



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 306 T2 2004.09.16**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 041 077 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 306.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 400 848.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C07F 9/50**

C07F 15/00, C08F 30/02, C08F 30/04,

C07B 53/00, C07C 231/18

(30) Unionspriorität:

8860199 30.03.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Takasago International Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, LI

(72) Erfinder:

**Tamao, Kyoko, Kyoto-shi, Kyoto, JP; Sayo,
Noboru, Hiratsuka-shi, Kanagawa, JP**

(54) Bezeichnung: **Phosphin-Derivat und Polymer davon und sie enthaltender Übergangsmetall-Komplex**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Phosphinderivat, ein Polymer, das das Phosphinderivat umfasst, einen Übergangsmetallkomplex, der das Phosphinderivat oder ein Polymer davon umfasst, und ein Verfahren zum Herstellen einer optisch aktiven Verbindung durch asymmetrische Hydrierung unter Verwendung des Übergangsmetallkomplexes als Katalysator.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es wurde eine große Anzahl von Übergangsmetallkomplexen in Katalysatorsystemen für organische Synthesen verwendet. Insbesondere haben Edelmetallkomplexe, wenngleich sie teuer sind, aufgrund ihrer Stabilität und leichten Handhabung verbreitete Verwendung gefunden. Die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen wie Edelmetallkomplexen als Katalysator in verschiedenen Synthesen ist ausführlich untersucht worden und wir können viele Berichte über die Übergangsmetallkomplexe finden, welche organische Synthesereaktionen einschließlich asymmetrischer Reaktionen bewirkt haben, welche mit herkömmlichen Mitteln als unausführbar angesehen worden waren.

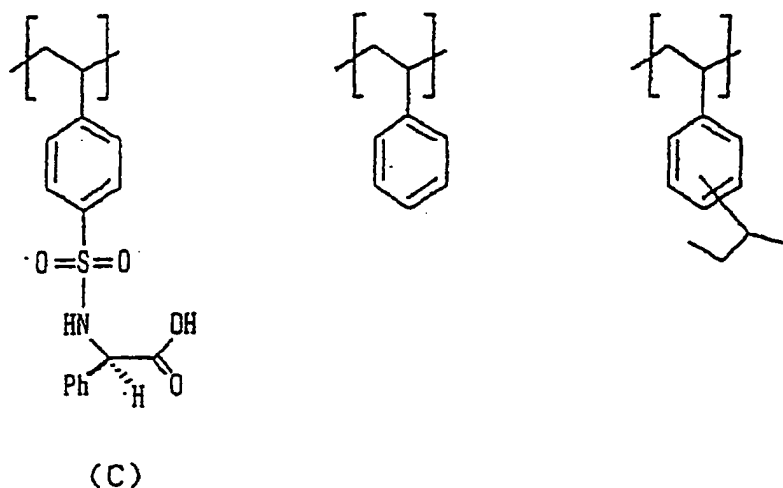
[0003] Zu optisch aktiven Liganden, die in asymmetrischen katalytischen Reaktionen brauchbar sind, gehören verschiedene Typen. Im Hinblick auf die asymmetrische Hydrierung unter Verwendung eines Übergangsmetall-Phosphin-Komplexes gehört 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin (nachstehend als BINAP bezeichnet) zu den optisch aktiven Liganden mit der ausgezeichnetesten Fähigkeit zur asymmetrischen Erkennung. Es gibt viele Berichte über Hydrierungsreaktionen von Olefinen oder Ketonverbindungen unter Verwendung eines Rh- oder Ru-Komplexes, der BINAP als einen Liganden umfasst (siehe z.B. Ryoji Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, S. 16–85, A Wiley-Interscience Publication (1994)).

[0004] Diese teuren Edelmetallkatalysatoren können jedoch nicht zurückgewonnen werden oder ihre Rückgewinnung erfordert ein kompliziertes Verfahren einschließlich eines schweren Verlusts. Außerdem ist es unmöglich oder unwirtschaftlich, den zurückgewonnenen Katalysator wiederzuverwenden. Es wurde deshalb gefordert, einen Katalysator zu entwickeln, welcher leicht abgetrennt und wiederverwendet werden kann und seine Aktivität und Selektivität selbst bei wiederholter Verwendung beibehält.

[0005] Die Anwendung von synthetischen chiralen Polymeren als ein Medium für die Spaltung eines Racemats, ein Reagenz oder ein Katalysator für die asymmetrische Synthese und dergleichen ist ausführlich untersucht worden. Untersuchungen über die Fähigkeit von chiralen Polymeren bei der asymmetrischen Erkennung haben in letzter Zeit bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Insbesondere wenn sie auf stereoselektive organische Reaktionen angewendet werden, stellen chirale Polymere eine spezifische Reaktionsstelle bereit, die von allgemeinen homogenen Reaktionssystemen verschieden ist. Die Verwendung eines polymeren Reagenzes oder eines polymeren Katalysators in einer organischen Synthese ist zum Verbessern von industriellen Verfahren insofern vorteilhaft, als das Produkt leicht abgetrennt werden kann und das Reagenz oder der Katalysator wiederverwendet werden kann.

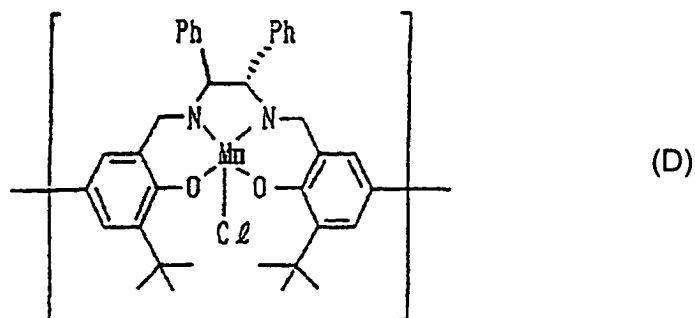
[0006] Zu Anwendungen der chiralen Polymere auf stereoselektive organische Synthesen gehören die folgenden Beispiele.

1) Eine optisch aktive Aminosäure wird mit 4-Vinylbenzolsulfonylchlorid reagieren gelassen, um ein chirales Monomer (C) zu erhalten, welches mit Styrol und Divinylbenzol copolymerisiert wird, um ein Polymer mit den folgenden Struktureinheiten zu erhalten:

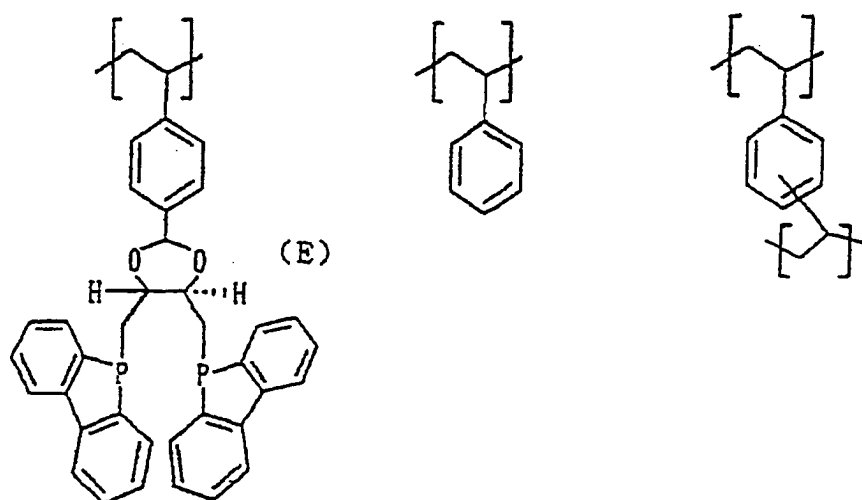


Der resultierende Polymerligand und Diboran werden miteinander reagieren gelassen, um ein an ein chirales Polymer gebundenes Oxabororidinon herzustellen, welches als ein Lewis-Säure-Katalysator für eine Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien und Metacrolein verwendet wird. (S. Itsuno, et al., Tetrahedron: Asymmetry, Bd. 6, S. 2547 (1995)).

2) Ein Polymer von einem Mangan-Salen-Komplex (D) wird bei einer asymmetrischen Epoxidierung von Olefinen verwendet (S. Sivaram, et al., Tetrahedron: A-symmetry, Bd. 6, S. 2105 (1995)).



3) 2-p-Styryl-4,5-bis[(dibenzophosphoryl)methyl]-1,3-dioxolan (E), Styrol und Divinylbenzol werden copolymerisiert, um ein chirales Polymer mit den folgenden Struktureinheiten zu erhalten:



Platinchlorid wird an den resultierenden Polymerliganden koordiniert, um einen chiralen Polymerkatalysator zu erhalten. Styrol wird hydroformyliert unter Verwendung des resultierenden Polymerkatalysators bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinnchlorid (J. K. Stille, et al., J. Org. Chem., Bd. 51, S. 4189 (1986)).

[0007] Es ist jedoch keiner von diesen bekannten polymeren Katalysatoren praktisch verwendet worden und zwar wegen einer unzureichenden katalytischen Aktivität oder einer Reaktionsausbeute, die niedriger ist als diejenige, die durch Verwenden des entsprechenden Monomers erhalten wird.

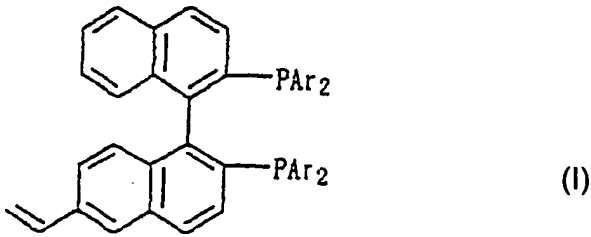
[0008] EP 0877029 offenbart ein 6-Vinyl-2'-diarylphosphino-1,1'-binaphthalin-2-yloxy-biphenylen-2,2'-diyloxy)phosphinderivat, ein Polymer, das Struktureinheiten aufweist, die von dem Phosphinderivat abgeleitet sind, und einen Übergangsmetallkomplex, der durch Zusammenbringen einer Übergangsmetallverbindung mit dem Polymer gebildet wird. Der Polymer-geträgerte Ligand kann als ein Katalysator in asymmetrischen Synthesen verwendet werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen polymerhaltigen Liganden bereitzustellen, der einen Katalysator für asymmetrische Synthesereaktionen ergibt, welcher eine zufriedenstellende Leistung im Hinblick auf die katalytische Aktivität, die optische Reinheit und dergleichen aufweist.

