Asymmetrische Katalysen, 88 [1]
Kinetik der Rh-katalysierten Hydrierung von (Z)-(α)-N-Acetylaminozimtsäure mit optisch aktiven Schalenphosphinen als Liganden

Asymmetric Catalysis, 88 [1]

Kinetics of the Rh Catalysed Hydrogenation of (Z)-(α)-N-Acetamidocinnamic Acid with Optically Active Layer-Phosphines as Ligands

Henri Brunner[a,*], Josef Fürst[a], Ulrich Nagel[b], Andreas Fischer[b]

[a] Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg
[b] Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, D-72076 Tübingen

Z. Naturforsch. **49b,** 1305–1307 (1994); eingegangen am 30. März 1994

Hydrogenation, (Z)-(α)-N-Acetamidocinnamic Acid, Optically Active Layer-Phosphines, Kinetics

The kinetics of the hydrogenation of (Z)-(α)-N-acetamidocinnamic acid catalysed by Rh complexes of the optically active layer-phosphines **2–7** was examined. The turnover was calculated from the consumption of hydrogen during the reaction. The catalytic activities of the layer-phosphines **2–7,** which depend on the position of the borneoxy substituents on the phenyl rings, were compared with the catalytic activity of the parent ligand dppe **1.**

Das Konzept der optisch aktiven Schalenphosphine [2, 3] stellt einen neuen Ansatz zur Vergrößerung der Reichweite der Liganden in enantioselektiven Katalysatoren dar. Dabei werden die Substituenten aus chiralen oder auch achiralen Bausteinen zusammengesetzt. Durch Verzweigung und eine möglichst häufige Wiederholung der Bausteine soll der Raum um die Phosphoratome in einem ausgedehnten Bereich raumerfüllend chiral gestaltet werden.

Es erschien interessant festzustellen, welche katalytischen Aktivitäten derartig expandierte Liganden wie Schalenphosphine besitzen. Es war zu befürchten, daß bei zunehmender Raumerfüllung und Größe die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysatoren absinken könnte. Als Testreaktion wurde die Rh-katalysierte Hydrierung von (Z)-(α)-N-Acetylaminozimtsäure (AAZ) gewählt [4–6]. Während der Reaktion wurde der Verbrauch an Wasserstoff pro Zeiteinheit gemessen und daraus der Turnover [TO (1/s)] berechnet. Schema 1 zeigt die verwendeten expandierten Liganden **2–7.** Das Phosphin 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) **1** dient als unsubstituierte Vergleichssubstanz.

Es wurden jeweils 10 mmol (2,05 g) AAZ in 50 ml Methanol bei 25 °C hydriert. Die Katalysatoren wurden *in situ* aus 10 μmol (5 mg) $[Rh(cod)Cl]_2$ und 22 μmol Ligand dargestellt. Für jeden Liganden wurde eine Hydrierung bei 3 bar und 31 bar Wasserstoffdruck durchgeführt.

Abb. 1 zeigt exemplarisch die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs der Hydrierung von (Z)-(α)-N-Acetylaminozimtsäure mit dem Liganden **2** bei einem Wasserstoffdruck von 3 bar. Man erkennt darin zwei Kurven. Die erste beschreibt den Bestand an gasförmigem Wasserstoff in der Apparatur in mmol (zugehörige Y-Achse auf der linken Seite). Die Menge des verbrauchten Wasserstoffs stimmt hier wie in allen anderen Fällen sehr gut mit der Menge an eingesetztem Substrat überein. Am Anfang der Reaktion tritt ein zusätzlicher Verbrauch an gasförmigem Wasserstoff auf, der durch das Auflösen des Wasserstoffs im Lösungsmittel zustandekommt. Dieser Effekt ist bei höherem Druck entsprechend stärker ausgeprägt. Der Lösungsvorgang ist nach etwa einer Minute beendet. Danach wird der Wasserstoff nur noch auf chemischem Wege verbraucht.

Die zweite Kurve gibt die aus der ersten berechnete Reaktionsgeschwindigkeit [Turnover, TO (1/s)] wieder. Dabei wird zu jedem Zeitpunkt der Verbrauch an Wasserstoff (mmol/s) durch die Menge an Katalysator dividiert. Die resultierende Kurve wird durch Einbeziehung von 20 Nachbarwerten auf jeder Seite geglättet. Die zugehörige Y-Achse befindet sich auf der rechten Seite.

