und solvolytischen Einflüssen auszeichnen. Während zum Beispiel bei Verwendung von Phosphiniten des Ephedrins wegen schneller Alkohololyse eine Reaktionsdurchführung in Alkoholen (in Methanol oder Ethanol beispielsweise bei einer asymmetrischen Hydrierung) ausgeschlossen ist, sind erfindungsgemäß die Aminophosphinphosphinite der Ether, bevorzugt der verzweigten Ether (R⁴ = verzweigtes Alkyl), stabil, so daß schwache Säuren auch in großem Überschuß > 10³ zu keiner Veränderung des Präkatalysators bzw. der aktiven Katalysatorspezies führen.

Als Metallverbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des PSE können zur Katalysatorherstellung Neutralkomplexe verwendet werden, die ihrerseits bevorzugt Olefine, Diolefine, CO oder Alkohole als leicht verdrängbare Liganden enthalten und als Anionen bevorzugt Halogene, Pseudohalogene oder Carboxylate aufweisen. Setzt man kationische Komplexe ein, so eignen sich die leicht verdrängbaren Liganden wie Olefine, Diolefine u. a. und bevorzugt die nichtkomplexierenden Anionen starker Säuren wie BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, SO₄⁻ oder CF₃COO⁻.

Die optisch aktiven Aminophosphin-phosphinit-ether werden im molaren oder übermolaren Verhältnis, bevorzugt im Verhältnis 1:1 und insbesondere mit Metall-Olefin-Komplexen vorzugsweise des Rhodium (I), in die optisch aktiven Katalysatorkomplexe überführt.

Beispiel 7

277 mg des nach Beispiel 1 hergestellten (+)PPP werden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Lösung von 179 mg $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ in 3 ml Dichlormethan versetzt, wobei die rote Farbe des rhodiumkomplexes nach orangerot umschlägt. Nach 12 Stunden Stehen wird im Vakuum auf 1 ml konzentriert und der kationische Komplex durch langsame, tropfenweise Zugabe von Ether abgeschieden. Der mit Ether gewaschene Komplex wird über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

ber. Rh 11,12 P 6,69 N 1,62

gef. Rh 10,70 P 6,70 N 1,67

Beispiel 8

0,01 mmol des nach Beispiel 1 hergestellten Liganden (+)PPP und 0,01 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ werden 1 Stunde unter Argon in 50%igem wäßrigen Methanol gerührt. Die so hergestellte Katalysatorlösung kann zur Hydrierung verwendet werden und führt zu keinem Verlust an optischer Aktivität.

Beispiel 9

2,25 g (3,58 mmol) des nach Beispiel 2 hergestellten (-)PPP, gelöst in 25 ml Benzen, werden mit 0,335 g CuCl (3,58 mmol), gelöst in 50 ml EtOH, versetzt und unter Rühren das Gemisch 30 min am Rückfluß erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht bei -3°C wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit EtOH gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute 2,4 g (92,3% d. Th.).
Dimerkomplex Mol: 726,67

ber. C 66,11 H 5,41 N 1,93 P 8,53 Cl 4,88 Cu 8,74

gef. C 64,46 H 5,50 N 1,97 P 8,50 Cl 5,50 Cu 9,05

$[\alpha]_D -136,7^\circ$ ($c = 0,28 \text{ CHCl}_3$).

Beispiel 10

Analog Beispiel 9 wird mit dem Liganden (+)PPP nach Beispiel 1 der Cu-Komplex hergestellt. Die Ausbeute beträgt 91% d. Th.
Dimerkomplex Mol: 726,67

ber. C 66,11 H 5,41 N 1,93 P 8,53 Cl 4,88 Cu 8,74

gef. C 65,59 H 5,39 N 2,00 P 7,80 Cl 5,20 Cu 8,48

$[\alpha]_D +140,1^\circ$ ($c = 0,71 \text{ CHCl}_3$).

Beispiel 11

0,01 mmol des nach Beispiel 9 hergestellten Cu-Komplexes vom $[\alpha]_D -136,7^\circ$ und 0,0025 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ werden in 15 ml Methanol in die Katalysatorlösung überführt. Die Lösung hydriert ohne Verlust an Aktivität und Selektivität z. B. (Z)- α -Acetaminosäure (1 mmol) bei einer Halbwertszeit um 4 min zu (S)-Acetylphenylalanin mit einem ee von $84,6 \pm 0,3\%$.

Beispiel 12

Der nach Beispiel 7 hergestellte kationische Rhodiumkomplex des Liganden nach Beispiel 1 wird 3 Tage an Luft aufbewahrt. Der Komplex ist luftstabil und verliert nichts an Aktivität und Selektivität.

Erfindungsgemäß besteht ein besonderer Vorteil des Verfahrens darin, daß die rohen, oft als Öle anfallenden Aminophosphinphosphinite, obwohl sie für die nachfolgenden katalytischen Reaktionen eine hinreichende Reinheit aufweisen in Metallchelate der Gruppe Ib und IIb des PSE überführt werden können. Die Umsetzungen werden in Alkohol, bevorzugt Ethanol und Methanol oder Benzen-Alkohol-Gemischen, vorgenommen und führen zu kristallinen, in jedem Fall festen, pulverigen Produkten, die als weitere Vorteile neben einem Reinigungseffekt, der auf diese Weise erzielt wird, den einer Stabilisierung — damit einer vorteilhaften Bevorratung —, einer besseren Dosierung und generell einer leichteren Handhabung aufweisen.