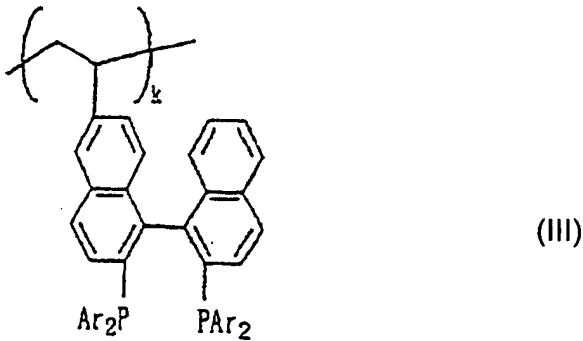
[0010] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung synthetisierten ein Monomer mit einem Binaphthylgerüst mit einer Diarylphosphinogruppe in den 2,2'-Stellungen und einer Vinylgruppe in der 6-Stellung und stellten ein Copolymer her, welches das Monomer, ein Styrolerivat und Divinylbenzol umfasst. Sie haben festgestellt, dass das resultierende Polymer als ein Ligand eines Katalysators für eine asymmetrische Hydrierungsreaktion ausgezeichnet ist.

[0011] Die Erfindung stellt ein Phosphinderivat bereit, das durch Formel (I) wiedergegeben wird:



worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet.

[0012] Die Erfindung stellt auch ein Oligomer oder Polymer bereit, das eine Struktureinheit umfasst, die durch Formel (III) wiedergegeben wird:



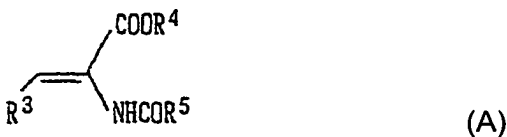
worin Ar wie vorstehend definiert ist; und k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet.

[0013] Die Erfindung stellt außerdem einen Übergangsmetallkomplex bereit, der durch Einwirkenlassen einer Übergangsmetallverbindung auf die Verbindung, die durch Formel (I) wiedergegeben wird, oder das Oligomer oder Polymer mit der Struktureinheit der Formel (III) erhalten wird.

[0014] Die Erfindung stellt ferner ein Verfahren zum Herstellen einer optisch aktiven Aminosäureverbindung, die durch Formel (B) wiedergegeben wird:



worin R^3 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bedeutet; R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe bedeutet; R^5 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkoxygruppe bedeutet; und * ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzeigt, bereit, welches das asymmetrische Hydrieren einer Dehydroaminosäureverbindung, die durch Formel (A) wiedergegeben wird:



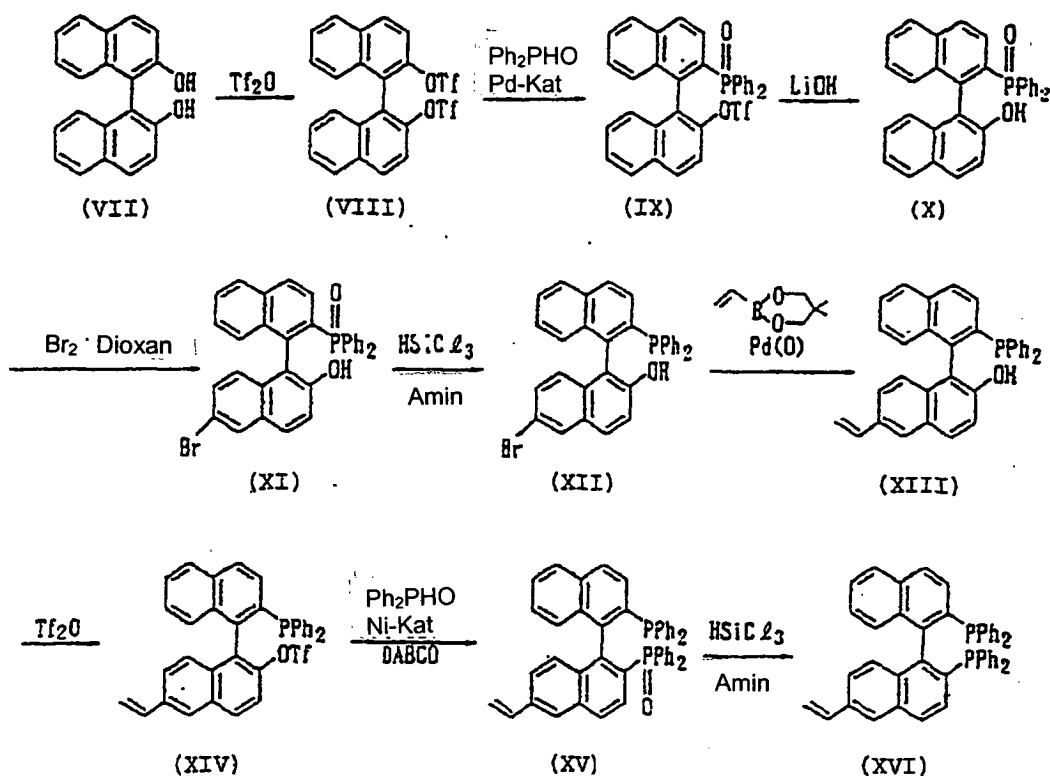
worin R^3 , R^4 und R^5 wie vorstehend definiert sind, in Gegenwart des vorstehend beschriebenen Übergangsmetallkomplexes umfasst.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0015] In Formel (I) bedeutet Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe. Zu den Substituenten, welche sich an der Phenyl- oder Naphthylgruppe befinden können, gehören eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl oder Isobutyl; ein Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom; eine niedere Alkoxygruppe wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy; eine halogenierte niedere Alkylgruppe wie Trifluormethyl oder Trichlormethyl; und eine Benzyloxygruppe. Ar bedeutet vorzugsweise Phenyl-, 4-Tolyl-, 4-Methoxyphenyl-, 3,5-Xylyl- und Naphthylgruppen.

[0016] Die Verbindung (I) der Erfindung kann beispielsweise durch das folgende Reaktionsschema herge-

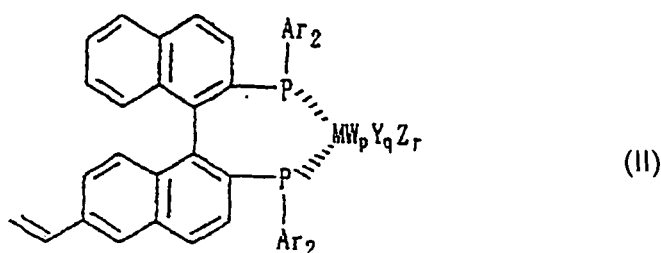
stellt werden, in welchem eine Phenylgruppe als ein Beispiel für Ar herangezogen wird:



[0017] Optisch aktives Binaphthol (VII) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf_2O) werden in Methylchlorid in Gegenwart von Pyridin reagieren gelassen, um 2,2'-Bis(trifluormethansulfonyloxy)-1,1'-binaphthalin (VIII) gemäß dem in der Literatur (M. Vondenhof und J. Mattay, *Tetrahedron Lett.*, Bd. 31, S. 985–988 (1990), L. Kurz, et al., *Tetrahedron Lett.*, Bd. 31, S. 6321–6324 (1990) und Y. Uozumi, et al., *J. Org. Chem.*, Bd. 58, S. 1945–1948 (1993)) gelehrt Verfahren zu erhalten. Die Verbindung (VIII) wird mit Diphenylphosphinoxid (Ph_2PHO) in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Palladium-Phosphin-Komplexes reagieren gelassen, um 2'-Diphenylphosphinyl-2-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthalin (IX) zu erhalten, welches dann mit Lithiumhydroxid (LiOH) hydrolysiert wird, um 2'-Diphenylphosphinyl-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin (X) zu bilden. Die Verbindung (X) wird in Dioxan bromiert, wobei 2'-Diphenylphosphinyl-2-hydroxy-6-brom-1,1'-binaphthalin (XI) erhalten wird. Die Verbindung (XI) wird mit Trichlorsilan (HSiCl_3) in Gegenwart eines Amins reduziert, um 2'-Diphenylphosphino-2-hydroxy-6-brom-1,1'-binaphthalin (XII) zu erhalten. Die Verbindung (XII) wird mit 2-Vinyl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinane in Gegenwart eines Palladiumkatalysators reagieren gelassen, um 6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin (XIII) gemäß dem in der Literatur (Y. Miyaura und A. Suzuki, *J.C.S. Chem. Commun.*, S. 866 (1979)) beschriebenen Verfahren zu erhalten. Die Verbindung (XIII), Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf_2O) und Natriumhydrid werden reagieren gelassen, um 6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthalin (XIV) zu erhalten. Die Verbindung (XIV) wird mit Diphenylphosphinoxid (Ph_2PHO) in Gegenwart vor einem Nickel-Phosphin-Komplex und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) reagieren gelassen, um 6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-diphenylphosphinyl-1,1'-binaphthalin (XV) zu erhalten, welches mit Trichlorsilan (HSiCl_3) in Gegenwart eines Amins reduziert wird, wobei 6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin (XVI) als Endprodukt erhalten wird.

[0018] Das vorstehend beschriebene Verfahren eignet sich auch für die Herstellung der Verbindungen (I), in welchen Ar keine Phenylgruppe ist.

[0019] Die Verbindung (I) koordiniert an ein Übergangsmetall als Ligand unter Bildung eines Übergangsmetallkomplexes. Von den erhältlichen Übergangsmetallkomplexen sind solche bevorzugt, die durch Formel (II) wiedergegeben werden:



worin Ar wie vorstehend definiert ist; M Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Palladium bedeutet; W eine Allylgruppe, eine Methallylgruppe, 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, ein Halogenatom, eine Acetoxygruppe oder eine Acetylacetonatogruppe bedeutet; Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ClO_4 , BF_4 , PF_6 , BPh_4 (Tetra-phenylborat), OTf (Trifluormethansulfonyloxy) oder SbF_6 bedeutet; Z ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol bedeutet; p, q und r jeweils eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass p, q und r nicht gleichzeitig 0 bedeuten.

[0020] In der Formel (I) gehören zu Substituenten, welche an Benzol als Z vorhanden sein können, eine niedere Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine niedere Alkoxygruppe, eine halogenierte niedere Alkylgruppe und eine Benzyloxygruppe. Zu Beispielen für die niedere Alkylgruppe, das Halogenatom, die niedere Alkoxygruppe und die halogenierte niedere Alkylgruppe gehören die vorstehend als Substituenten von Ar aufgeführten.

[0021] Spezifische Beispiele für die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe sind nachstehend gezeigt. In den im Folgenden angegebenen Formeln steht cod für 1,5-Cyclooctadien; nbd für Norbornadien; Ph für Phenyl; Ac für Acetyl; OAc für Acetoxy; acac für Acetylacetonato; und OTf für Trifluormethansulfonyloxy. "L" steht für einen Liganden der Formel (I) und soll speziell (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin als typisches Beispiel bedeuten.