Die schnellste Hydrierung (dppe **1,** 31 bar) war in 7 Minuten beendet, die langsamste (Ligand **7,** 3 bar) nach etwa 15000 Minuten. Eine für den Vergleich der einzelnen Katalysatoraktivitäten charakteristische Größe ist der Turnover pro Sekunde bei 50% Umsatz. Diese Werte sind in Tab. I aufgeführt.

Aus den Meßergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von (Z)-(α)-N-Acetylamino-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Brunner.

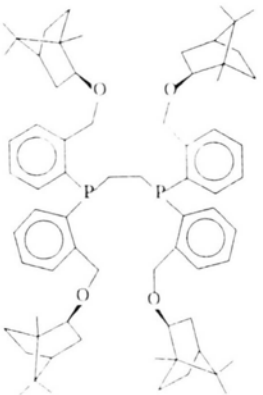
0932–0776/94/0900–1305 $06.00 © 1994 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

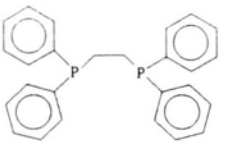
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

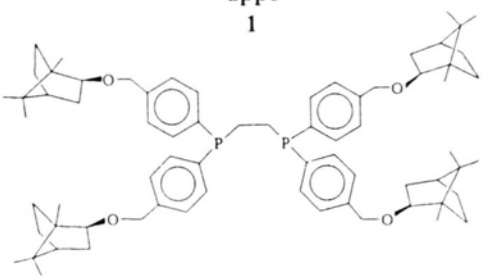
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



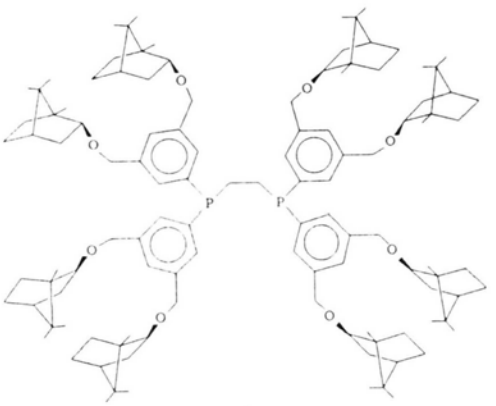
3



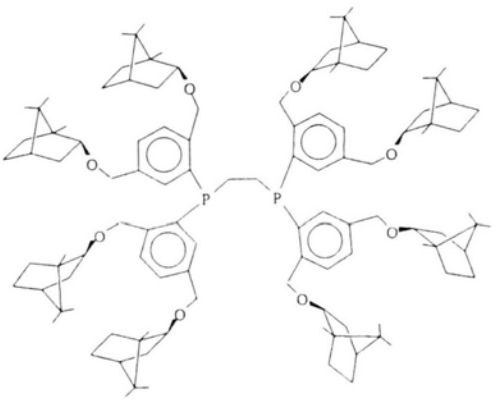
dppe
1



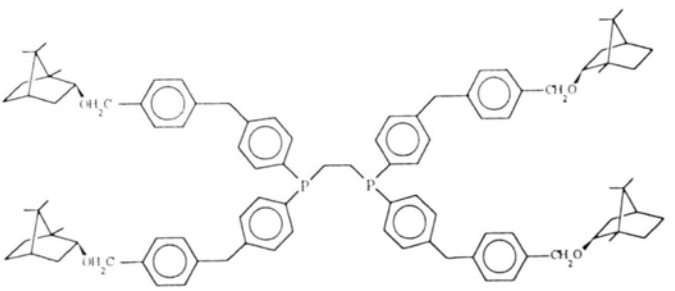
2



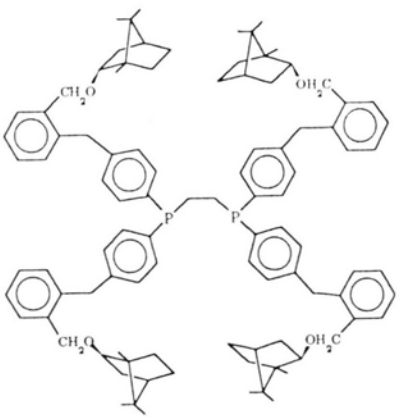
5



4



6



7

Schema 1.