Erfindungsgemäß führt die Anwendung dieser Übergangsmetallchelate der Gruppe Ib und IIb, bevorzugt der Cu(I)-Chelate, zu einer wesentlichen Reduzierung der für die nachfolgenden katalytischen Reaktionen notwendigen Mengen an teuren Edelmetallen, vorwiegend Rh, Ru, Ir, Pd und Pt. Während freier, überschüssiger Ligand im katalytisch wirkenden System wegen der Besetzung zusätzlicher Koordinatenstellen hemmend und selektivitätsmindernd wirken kann, wird durch die oben genannte Chelate ein Depotligand eingebracht, so daß mit stark vermindertem Edelmetallkomplex gearbeitet, beziehungsweise ein destruktiver Abbau durch Zugabe von Cu-Komplexen verhindert werden kann.

Für katalytische Reaktionen werden die Komplexverbindungen in Substanz oder durch Bildung im Reaktionsgefäß, d. h. in situ angewendet. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer separaten in situ Herstellung und einer anschließenden Zugabe in gelöster Form zum Substrat. In jedem Fall erübrigt sich ein Vorhydrieren des Katalysators, so daß eine besonders einfache Verfahrensdurchführung gegeben ist. Als Lösungsmittel für die katalytischen Umsetzungen können Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, besonders bevorzugt Methanol, aber auch aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische mit Alkoholen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß werden die Übergangsmetallkomplekkatalysatoren zur Hydrierung von Aminosäurevorstufen verwendet. Wegen des Vorliegens beider Antipoden des Ausgangsproduktes können wahlweise (R)- und (S)-Aminosäuren mit außerordentlich hoher Reaktionsgeschwindigkeit und in hoher optischer Reinheit hergestellt werden.

Ausführungsbeispiele

Alle Umsetzungen werden unter Argon ausgeführt.

Beispiel 1

Propaphos (PPP)

3 g (10 mmol) (S)-Isopropylamino-2-hydroxy-1-(1-naphthoxy)-propan-hydrochlorid (Propranololhydrochlorid), $[\alpha]_D -22,3^\circ$ ($c = 1,335$, EtOH), aufgeschlämmt in 30 ml Benzen, werden mit 8,4 ml (60 mmol) Triethylamin tropfenweise versetzt und auf 50°C erwärmt. Unter Rühren werden 3,9 ml (21,7 mmol) Chlordiphenylphosphin, gelöst in 10 ml Benzen, zugetropft und nach beendeter Zugabe das Gemisch, in dem Triethylammoniumchlorid ausfällt, noch 2 Stunden auf 50°C erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert (Rückstand 4,2 g Triethylaminhydrochlorid = 94%). Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der gelbliche, ölige Rückstand wird in 100 ml Ether gelöst. Beim Stehen scheidet sich weiteres Hydrochlorid ab, von dem filtriert wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand noch zweimal mit Hexan behandelt und dann im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5,6 g (92%). $[\alpha]_D = +75,5^\circ$ ($c = 1,082 \text{CHCl}_3$) $m/e 627 \cdot M^+$.

ber. C 76,54 H 6,26 N 2,23 P 9,87

gef. C 75,14 H 6,56 N 2,12 P 9,72

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 10 mmol (R)-(+)-Propranololhydrochlorid $[\alpha]_D = +21,9^\circ$ ($c = 0,920 \text{EtOH}$) umgesetzt. Die Ausbeute an (-)PPP beträgt 93%. $[\alpha]_D -75,9^\circ$ ($c = 0,555 \text{CHCl}_3$).

Beispiel 3

6,28 mg (0,01 mmol) des nach Beispiel 1 hergestellten (+)PPP und 4,06 mg (0,01 mmol) Rhodium-bis(1,5-cyclooctadien)-tetrafluoroborat ($[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4]$) werden in 15 ml sauerstofffreiem Methanol gelöst und die Lösung 10 min unter Argon gerührt. Sie wird dann als Katalysatorlösung zur asymmetrischen Hydrierung verwendet.

Beispiel 4

6,28 mg (0,01 mmol) des nach Beispiel 2 hergestellten (-)PPP werden mit 2,47 mg (0,01 mmol) Bis-(1,5-cyclooctadien)-chloro-Rhodium (I) ($[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$) in 15 ml Methanol unter Rühren gelöst und die Komplexbildung durch 10minütiges Rühren unter Argon vervollständigt. Diese Lösung wurde als Katalysator eingesetzt.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 0,1 mmol des nach Beispiel 1 hergestellten Liganden in 10 ml Methanol werden 0,1 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ gegeben, das sich schnell auflöst. Aus dieser Vorratslösung des Katalysators werden aliquote Anteile entnommen und diese zur Hydrierung eingesetzt.

Beispiel 6

0,99 g des nach Beispiel 1 hergestellten (+)PPP werden in 3 ml Dichlormethan gelöst und mit 3 ml einer Lösung von 0,569 g $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan versetzt. Nach 12 Stunden Stehen wird im Vakuum konzentriert und der Neutralkomplex langsam mit Ether gefällt. Nach dem Trocknen über P_2O_5 kann der Katalysator verwendet werden.