Rhodiumkomplexe

[0022] Zu Rhodiumverbindungen, die als eine Komplexvorstufe zum Bilden von Rhodiumkomplexen verwendet werden, gehören RhCl_3 , RhBr_3 , RhI_3 , $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{OAc})]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{OAc})]_2$, $\text{Rh}(\text{cod})(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{nbd})(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{Cl}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{OTf}$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{SbF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{OTf}$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{SbF}_6$.

[0023] Das in der Literatur (R.R. Schrock und J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., Bd. 93, S. 2397 (1971)) beschriebene Verfahren kann zum Herstellen der Rhodiumkomplexe befolgt werden. Zum Beispiel werden Bis(1,5-cyclooctadien)rhodiumhexafluorophosphat ($[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$) und L miteinander reagieren gelassen. Spezifische Beispiele für die so erhaltenen Rhodiumkomplexe sind $\text{Rh}(\text{acac})(\text{L})$, $\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}(\text{L})$, $\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}(\text{L})$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L})]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L})]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{L})]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{L})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{L})]\text{PF}_6$.

Rutheniumkomplexe

[0024] Zu Rutheniumverbindungen, die als eine Komplexvorstufe brauchbar sind, gehören $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{benzol})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{benzol})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymol})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{p-cymol})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{p-cymol})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{mesitylen})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{mesitylen})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{mesitylen})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{hexamethylbenzol})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{hexamethylbenzol})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{hexamethylbenzol})]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{Ru}(\text{cod})]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{Ru}(\text{nbd})]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{Ru}(\text{cod})]_2$ und $[(\pi\text{-Methallyl})\text{-Ru}(\text{nbd})]_2$.

[0025] Die Rutheniumkomplexe werden beispielsweise durch Erwärmen von Bis[ruthenium-(p-cymol)iodid] ($[\text{RuI}_2(\text{p-cymol})]_2$) und L in Methylenchlorid mit Rühren unter Wärme hergestellt, wie es in der Literatur (K. Mashima, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 1208 (1989)) gelehrt wird. Spezifische Beispiele für die Rutheniumkomplexe sind $[\text{RuCl}(\text{benzol})(\text{L})]\text{Cl}$, $[\text{RuBr}(\text{benzol})(\text{L})]\text{Br}$, $[\text{RuI}(\text{benzol})(\text{L})]\text{I}$, $[\text{RuCl}(\text{p-cymol})(\text{L})]\text{Cl}$, $[\text{RuBr}(\text{p-cymol})(\text{L})]\text{Br}$, $[\text{RuI}(\text{p-cymol})(\text{L})]\text{I}$, $[\text{RuCl}(\text{mesitylen})(\text{L})]\text{Cl}$, $[\text{RuBr}(\text{mesitylen})(\text{L})]\text{Br}$, $[\text{RuI}(\text{mesitylen})(\text{L})]\text{I}$, $[\text{RuCl}(\text{hexamethylbenzol})(\text{L})]\text{Cl}$, $[\text{RuBr}(\text{hexamethylbenzol})(\text{L})]\text{Br}$ und $[\text{RuI}(\text{hexamethylbenzol})(\text{L})]\text{I}$.

Palladiumkomplexe:

[0026] Zu Palladiumverbindungen, welche als eine Palladiumkomplexvorstufe verwendet werden können, gehören PdCl_2 , PdBr_2 , PdI_2 , $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdCl}]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdBr}]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdI}]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{PdCl}]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{PdBr}]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{PdI}]_2$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdI}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{PdBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{PdI}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, $\text{PdBr}_2(\text{cod})$, $\text{PdI}_2(\text{cod})$, $\text{PdCl}_2(\text{nbd})$, $\text{PdBr}_2(\text{nbd})$, $\text{PdI}_2(\text{nbd})$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, und $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

[0027] Palladiumkomplexe werden beispielsweise hergestellt, indem man L und π -Allylpalladiumchlorid ($[(\pi\text{-Allyl})\text{PdCl}]_2$) gemäß dem Verfahren reagieren lässt, das in der Literatur (Y. Uozumi und T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc., Bd. 113, S. 9887 (1991)) offenbart ist. Spezifische Beispiele für die Palladiumkomplexe sind $\text{PdCl}_2(\text{L})$, $(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}(\text{L})$, $[\text{Pd}(\text{L})]\text{Cl}_4$, $[\text{Pd}(\text{L})]\text{PF}_6$, und $[\text{Pd}(\text{L})]\text{BF}_4$.

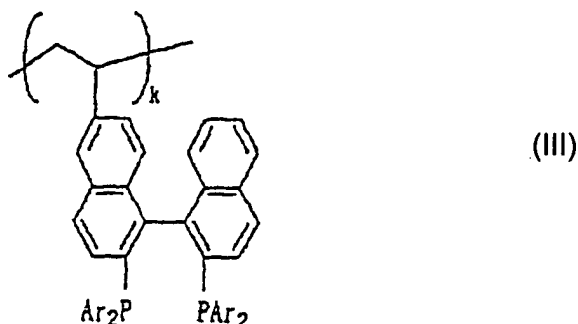
Iridiumkomplexe:

[0028] Zu Iridiumverbindungen, die als eine Iridiumkomplexvorstufe verwendet werden, gehören IrCl_3 , IrBr_3 , IrI_3 , $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})(\text{OAc})]_2$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$, $\text{Ir}(\text{nbd})(\text{acac})$, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$,

$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbđ})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbđ})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbđ})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Ir}(\text{nbđ})_2]\text{BPh}_4$.

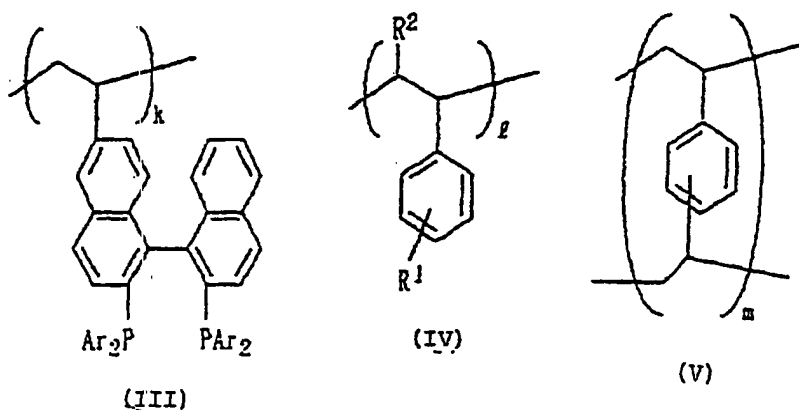
[0029] Die Iridiumkomplexe werden beispielsweise durch Rühren von L und $[(1,5\text{-Cyclooctadien})(\text{acetonitril})\text{iridium}]\text{tetrafluorborat}$ ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$) in Tetrahydrofuran gemäß dem Verfahren hergestellt, das in der Literatur (K. Mashima, et al., J. Organomet. Chem, Bd. 428, S. 213 (1992)) offenbart ist. Zu spezifischen Beispielen für die Iridiumkomplexe gehören $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]\text{ClO}_4$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]\text{BF}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbđ})(\text{L})]\text{ClO}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbđ})(\text{L})]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{nbđ})(\text{L})]\text{BF}_4$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})\text{Cl}$, $\text{Ir}(\text{nbđ})(\text{L})\text{Cl}$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})\text{Br}$, und $\text{Ir}(\text{nbđ})(\text{L})\text{Br}$.

[0030] Das erfindungsgemäße Oligomer oder Polymer umfasst eine Struktureinheit, die durch Formel (III) wiedergegeben wird:



worin Ar und k wie vorstehend definiert sind.

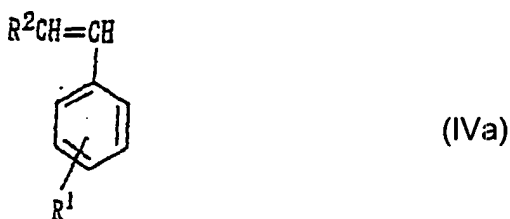
[0031] Das Polymer schließt vorzugsweise ein Copolymer ein, das die Struktureinheit, die durch Formel (III) wiedergegeben wird, und eine Struktureinheit, die durch Formel (IV) wiedergegeben wird, und/oder eine Struktureinheit, die durch Formel (V) wiedergegeben wird, umfasst:



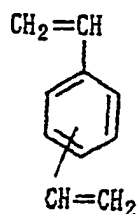
worin Ar und k wie vorstehend definiert sind; R^1 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe oder ein Halogenatom bedeutet; R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; l und m jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 1000 bedeuten, mit der Maßgabe, dass l und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und dass $(k+1+m)$ im Bereich von 10 bis 1000 liegt.

[0032] In Formel (IV) schließt R^1 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, und t-Butyl, eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy und ein Halogenatom wie Fluor, Chlor und Brom ein.

[0033] Das Oligomer oder Polymer, das die Einheit (III) umfasst, wird durch Polymerisieren des Phosphinderivats von Formel (I) erhalten. Das Polymer, das die Einheiten (III) und (IV) und/oder (V) umfasst, wird durch Copolymerisieren des Phosphinderivats (I) und eines Styrolderivats, das durch Formel (IVa) wiedergegeben wird:



worin R^1 und R^2 wie vorstehend definiert sind, und/oder von Divinylbenzol, das durch Formel (Va) wiedergegeben wird:



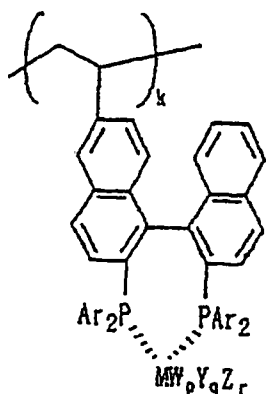
(Va)

erhalten.

[0034] Die Polymerisationsreaktion wird durch Verfahren wie eine Lösungspolymerisation und eine Suspensionspolymerisation durchgeführt. Zum Beispiel wird eine Lösung oder Suspension des Monomers bzw. der Monomeren in einem Lösungsmittel wie einer wässrigen Polyvinylalkohollösung, einem halogenierten Kohlenwasserstoff (z.B. Chloroform) oder einem Kohlenwasserstoff (z.B. Toluol) in ein Reaktionsgefäß in einer Inertatmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon) eingefüllt. Eine Azoverbindung (z.B. 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) oder Azobisisobutyronitril) oder ein Peroxid wird als Radikalpolymerisationsstarter zugegeben und das Gemisch wurde bei 60 bis 100°C unter Atmosphärendruck 1 Stunde bis 2 Tage lang reagieren gelassen.