Tab. I. Turnover (1/s) bei 50% Umsatz für die Rh-katalysierte Hydrierung von (Z)-(α)-N-Acetylaminozimtsäure in Abhängigkeit vom Druck (T = 25 °C).

Ligand	Druck	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Turnover (1/s)	31 bar	1,885	1,096	0,053	0,076	1,423	0,06	0,003
	3 bar	0,13	0,068	0,003	0,007	0,149	0,01	0,001
Verhältnis	10,1	14,6	16,1	17,7	10,9	9,58	6,0	3,0

zimtsäure mit den Phosphinen **1–7** als Liganden ist davon abhängig, in welcher Position die Borneoxyreste am Phenylring gebunden sind und ob der Ligand aus zwei oder drei Schalen besteht.

Bei den Zweischalenphosphinen enthält der schnellste Katalysator die 3,5-expandierte Verbindung **5** mit zwei *meta*-Substituenten. Vergleicht man den mit Ligand **5** bei 50% Umsatz gemessenen Turnover mit dem der unsubstituierten Stammverbindung **1,** so erweisen sich die **5** enthaltenden Katalysatoren bei 3 bar Wasserstoffdruck als etwas schneller und bei 31 bar Wasserstoffdruck als geringfügig langsamer als die **1** enthaltenden Katalysatoren. Mit deutlich geringerer Reaktionsgeschwindigkeit folgt der Ligand **2** mit einem *para*-Substituenten. Am langsamsten sind die Katalysen mit den Liganden **3** (ein *ortho*-Substituent) und **4** (2,5-expandiert). Die katalytische Aktivität wird also durch *ortho*-Substitution stark und durch *para*-Substitution ein wenig abgeschwächt. Die zweimal *meta*-substituierte Verbindung **5** dagegen ist im Rhodiumkatalysator bei der Hydrierung von (Z)-(α)-N-Acetylaminozimtsäure der unsubstituierten Verbindung **1** in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar (Tab. I).

Die Dreischalenphosphine **6** und **7** zeigen im Rh^I-Komplex niedrige katalytische Aktivitäten, auch dann, wenn nur *para*-Stellungen substituiert werden. Der Ligand **6** besitzt eine Hydriergeschwindigkeit ähnlich den langsamsten Zweischalenphosphinen **3** und **4.** Die Katalysatoren mit Verbindung **7** als Ligand haben die niedrigsten Umsatzgeschwindigkeiten aller verwendeten Phosphine. Auch eine *ortho*-Substitution in der zweiten Schale setzt also die katalytische Aktivität stark herab.

Wie aus Tab. I ersichtlich, bewirkt eine Erhöhung des Drucks in allen Fällen eine Beschleunigung der Reaktion. Bei einer Verzehnfachung des Wasserstoffdruckes sollte die Reaktionsgeschwindigkeit maximal um das Zehnfache ansteigen. Die Werte in Tab. I, die den Turnover bei 50% Umsatz angeben, weichen zum Teil deutlich davon ab. Das hängt damit zusammen, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Fortgang der Reaktion ändert, was eine Reihe von Ursachen haben kann.

Als Konsequenz für die Syntheseplanung von Schalenphosphinen ergibt sich damit, daß eine 3,5-Disubstitution in der ersten Schale für die katalytische Aktivität am günstigsten ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für Unterstützung der Arbeit.

[1] Teil 87: H. Brunner, J. Fürst, Inorg. Chim. Acta **220,** 63 (1994).
[2] H. Brunner, J. Fürst, J. Ziegler, J. Organomet. Chem. **454,** 87 (1993).
[3] H. Brunner, J. Fürst, Tetrahedron, im Druck.
[4] H. B. Kagan, T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. **94,** 6429 (1972).
[5] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, Chem. Ber. **114,** 1137 (1981).
[6] G. Gelbard, H. B. Kagan, R. Stern, Tetrahedron **32,** 233 (1976).