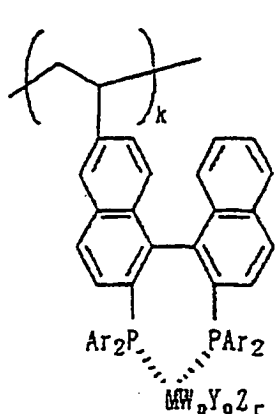
[0035] Das Copolymerisationsverhältnis der Einheiten (III), (IV) und (V), das durch das Molverhältnis k:l:m wiedergegeben wird, beträgt 2 bis 100:0 bis 1000:0 bis 1000, vorzugsweise 2 bis 100:100 bis 1000: 0 bis 1000. Die Polymerisationsgrade der Einheiten (III), (IV) und (V) werden durch k, l und bzw. m wiedergegeben und (k+l+m) liegt im Bereich von 10 bis 1000.

[0036] Das Oligomer oder Polymer mit der Struktureinheit (III) und das Polymer mit den Struktureinheiten (III) und (IV) und/oder (V) dienen als Ligand, der unter Bildung von Übergangsmetallkomplexen an ein Übergangsmetall koordiniert. Zu den gebildeten Übergangsmetallkomplexen gehören solche mit einer Struktureinheit, die durch Formel (V1) wiedergegeben wird:

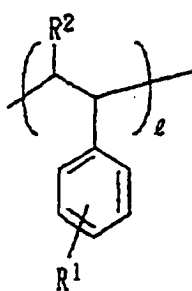


(VI)

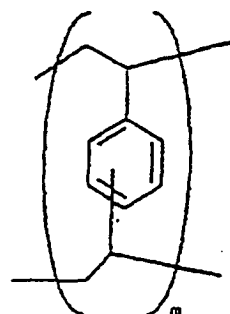
worin Ar, M, W, Y, Z, p, q, r und k wie vorstehend definiert sind, und solche, welche die folgende Struktureinheiten (VI), (IV) und (V) umfassen:



(VI)



(IV)



(V)

worin Ar, R¹, R², M, W, Y, Z, p, q, r, k, l und m wie vorstehend definiert sind.

[0037] Beispiele für die oligomeren oder polymeren Komplexe sind nachstehend beschrieben. In den nachstehend angegebenen Formeln haben cod, nbd, Ph, Ac, OAc, acac und OTf die gleichen Bedeutungen wie vorstehend definiert. "L" steht für einen Liganden der Formel (III) und soll speziell eine Struktureinheit bedeuten, die von 6-Vinyl-2,2'-bis(diarylphosphino)-1,1'-binaphthalin abgeleitet ist. Der Polymerisationsgrad k ist wie

vorstehend definiert (eine ganze Zahl von 2 bis 100). In diesen Beispielen kann das Polymer mit der Einheit (III) durch das Polymer mit den Einheiten (III), (IV) und (V) ersetzt werden.

Rhodiumkomplexe

[0038] Zu Rhodiumverbindungen, die als eine Rhodiumkomplexvorstufe verwendet werden, gehören RhCl_3 , RhBr_3 , RhI_3 , $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{OAc})]_2$, $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{OAc})]_2$, $\text{Rh}(\text{cod})(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{nbd})(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{OTf}$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{SbF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{OTf}$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{SbF}_6$.

[0039] Das in der Literatur (R.R. Schrock und J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., Bd. 93, S. 2397 (1971)) beschriebene Verfahren kann befolgt werden, um die Rhodiumkomplexe herzustellen. Zum Beispiel werden Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-hexafluorophosphat ($[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$) und L miteinander reagieren gelassen. Spezifische Beispiele für die so erhaltenen oligomeren oder polymeren Rhodiumkomplexe sind $\text{Rh}(\text{acac})_k(\text{L})$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_k(\text{L})$, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_k(\text{L})$, $[\text{Rh}_k(\text{cod})_k(\text{L})](\text{ClO}_4)_k$, $[\text{Rh}_k(\text{cod})_k(\text{L})](\text{BF}_4)_k$, $[\text{Rh}_k(\text{cod})_k(\text{L})](\text{PF}_6)_k$, $[\text{Rh}_k(\text{nbd})_k(\text{L})](\text{ClO}_4)_k$, $[\text{Rh}_k(\text{nbd})_k(\text{L})](\text{BF}_4)_k$ und $[\text{Rh}_k(\text{nbd})_k(\text{L})](\text{PF}_6)_k$.

Rutheniumkomplexe:

[0040] Zu Rutheniumverbindungen, die als eine Komplexvorstufe brauchbar sind, gehören $[\text{RuCl}_2(\text{benzol})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{benzol})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{benzol})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymol})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{p-cymol})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{p-cymol})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{mesitylen})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{mesitylen})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{mesitylen})]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{hexamethylbenzol})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{hexamethylbenzol})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{hexamethylbenzol})]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{Ru}(\text{cod})]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{Ru}(\text{nbd})]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{Ru}(\text{cod})]_2$ und $[(\pi\text{-Methallyl})\text{-Ru}(\text{nbd})]_2$.

[0041] Die Rutheniumkomplexe werden beispielsweise durch Erwärmen von Bis[ruthenium(p-cymol)iodid] ($[\text{RuI}_2(\text{p-cymol})]_2$) und L in Methylenchlorid mit Rühren hergestellt, wie es in der Literatur (K. Mashima, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 1208 (1989)) gelehrt wird. Spezifische Beispiele für die oligomeren oder polymeren Rutheniumkomplexe sind $[\text{Ru}_k\text{Cl}_k(\text{benzol})_k(\text{L})]\text{Cl}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Br}_k(\text{benzol})_k(\text{L})]\text{Br}_k$, $[\text{Ru}_k\text{I}_k(\text{benzol})_k(\text{L})]\text{I}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Cl}_k(\text{p-cymol})_k(\text{L})]\text{Cl}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Br}_k(\text{p-cymol})_k(\text{L})]\text{Br}_k$, $[\text{Ru}_k\text{I}_k(\text{p-cymol})_k(\text{L})]\text{I}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Cl}_k(\text{mesitylen})_k(\text{L})]\text{Cl}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Br}_k(\text{mesitylen})_k(\text{L})]\text{Br}_k$, $[\text{Ru}_k\text{I}_k(\text{mesitylen})_k(\text{L})]\text{I}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Cl}_k(\text{hexamethylbenzol})_k(\text{L})]\text{Cl}_k$, $[\text{Ru}_k\text{Br}_k(\text{hexamethylbenzol})_k(\text{L})]\text{Br}_k$ und $[\text{Ru}_k\text{I}_k(\text{hexamethylbenzol})_k(\text{L})]\text{I}_k$.

Palladiumkomplexe

[0042] Zu Palladiumverbindungen, welche als eine Palladiumkomplexvorstufe verwendet werden können, gehören PdCl_2 , PdBr_2 , PdI_2 , $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdCl}]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdBr}]_2$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{PdI}]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{PdCl}]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{PdBr}]_2$, $[(\pi\text{-Methallyl})\text{PdI}]_2$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdI}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{PdBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{PdI}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, $\text{PdBr}_2(\text{cod})$, $\text{PdI}_2(\text{cod})$, $\text{PdCl}_2(\text{nbd})$, $\text{PdBr}_2(\text{nbd})$, $\text{PdI}_2(\text{nbd})$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

[0043] Palladiumkomplexe werden beispielsweise hergestellt, indem man L und π -Allylpalladiumchlorid ($[(\pi\text{-Allyl})\text{PdCl}]_2$) gemäß dem Verfahren reagieren lässt, das in der Literatur (Y. Uozumi und T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc., Bd. 113, S. 9887 (1991)) offenbart ist. Spezifische Beispiele für die oligomeren oder polymeren Palladiumkomplexe sind $(\text{PdCl}_2)_k(\text{L})$, $[(\pi\text{-Allyl})\text{Pd}]_k(\text{L})$, $[\text{Pd}_k(\text{L})](\text{ClO}_4)_k$, $[\text{Pd}_k(\text{L})](\text{PF}_6)_k$ und $[\text{Pd}_k(\text{L})](\text{BF}_4)_k$.

Iridiumkomplexe:

[0044] Zu Iridiumverbindungen, die als eine Iridiumkomplexvorstufe verwendet werden, gehören IrCl_3 , IrBr_3 , IrI_3 , $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OAc})]_2$, $[\text{Ir}(\text{nbd})(\text{OAc})]_2$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$, $\text{Ir}(\text{nbd})(\text{acac})$, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbd})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Ir}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Ir}(\text{nbd})_2]\text{BPh}_4$.

[0045] Die Iridiumkomplexe werden beispielsweise hergestellt, indem man L und [(1,5-Cyclooctadien)(acetonitril)iridium]tetrafluorborat ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$) in Tetrahydrofuran gemäß dem Verfahren rührt, das in der Literatur (K. Mashima, et al., J. Organomet. Chem., Bd. 428, S. 213 (1992)) offenbart ist. Zu speziellen Beispielen für die oligomeren oder polymeren Iridiumkomplexe gehören $[\text{Ir}_k(\text{cod})_k(\text{L})](\text{ClO}_4)_k$, $[\text{Ir}_k(\text{cod})_k(\text{L})](\text{PF}_6)_k$, $[\text{Ir}_k(\text{cod})_k(\text{L})](\text{BF}_4)_k$, $[\text{Ir}_k(\text{nbd})_k(\text{L})](\text{ClO}_4)_k$, $[\text{Ir}_k(\text{nbd})_k(\text{L})](\text{PF}_6)_k$, $[\text{Ir}_k(\text{nbd})_k(\text{L})](\text{BF}_4)_k$, $\text{Ir}_k(\text{cod})_k(\text{L})\text{Cl}_k$, $\text{Ir}_k(\text{nbd})_k(\text{L})\text{Cl}_k$, $\text{Ir}_k(\text{cod})_k(\text{L})\text{Br}_k$ und $\text{Ir}_k(\text{nbd})_k(\text{L})\text{Br}_k$.

[0046] Der oligomere oder polymere Übergangsmetallkomplex mit der Struktureinheit (VI) wird vorzugsweise durch Polymerisieren des Übergangsmetallkomplexes (II) oder Reagierenlassen eines Polymers mit der Struktureinheit (III), das durch Polymerisieren des Phosphinderivats (I) erhalten wurde, mit einer Übergangsmetallverbindung hergestellt. Der polymere Übergangsmetallkomplex mit den Struktureinheiten (VI), (IV) und (V) wird vorzugsweise durch Copolymerisieren des Übergangsmetallkomplexes (II), des Styrolderivats (IVa) und

des Divinylbenzols (Va) oder durch Reagierenlassen eines Copolymers mit den Struktureinheiten (III), (IV) und (V), das durch Copolymerisieren des Phosphinderivats (I), des Styrolderivats (IVa) und des Divinylbenzols (Va) erhalten wurde, mit einer Übergangsmetallverbindung hergestellt.

[0047] Die Polymerisationsreaktion erfolgt durch Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation und dergleichen. Zum Beispiel wird eine Lösung oder Suspension des Monomers bzw. der Monomere in einem Lösungsmittel wie einer wässrigen Polyvinylalkohollösung, einem halogenierten Kohlenwasserstoff (z.B. Chloroform) oder einem Kohlenwasserstoff (z.B. Toluol) in ein Reaktionsgefäß in einer Inertatmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon) eingefüllt. Eine Azoverbindung (z.B. 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) oder Azobisisobutyronitril) oder ein Peroxid wird als Radikalpolymerisationsstarter zugegeben und das Gemisch wurde bei 60 bis 100°C unter Atmosphärendruck 1 Stunde bis 2 Tage lang reagieren gelassen.

[0048] Das Copolymerisationsverhältnis der Einheiten (VI), (IV) und (V), das durch das Molverhältnis k:l:m wiedergegeben wird, beträgt 2 bis 100:0 bis 1000:0 bis 1000, vorzugsweise 2 bis 100:100 bis 1000:0 bis 1000. Die Polymerisationsgrade der Einheiten (VI), (IV) und (V) werden durch k, l bzw. m wiedergegeben und (k+l+m) liegt im Bereich von 10 bis 1000.

[0049] Der oligomere oder polymere Übergangsmetallkomplex mit der Struktureinheit (VI) und der polymere Übergangsmetallkomplex mit den Struktureinheiten (VI) und (IV) und/oder (V) sind als Katalysator für eine asymmetrische Synthese brauchbar. Zum Beispiel katalysieren sie die asymmetrische Hydrierung einer Olefinverbindung (A) zum Erhalten einer optisch aktiven Aminosäureverbindung (B):



worin R_3 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bedeutet; R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe bedeutet; R^5 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkoxygruppe bedeutet; und * ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzeigt.

[0050] Das heißt, eine optisch aktive Aminosäureverbindung (B) mit einer gewünschten absoluten Konfiguration kann durch die vorstehende Reaktion synthetisiert werden, die in Gegenwart eines Übergangskomplexes, der als Ligand entweder die (R)-Form oder die (S)-Form des Phosphinderivats (I) aufweist, oder des Oligomers oder Polymers (III) als Katalysator durchgeführt wird.

[0051] In den Formeln (A) und (B) gehört zu der Alkylgruppe als R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl, welche mit einem Halogenatom, einer Alkoxygruppe usw. substituiert sein kann. Zu der Arylgruppe als R^3 , R^4 oder R^5 gehört eine Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen wie Phenyl oder Naphthyl, welche mit einer niederen Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, Isobutyl), einem Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom), einer niederen Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy), einer halogenierten niederen Alkylgruppe (z.B. Trifluormethyl, Trichlormethyl), einer Benzyloxygruppe usw. substituiert sein kann. Zu der substituierten oder unsubstituierten Arylgruppe gehören vorzugsweise Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Trifluormethylphenyl und 2-, 3- oder 4-Tolyl.

[0052] Zu der Aralkylgruppe, die durch R^4 wiedergegeben wird, gehört vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Benzylgruppe, welche substituiert sein kann. Zu der Aralkoxygruppe als R^5 gehört vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aralkoxygruppe mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Benzyloxygruppe, welche substituiert sein kann. Zu Substituenten für die Aralkylgruppe und die Aralkoxygruppe gehören eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, Isobutyl), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom), eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy), eine halogenierte niedere Alkylgruppe (z.B. Trifluormethyl, Trichlormethyl) und eine Benzyloxygruppe.

[0053] Zu der Alkylgruppe als R^4 oder R^5 gehört vorzugsweise eine niedere Alkylgruppe, insbesondere eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, t-Butyl- und Isobutylgruppen.

[0054] Zu der Alkoxygruppe als R^5 gehört vorzugsweise eine niedere Alkoxygruppe, insbesondere eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy- und t-Butoxygruppen.

[0055] Es können beliebige Lösungsmittel verwendet werden, welche die Reaktion nicht behindern. Zu

brauchbaren Lösungsmitteln gehören Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol und Benzylalkohol; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Dioxolan und Tetrahydrofuran; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan; Ester wie Ethylacetat; Nitrile wie Acetonitril; und Amide wie N,N-Dimethylformamid. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon in einem geeigneten Mischungsverhältnis verwendet werden. Das Lösungsmittel wird gewöhnlich in einer Menge von 1 bis 1000 Volumenteilen, vorzugsweise 2 bis 500 Volumenteilen, noch mehr bevorzugt 2 bis 20 Volumenteilen pro Gewichtsteil der Verbindung (A) verwendet.

[0056] Der Komplexkatalysator wird vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,01 bis 10 mol-%, insbesondere 0,05 bis 5 mol-%, hinsichtlich des Übergangsmetallkomplexes (II) oder des oligomeren oder polymeren Übergangsmetallkomplexes mit der Einheit (VI) oder des polymeren Übergangsmetallkomplexes mit den Einheiten (VI) und (IV) und/oder (V), bezogen auf das Reaktionssubstrat verwendet.

[0057] Die Reaktion wird gewöhnlich bei ungefähr 10 bis 100°C, vorzugsweise ungefähr 20 bis 50°C unter einem Wasserstoffdruck von ungefähr 2 bis 120 atm ungefähr 10 Minuten bis 30 Stunden lang durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen können je nach der Menge des verwendeten Reaktanten und dergleichen abgeändert werden.

[0058] Nach der Reaktion kann der oligomere oder polymere Übergangsmetallkomplex, der die Einheit (VI) oder die Einheiten (VI) und (IV) und/oder (V) umfasst, durch einfache Mittel wie Zentrifugation oder Filtration praktisch vollständig von dem Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Der so wiedergewonnene Katalysator kann wiederverwendet werden.

[0059] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf Beispiele ausführlicher veranschaulicht, aber es versteht sich, dass die Erfindung nicht als auf diese Beispiele beschränkt aufgefasst werden soll und dass verschiedene Änderungen und Abwandlungen darin vorgenommen werden können, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen.

[0060] In den Beispielen erfolgten die Messungen der physikalischen Eigenschaften mit den folgenden Geräten.

¹H-NMR: JMN-EX-270 (270 MHz), hergestellt von JEOL, Ltd.

³¹P-NMR: JMN-EX-270 (109 MHz), hergestellt von JEOL, Ltd.

Spezifische Drehung: DIP-360, hergestellt von JASCO, Inc.

GLC: GC-15A, hergestellt von Shimadzu Corp.

Masse: QP-1000, hergestellt von Shimadzu Corp.

Beispiel 1

Synthese von (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin

(1) Synthese von (R)-2,2'-bis(trifluormethansulfonyloxy)-1,1'-binaphthalin

[0061] In 181 ml Methylenchlorid wurden 36,2 g (127 mmol) (R)-Binaphthol und 25,2 g (319 mmol) Pyridin gelöst und die Lösung wurde auf 0°C gekühlt. Zu der Lösung wurden 76,5 ml (271 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid tropfenweise zugegeben, gefolgt von 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml 2N Chlorwasserstoffsäure gewaschen. Die organische Schicht wurde nacheinander mit Wasser und einer wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, wobei 69,3 g eines Rohprodukts erhalten wurden. Eine Umkristallisation aus 280 ml Hexan ergab 64,1 g (92 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7,25–8,15 (m, aromatisch)

(2) Synthese von (R)-2'-Diphenylphosphinyl-2-(trifluormethansulfonyloxy)-1,1'-binaphthalin

[0062] In 100 ml Dimethylsulfoxid wurden 11 g (20 mmol) (R)-2,2'-Bis(trifluormethansulfonyloxy)-1,1'-binaphthalin, 0,225 g (50 mol-%) Palladiumacetat und 0,43 g (50 mol-%) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan gelöst und das Gemisch wurde 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung von 8,08 g (40 mmol) Diphenylphosphinoxid und 20 ml Diisopropylethylamin in 100 ml Dimethylsulfoxid wurde dazugegeben, gefolgt von 12 Stunden Rühren bei 100°C. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und 75 ml Methylenchlorid wurden dazugegeben. Die Lösung wurde in einem Eisbad gekühlt und 100 ml 2N Chlorwasserstoffsäure wurden langsam hineingetroppft, gefolgt von 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur. Nach der Flüssig-Flüssig-Trennung wurde die wässrige Schicht mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigte organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, gefolgt von einer Konzentration. Der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Hexan/Ethylacetat = 4:1 bis 1:4) gereinigt, wobei 11,5 g (96 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung als gelblich-weiße Kristalle erhalten wurden.

ten wurden.

$[\alpha]_D^{25}$: +44,45° (c = 0,50, CHCl₃)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7,0–8,01 (m, aromatisch)

³¹P-NMR (CDCl₃) δ: 28,73 (s)

(3) Synthese von (R)-2'-Diphenylphosphinyl-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin

[0063] Ein Gemisch aus 11,5 g (19,2 mmol) (R)-2'-Diphenylphosphinyl-2-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthalin, 2,42 g (57,6 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat, 75 ml Tetrahydrofuran und 25 ml gereinigtem Wasser wurde über Nacht gerührt. Tetrahydrofuran wurde durch Abdampfen unter vermindertem Druck entfernt, 30 ml Toluol und 50 ml 2N Chlorwasserstoffsäure wurden zu dem Rückstand zugegeben und das Gemisch wurde gerührt, gefolgt von einer Flüssig-Flüssig-Trennung. Die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde abgedampft, wobei 9,03 g (100 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

(4) Synthese von (R)-6-Brom-2'-diphenylphosphinyl-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin

[0064] In 150 ml Dioxan wurden 4 g (8,49 mmol) (R)-2'-Diphenylphosphinyl-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin gelöst und eine Lösung von 1,75 ml (34 mmol) Brom in 20 ml Dioxan wurde bei 5°C tropfenweise zu der Lösung zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die organische Schicht wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der resultierende gelbe Feststoff wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Methylenchlorid/Ethylacetat = 1/1) gereinigt, wobei 4,06 g (87 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 9,05 (bs, 1H), 7,95–7,17 (m, 2N), 7,65–7,53 (m, 7H), 7,42–7,32 (m, 2H), 7,26–7,17 (m, 2H), 7,06–6,88 (m, 3H), 6,81–6,72 (m, 2H), 6,27 (d, J = 8,91 Hz, 1H)

³¹P-NMR (CDCl₃) δ: 31,26 (s)

(5) Synthese von (R)-6-Brom-2'-diphenylphosphino-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin

[0065] In 40 ml Xylol wurden 3,09 g (5,63 mmol) (R)-6-Brom-2'-diphenylphosphinyl-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin gelöst und zu der Lösung wurden 15,7 ml (112 mmol) Triethylamin zugegeben. Außerdem wurden 5,7 ml (56,4 mmol) Trichlorsilan zu der Lösung zugegeben, gefolgt von 22 Stunden Rühren bei 110°C. Eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung wurde zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Das Salz wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat wurde mit Toluol gewaschen. Die durch Flüssig-Flüssig-Trennung abgetrennte organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde abgedampft. Der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Chloroform) gereinigt, wobei 1,94 g (65 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7,96–7,80 (m, 4H), 7,52–7,43 (m, 2N), 7,33–6,98 (m, 14H), 6,55 (d, J = 8,91 Hz, 1H), 4,62 (s, 1H)

³¹P-NMR (CDCl₃) δ: -12,82 (s)

(6) Synthese von (R)-6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin

[0066] In 12 ml Dimethylformamid wurden 1,0 g (1,88 mmol) (R)-6-Brom-2'-diphenylphosphinyl-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin, 10 mg (0,182 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (Pd(PPh₃)₄), 0,4 ml (2,87 mmol) 2-Vinyl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan und 0,965 g (4,54 mmol) tertiäres Kaliumphosphat-monohydrat gelöst und 16 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Schicht wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Chloroform) gereinigt, wobei 618 mg (68 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7,95–7,86 (m, 3H), 7,72 (bs, 1H), 7,54–7,01 (m, 16H), 6,79 (dd, J = 17,15, 10,55 Hz, 1H), 6,69 (d, J = 8,91 Hz, 1H), 5,70 (d, J = 17,15 Hz, 1H), 5,22 (d, J = 10,55 Hz, 1H), 4,53 (s, 1H)

³¹P-NMR (CDCl₃) δ: -13,01 (s)

(7) Synthese von (R)-6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthalin

[0067] 60 % Natriumhydrid (434,3 mg, 10,9 mmol) wurde mit Hexan gewaschen und 4,00 g (8,32 mmol)

(R)-6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-hydroxy-1,1'-binaphthalin und 70 ml Tetrahydrofuran wurden dazugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren. Zu dem Gemisch wurden 1,55 ml (10,4 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei -78°C zugegeben und das Gemisch wurde bei dieser Temperatur 1 Stunde gerührt. Eine wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung wurde zugegeben, um die Reaktion anzuhalten, und das Reaktionsgemisch wurde mit Toluol extrahiert. Die organische Schicht wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Hexan/Methylchlorid = 1/1) gereinigt, wobei 3,48 g (68 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8,04–7,82 (m, 4H), 7,54–7,42 (m, 3H), 7,33–6,77 (m, 15H), 5,79 (d, $J = 17,49$ Hz, 1H), 5,35 (d, $J = 10,89$ Hz, 1H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ : $-12,51$ (s)

(8) Synthese von (R)-6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-diphenylphosphinyl-1,1'-binaphthalin

[0068] In 4 ml Dimethylformamid wurden 366,6 mg (0,597 mmol) (R)-6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-trifluormethansulfonyloxy-1,1'-binaphthalin, 167,0 mg (0,826 mmol) Diphenylphosphinoxid, 29,0 mg ($5,49 \times 10^{-5}$ mmol) Dichlor[2-(diphenylphosphino)ethyl]nickel ($\text{NiCl}_2(\text{dppe})$) und 125,0 mg (1,11 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan gelöst und die Lösung wurde 28 Stunden bei 90°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen worden war, wurden Wasser und Methylenchlorid zugegeben, gefolgt von einer Flüssig-Flüssig-Trennung. Die organische Schicht wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Methylenchlorid/Ethylacetat = 1:0 bis 4:1) gereinigt, wobei 227,7 mg (57 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,90–7,54 (m, 5H), 7,41–6,70 (m, 26H), 6,49 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H), 5,69 (d, $J = 17,48$ Hz, 1H), 5,29 (d, $J = 11,32$ Hz, 1H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ : 27,94 (s), $-14,34$ (s)

(9) Synthese von (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin

[0069] Zu 30 ml Xylol wurden 1,66 g (2,50 mmol) (R)-6-Vinyl-2'-diphenylphosphino-2-diphenylphosphinyl-1,1'-binaphthalin, 3,2 ml (25,2 mmol) N,N-Dimethylanilin und 2,5 ml (24,7 mmol) Trichlorsilan gegeben und das Gemisch wurde 18 Stunden bei 90°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C gekühlt und 1N wässriges Natriumhydroxid wurde langsam dazugegeben. Die wässrige Schicht wurde abgetrennt und mit Toluol extrahiert. Die organische Schicht wurde nacheinander mit 1N Chlorwasserstoffsäure und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatografie (Methylenchlorid) gereinigt, wobei 1,65 g (100 %) der in der Überschrift angegebenen Verbindung erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,89–7,72 (m, 4H), 7,45–6,71 (m, 28H), 5,72 (d, $J = 17,48$ Hz, 1H), 5,27 (d, $J = 11,55$ Hz, 1H), 5,29 (d, $J = 11,32$ Hz, 1H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ : $-14,8$ (d, $J = 10,7$ Hz), $-14,9$ (d, $J = 10,7$ Hz)

Beispiel 2

(1) Suspensionscopolymerisation

[0070] Eine 0,4 %ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol wurde gut gerührt. Eine Lösung von 100 mg (0,126 mmol) (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin, 0,45 ml (3,93 mmol) Styrol, 0,035 ml (0,135 mmol) Divinylbenzol und 20,2 mg (0,0813 mmol) 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (nachstehend als V-65 bezeichnet) in Toluol (0,75 ml) wurde zu der Polyvinylalkohollösung bei 80°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 400 U/min 24 Stunden gerührt. Das resultierende Polymer wurde durch Filtration gesammelt, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein gelblich-weißer Feststoff (310 mg) erhalten wurde.

(2) Lösungscopolymerisation in Chloroform

[0071] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 100 mg (0,126 mmol) (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin, 0,42 ml (3,66 mmol) Styrol, 0,11 ml (0,424 mmol) Divinylbenzol, 20,1 mg (0,081 mmol) V-65 und 1,5 ml Chloroform gegeben und das Gemisch wurde 5 Stunden auf 70°C erwärmt. Zu dem verfestigten Reaktionsgemisch wurde Methanol zugegeben, wodurch sich ein weißer Niederschlag bildete, welcher durch Filtration gesammelt, nacheinander mit Methanol und Toluol gewaschen und unter vermindertem Druck getrock-

net wurde, wobei ein gelblich-weißer Feststoff (587 mg) erhalten wurde.

(3) Lösungscopolymerisation in Toluol

[0072] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 100 mg (0,126 mmol) (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin, 0,42 ml (3,66 mmol) Styrol, 0,11 ml (0,424 mmol) Divinylbenzol, 20,1 mg (0,081 mmol) V-65 und 1,5 ml Toluol gegeben und das Gemisch wurde 5 Stunden auf 70°C erwärmt. Zu dem verfestigten Reaktionsgemisch wurde Methanol zugegeben, um einen weißen Niederschlag zu bilden, welcher durch Filtration gesammelt, nacheinander mit Methanol und Toluol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wobei ein gelblich-weißer Feststoff (114 mg) erhalten wurde.

(4) Lösungscopolymerisation in Toluol

[0073] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 50 mg ($7,77 \times 10^{-2}$ mmol) (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin, 0,285 ml (2,48 mmol) Styrol, 19,31 ml (0,077 mmol) V-65 und 1,5 ml Toluol gegeben und das Gemisch wurde 16 Stunden auf 80°C erwärmt. Zu dem verfestigten Reaktionsgemisch wurde Methanol zugegeben, um einen weißen Niederschlag zu bilden, welcher durch Filtration gesammelt, mit Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wobei ein gelblich-weißer Feststoff (300 mg) erhalten wurde.

Beispiel 3

Reaktion zwischen Polymer und Dicarboxylacetylacetonatorhodium

[0074] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 11 mg ($2,71 \times 10^{-2}$ mmol) Di(1,5-cyclooctadien)rhodiumtetrafluorborat ($[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{JBF}_4]$), 215 mg (entsprechend $5,40 \times 10^{-2}$ mmol des Monomers) des in Beispiel 2–(4) erhaltenen Polymers und 4 ml Methylenchlorid gegeben und das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 14 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein gelblich-oranger Feststoff (214 mg) erhalten wurde.

Beispiel 4

Synthese von (1,5-Cyclooctadien)((R)-6-vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin)rhodium-tetrafluorborat:

[0075] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 11 mg ($2,71 \times 10^{-2}$ mmol) Di(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluorborat ($[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{JBF}_4]$), 17,6 mg ($2,71 \times 10^{-2}$ mmol) (R)-6-Vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin, das in Beispiel 1 erhalten wurde, und 4 ml Methylenchlorid gegeben und das Gemisch wurde 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck getrocknet, wobei die in der Überschrift angegebene Verbindung als ein gelblich-oranges Pulver (25 mg) erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,89–7,72 (m, 4H), 7,45–6,71 (m, 28H), 5,72 (d, J = 17,48 Hz, 1H), 5,27 (d, J = 11,55 Hz, 1H), 5,29 (d, J = 11,32 Hz, 1H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ : -14,8 (d, J = 10,7 Hz), -14,9 (d, J = 10,7 Hz)

Beispiel 5

(1) Suspensionscopolymerisation

[0076] Eine 0,4 %ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol wurde gut gerührt. Eine Lösung von 100 mg (0,126 mmol) (1,5-Cyclooctadien)((R)-6-vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin)rhodium-tetrafluorborat, das in Beispiel 4 erhalten wurde, 0,45 ml (3,93 mmol) Styrol, 0,035 ml (0,135 mmol) Divinylbenzol und 20,2 mg (0,0813 mmol) V-65 in Toluol (0,75 ml) wurde zu der Polyvinylalkohollösung bei 80°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 400 U/min 24 Stunden gerührt. Das resultierende Polymer wurde durch Filtration gesammelt, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein gelblich-oranger Feststoff (520 mg) erhalten wurde.

(2) Lösungscopolymerisation in Chloroform

[0077] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 100 mg (0,126 mmol) (1,5-Cyclooctadien)((R)-6-vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin)rhodium-tetrafluorborat, das in Beispiel 4 erhalten wurde, 0,42 ml (3,66 mmol)

Styrol, 0,11 ml (0,424 mmol) Divinylbenzol, 20,1 mg (0,081 mmol) V-65 und 1,5 ml Chloroform gegeben und das Gemisch wurde 5 Stunden auf 70°C erwärmt. Zu dem verfestigten Reaktionsgemisch wurde Methanol zugegeben, um einen weißen Niederschlag zu bilden, welcher durch Filtration gesammelt, nacheinander mit Methanol und Toluol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wobei ein gelblich-oranger Feststoff (560 mg) erhalten wurde.

(3) Lösungscopolymerisation in Toluol

[0078] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 100 mg (0,126 mmol) (1,5-Cyclooctadien)((R)-6-vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin)rhodium-tetrafluorborat, das in Beispiel 4 erhalten wurde, 0,42 ml (3,66 mmol) Styrol, 0,11 mg (0,424 mmol) Divinylbenzol, 20,1 mg (0,081 mmol) V-65 und 1,5 ml Toluol gegeben und das Gemisch wurde 5 Stunden auf 70°C erwärmt. Zu dem verfestigten Reaktionsgemisch wurde Methanol zugegeben, um einen weißen Niederschlag zu bilden, welcher durch Filtration gesammelt, nacheinander mit Methanol und Toluol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wobei ein gelblich-oranger Feststoff (560 mg) erhalten wurde.

(4) Lösungscopolymerisation in Toluol

[0079] In ein 20 ml-Schlenkrohr wurden 50 mg ($7,77 \times 10^{-2}$ mmol) (1,5-Cyclooctadien)((R)-6-vinyl-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin)rhodium-tetrafluorborat, das in Beispiel 4 erhalten wurde, 0,285 ml (2,48 mmol) Styrol, 19,31 mg (0,077 mmol) V-65 und 1,5 ml Toluol gegeben und das Gemisch wurde 16 Stunden auf 80°C erwärmt. Zu dem verfestigten Reaktionsgemisch wurde Methanol zugegeben, um einen weißen Niederschlag zu bilden, welcher durch Filtration gesammelt, mit Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wobei ein gelblich-weißer Feststoff (290 mg) erhalten wurde.

Beispiel 6

[0080] In einen 100 ml-Edelstahlautoklaven wurden 15 mg des in Beispiel 3 synthetisierten Rutheniumkomplexes (enthaltend $2,5 \times 10^{-2}$ mmol Rh), 700 mg (2,5 mmol) Methyl-(Z)- α -benzamidocinnamat und 7,5 ml Tetrahydrofuran gegeben und das Gemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 3 atm gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgezogen und filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Durch ¹H-NMR-Analyse wurde festgestellt, dass die Umwandlung 88 % betrug. Die optische Reinheit betrug 57 % ee, gemessen durch HPLC unter Verwendung einer chiralen Säule (Chiralcel OJ; 1,0 ml/min; 2-Propanol/Hexan = 1: 9).

Beispiel 7

Wiederverwendung des Katalysators:

[0081] In eine 50 ml-Druckflasche aus Glas wurden 15 mg des in Beispiel 3 synthetisierten Rhodiumkomplexes (enthaltend $2,5 \times 10^{-2}$ mmol Rh), 700 mg (2,5 mmol) Methyl-(Z)- α -benzamidocinnamat und 7,5 ml Tetrahydrofuran gegeben und das Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 3 atm gerührt. Die Umwandlung betrug 92 % und die optische Reinheit betrug 56 % ee.

[0082] Nach der Reaktion wurde die überstehende Flüssigkeit der Benzollösung, die das Reaktionsprodukt und das Substrat enthielt, mit einer Spritze in einer Argonatmosphäre entnommen. Die feste Phase wurde mit Benzol gewaschen. Zu dem so zurückgewonnenen Katalysator wurden 700 mg (2,5 mmol) Methyl-(Z)- α -benzamidocinnamat und 7,5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und die katalytische Reaktion wurde auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben durchgeführt. Die Umwandlung betrug 85 % und die optische Ausbeute betrug 54 % ee.

[0083] Der polymerhaltige Phosphinligand der Erfindung ist ein ausgezeichneter Ligand für eine asymmetrische Synthese. Ein Rhodium-, Ruthenium- oder ähnlicher Übergangsmetallkomplex des polymeren Phosphinliganden weist eine ausgezeichnete katalytische Leistung wie etwa katalytische Aktivität bei einer asymmetrischen Hydrierung auf. Da der Komplex in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, kann er durch Filtration leicht von dem Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Deshalb ist der Komplex ein überlegener Katalysator für den industriellen Einsatz.

Patentansprüche

1. Phosphinderivat, das durch Formel (I) wiedergegeben wird:



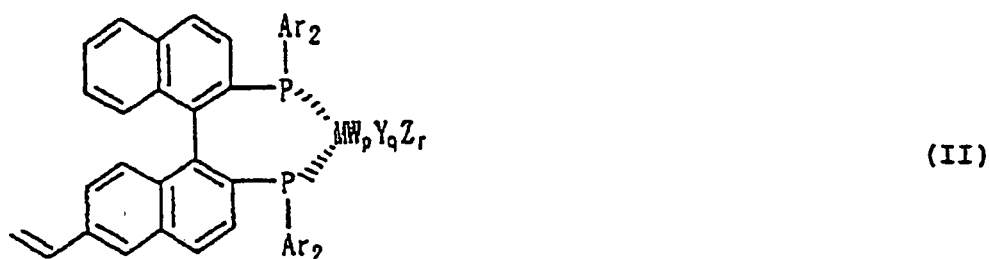
worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet.

2. Übergangsmetallkomplex, der durch Einwirkenlassen einer Übergangsmetallverbindung auf ein Phosphinderivat erhalten wird, das durch Formel (I) wiedergegeben wird:



worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet.

3. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 2, welcher durch Formel (II) wiedergegeben wird:



worin Ar wie in Anspruch 2 definiert ist; M Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Palladium bedeutet; W eine Allylgruppe, eine Methallylgruppe, 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, ein Halogenatom, eine Acetoxygruppe oder eine Acetylacetonatogruppe bedeutet; Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ClO_4 , BF_4 , PF_6 , BPh_4 (Tetra-phenylborat), OTf (Trifluormethansulfonyloxy) oder SbF_6 bedeutet; Z ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol bedeutet; p, q und r jeweils eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass p, q und r nicht gleichzeitig 0 bedeuten.

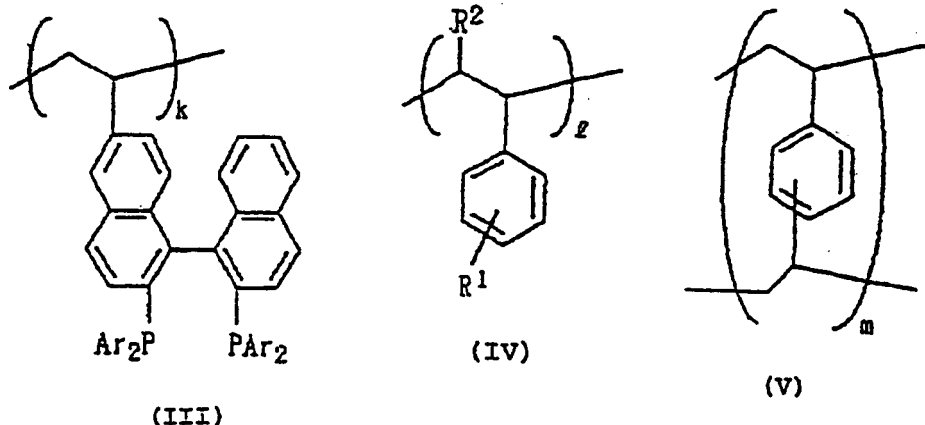
4. Oligomer oder Polymer mit einer Struktureinheit, die durch Formel (III) wiedergegeben wird:



worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet und k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet.

5. Polymer mit einer Struktureinheit, die durch Formel (III) wiedergegeben wird, und einer Struktureinheit, die durch Formel (IV) wiedergegeben wird, und/oder einer Struktureinheit, die durch Formel (V) wiedergege-

ben wird:



worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet; R¹ ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet; R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet; und l und m jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 1000 bedeuten, mit der Maßgabe, dass l und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und dass die Summe von k, l und m im Bereich von 10 bis 1000 liegt.

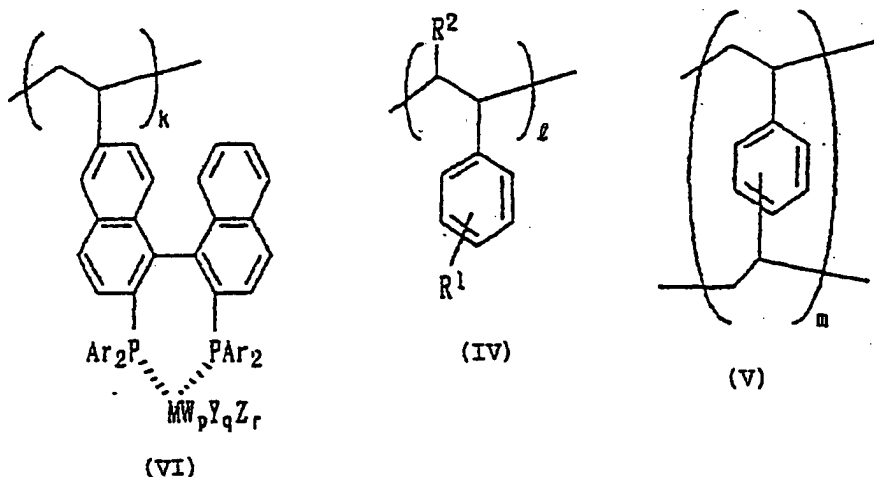
6. Übergangsmetallkomplex, der durch Reagierenlassen einer Übergangsmetallverbindung mit dem Oligomer oder Polymer nach Anspruch 4 oder 5 erhalten wird.

7. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 6, welcher eine Struktureinheit aufweist, die durch Formel (VI) wiedergegeben wird:



worin Ar und k wie in Anspruch 4 oder 5 definiert sind; M Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Palladium bedeutet; W eine Allylgruppe, eine Methallylgruppe, 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, ein Halogenatom, eine Acetoxygruppe oder eine Acetylacetonatogruppe bedeutet; Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ClO₄, BF₄, PF₆, BPh₄ (Tetraphenylborat), OTf (Trifluormethansulfonyloxy) oder SbF₆ bedeutet; Z ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol bedeutet; und p, q und r jeweils eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass p, q und r nicht gleichzeitig 0 bedeuten.

8. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 6, welcher eine Struktureinheit, die durch Formel (VI) wiedergegeben wird, und eine Struktureinheit, die durch Formel (IV) wiedergegeben wird, und/oder eine Struktureinheit, die durch Formel (V) wiedergegeben wird, aufweist:



worin Ar, R¹, R², k, l und m wie in Anspruch 4 oder 5 definiert sind, M Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Palladium bedeutet; W eine Allylgruppe, eine Methallylgruppe, 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, ein Halogenatom, eine Acetoxygruppe oder eine Acetylacetonatogruppe bedeutet; Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ClO₄, BF₄, PF₆, BPh₄ (Tetraphenylborat), OTf (Trifluormethansulfonyloxy) oder SbF₆ bedeutet; Z ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol bedeutet; und p, q und r jeweils eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass p, q und r nicht gleichzeitig 0 bedeuten.

9. Verfahren zum Herstellen eines Oligomers und Polymers mit einer Struktureinheit, die durch Formel (III) wiedergegeben wird:

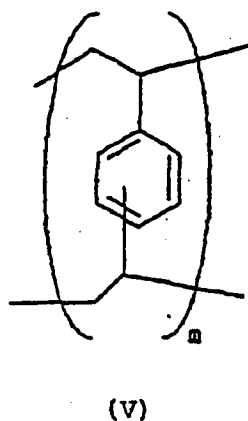
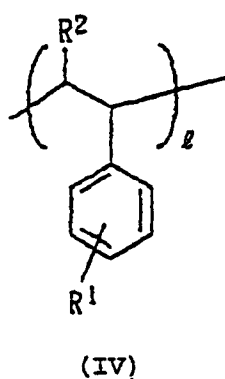
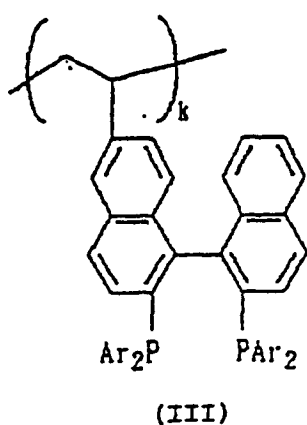


worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet; und k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet, umfassend eine Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation eines Phosphinderivats, das durch Formel (I) wiedergegeben wird:

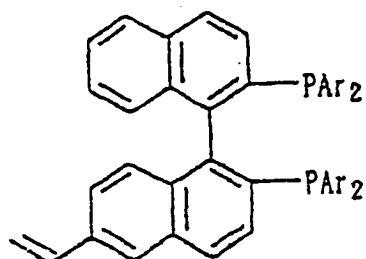


worin Ar wie vorstehend definiert ist.

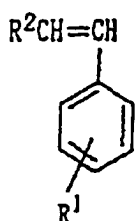
10. Verfahren zum Herstellen eines Copolymers mit einer Struktureinheit, die durch Formel (III) wiedergegeben wird, und einer Struktureinheit, die durch Formel (IV) wiedergegeben wird, und/oder einer Struktureinheit, die durch Formel (V) wiedergegeben wird:



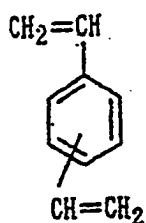
worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet; R¹ ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet; R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet; und l und m jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 1000 bedeuten, mit der Maßgabe, dass l und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und dass die Summe von k, l und m im Bereich von 10 bis 1000 liegt, umfassend eine Lösungscopolymerisation oder Suspensionscopolymerisation eines Phosphinderivats, das durch Formel (I) wiedergegeben wird:



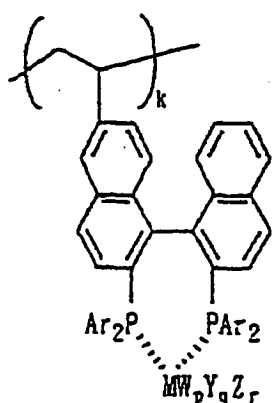
worin Ar wie vorstehend definiert ist, mit einem Styrolderivat, das durch Formel (IVa) wiedergegeben wird:



worin R¹ und R² wie vorstehend definiert sind, und/oder Divinylbenzol, das durch Formel (Va) wiedergegeben wird:

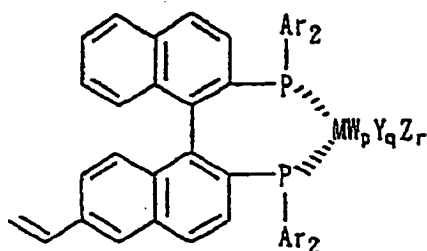


11. Verfahren zum Herstellen eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Struktureinheit, die durch Formel (VI) wiedergegeben wird:



(VI)

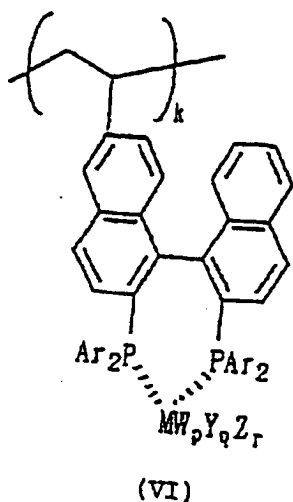
worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet; M Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Palladium bedeutet; W eine Allylgruppe, eine Methallylgruppe, 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, ein Halogenatom, eine Acetoxygruppe oder eine Acetylacetonatogruppe bedeutet; Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ClO_4 , BF_4 , PF_6 , BPh_4 (Tetraphenylborat), OTf (Trifluormethansulfonyloxy) oder SbF_6 bedeutet; Z ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol bedeutet; k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet; und p, q und r jeweils eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass p, q und r nicht gleichzeitig 0 bedeuten, umfassend eine Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation eines Übergangsmetallkomplexes; der durch Formel (II) wiedergegeben wird:



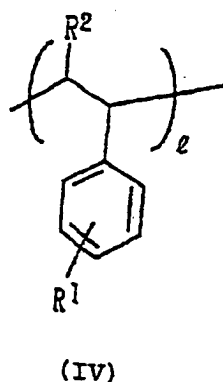
(II)

worin Ar, M, W, Y, Z, p, q und r wie vorstehend definiert sind.

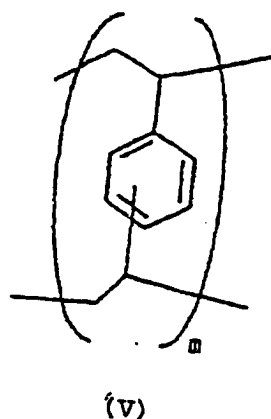
12. Verfahren zum Herstellen eines Übergangsmetallkomplexes mit einer Struktureinheit, die durch Formel (VI) wiedergegeben wird, und einer Struktureinheit, die durch Formel (IV) wiedergegeben wird, und/oder einer Struktureinheit, die durch Formel (V) wiedergegeben wird:



(VI)



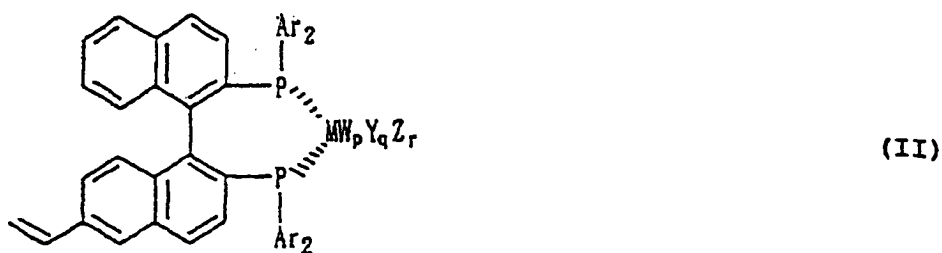
(IV)



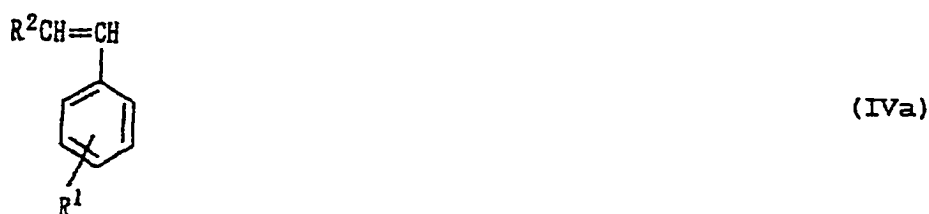
(V)

worin Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe bedeutet; R^1 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenatom bedeutet; R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet; M Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Palladium bedeutet; W eine Allylgruppe, eine Methallylgruppe, 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, ein Halogenatom, eine Acetoxygruppe oder eine Acetylacetonatogruppe bedeutet; Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ClO_4 , BF_4 , PF_6 , BPh_4 (Tetraphenylborat), OTf (Trifluormethansulfonyloxy) oder SbF_6 bedeutet; Z ein substituiertes oder unsubstituiertes

Benzol bedeutet; p, q und r jeweils eine Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Maßgabe, dass p, q und r nicht gleichzeitig 0 bedeuten; k eine ganze Zahl von 2 bis 100 bedeutet; und l und m jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 1000 bedeuten, mit der Maßgabe, dass l und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und dass die Summe von k, l und m im Bereich von 10 bis 1000 liegt, umfassend eine Lösungscopolymerisation oder Suspensionscopolymerisation eines Übergangsmetallkomplexes, der durch Formel (II) wiedergegeben wird:



worin Ar, M, W, Y, Z, p, q und r wie vorstehend definiert sind, mit einem Styrolderivat, das durch Formel (IVa) wiedergegeben wird:



worin R¹ und R² wie vorstehend definiert sind, und/oder Divinylbenzol, das durch Formel (Va) wiedergegeben wird:



13. Verfahren zum Herstellen einer optisch aktiven Aminosäureverbindung, die durch Formel (B) wiedergegeben wird:



worin R³ eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bedeutet; R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe bedeutet; R⁵ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkyloxygruppe bedeutet;

und * ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzeigt,

welches das asymmetrische Hydrieren einer Dehydroaminosäureverbindung, die durch Formel (A) wiedergegeben wird:



worin R³, R⁴ und R⁵ wie vorstehend definiert sind,

in Gegenwart eines Übergangsmetallkomplexes, wie er in Anspruch 6, 7 oder 8 dargelegt ist, umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen