

УДК 547.259.8 + 548.737 + 547.233

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИ-*трет*-БУТИЛ- α -ФЕРРОЦЕНИЛЭТИЛФОСФИНА

В.В. Дунина, О.Н. Горунова, М.В. Ливанцов, Ю.К. Гришин, Н.А. Катаева

(кафедра органической химии; e-mail: dunina@org.chem.msu.ru)

Оптически активный монодентатный третичный (S)- α -ферроценилэтилфосфин получен в одну стадию из соответствующего третичного (S)- α -ферроценилэтиламина. Сохранение энантиомерной чистоты α -C*-стереоцентра в фосфине после замены Me_2N -группы на ${}^t\text{Bu}_2\text{P}$ -фрагмент подтверждено методами ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{31}\text{P}$ с использованием N-хирального CN-палладацикла в качестве координативного дериватизирующего агента. Разработан новый метод синтеза этой конформационно стабильной CN-матрицы, обладающей высокой способностью к хиральному распознаванию.

Резко возросший интерес к хиральным монодентатным P-донорным лигандам обусловлен обнаруженной в последнее десятилетие их уникальной эффективностью в энантиоселективном катализе [1]. Действительно, сравнительно легко доступные монодентатные фосфины [2], фосфониты и аминоксиды [3], фосфиты [4] и фосфорамидиты [5] позволяют достигать оптических выходов 95–99% в катализе самых разнообразных реакций. Однако среди лигандов этого типа монодентатные ферроценосодержащие фосфины представлены крайне скудно. Кроме серии планарно-хиральных 2-замещенных ферроценилфосфинов (A) [6] известны лишь два 1-фосфа[1]ферроценофана (B) с хиральным P-заместителем [7] и один P*-хиральный фосфин (S_P)-FcP(Me)Ph [8]; можно отметить также один фосаферроцен (C), содержащий сконденсированное с пиненом Cr-кольцо [9] (схема 1).

В отличие от известных лигандов, в которых P-донор связан непосредственно с ферроценильным остовом (A, B) или даже вмонтирован в него (C), C*-хиральные 1-ферроценилалкилфосфины с атомом фосфора, удаленным на один атом углерода (D), практически неизвестны. Единственный представитель этого класса лигандов (R_C)-D (R = Ph)

упоминался в кратком сообщении [10] без указания метода синтеза и энантиомерной чистоты, а также без спектральных характеристик. Более того, даже рацемические фосфины этого типа представлены лишь одним соединением – (R,S)-D (R = CH₂OH) [11].

Интерес к энантиомерно чистым фосфопалладациклам [12] и их практическому применению [13], а также найденная недавно высокая диастереоселективность активации связи C–H в рацемическом 1-ферроценилэтилфосфине [14] подтолкнули нас к поиску эффективных путей получения оптически активных фосфинов типа D. Данное исследование посвящено разработке метода синтеза хирального третичного α -ферроценилэтилфосфина, основанного на стереоселективном замещении [15] амино-группы при C*-стереоцентре на фосфиновую.

Фосфин (S)-1 синтезирован нами с высоким выходом в одну стадию реакцией α -ферроценилэтиламина (S)-2 со вторичным фосфином ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$ в условиях, использованных нами ранее для синтеза рацемического фосфина 1 [14] (схема 2). Этот подход ранее широко применяли для синтеза бидентатных ферроценильных лигандов, например, дифосфинов типа Josiphos [16]. Следует отметить, что для син-

Схема 1

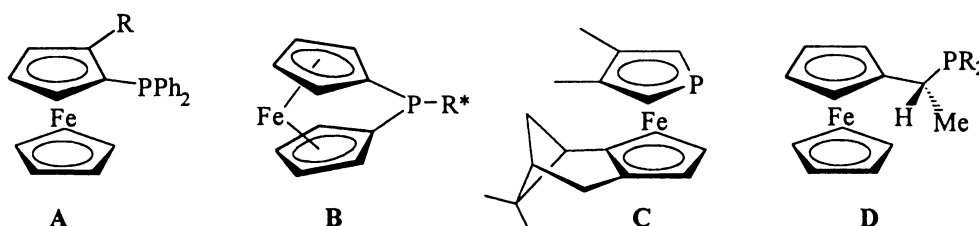
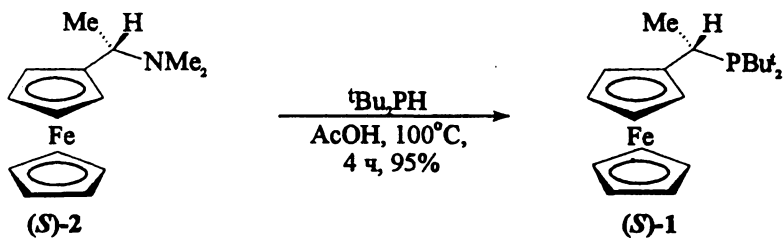


Схема 2



теза аналогичных монодентатных ахиральных фосфинов FcCH_2PR_2 ($\text{R} = \text{Ph}$ [17] CH_2OH [18]) и их рацемического аналога $(R,S)\text{-D}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$) [11] применяли двухстадийную процедуру, включающую синтез ферроценилалкиламмониевой соли и ее последующее взаимодействие с третичным фосфином.

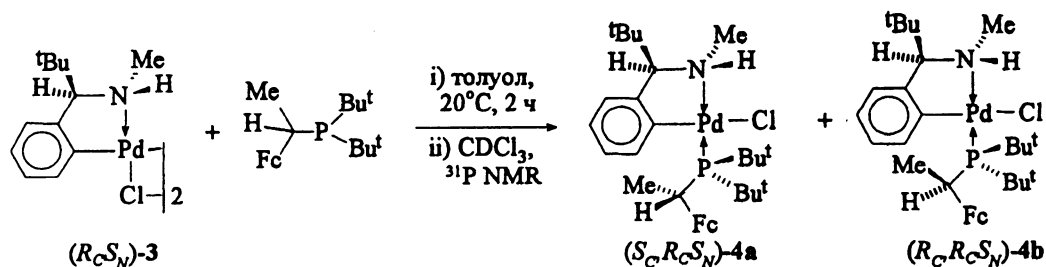
Хотя чрезвычайно высокая стереоселективность реакций нуклеофильного замещения при C^* -стереоцентре, занимающем вицинальное положение при ферроценильном (и других металлоценильных) ядре, известна уже много десятилетий, но истинные ее причины остаются дискуссионными [19]. Поскольку известны случаи некоторого уменьшения энантиомерной чистоты исходного субстрата в результате подобных реакций [20], а используемый нами метод N/P -замещения ранее применяли только к бидентатным субстратам [16], то эти обстоятельства потребовали корректной оценки энантиомерного состава как исходного амина $(S_C)\text{-}2$, так и полученного из него фосфина $(S_C)\text{-}1$.

Исходный амин $(S_C)\text{-}2$ был получен расщеплением соответствующего рацемата известным методом [21]. Его энантиомерная чистота (96% *ee*), была определена методом ЯМР ^1H с использованием (S) -миндальной кислоты в качестве хирального сольватирующего агента [22]. Энантиомерный состав фосфина $(S_C)\text{-}1$ был также определен методом ЯМР ^1H ,

но с применением N^* -хирального циклопалладированного реагента $(R_C S_N)\text{-}3$ для превращения смеси энантиомеров фосфина в диастереомерные частицы; реакцию проводили *in situ* во избежание искажений энантиомерного состава фосфина в ходе его очистки (схема 3).

Значительная дисперсия сигналов ЯМР ^{31}P двух диастереомеров **4a,b** ($\Delta\delta = 8.48$ м.д.), генерируемых *in situ* из скалемического фосфина $(S)\text{-}1$ (44% *ee*), свидетельствует о высокой эффективности димера $(R_C S_N)\text{-}3$ как хирального дериватизирующего агента. При аналогичном тестировании фосфина $(S)\text{-}1$, приготовленного из $(S)\text{-N,N}$ -диметил-1-ферроценилэтиламина высокой энантиомерной чистоты (96% *ee*), в спектре ЯМР ^{31}P обнаружены основной сигнал (δ 62.50 м.д.) и сигнал малой интенсивности (δ 70.98 м.д.) с соотношением значений интегральной интенсивности 98:2, что соответствует диастереомерной чистоте аддукта $(S_C, R_C S_N)\text{-}4\text{a}$, равной 96% *de*. В том же соотношении наблюдаются сигналы основного и минорного наборов в спектре ЯМР ^1H аддукта **4**, отвечающих $(S_C, R_C S_N)\text{-}$ и $(R_C, R_C S_N)\text{-}$ диастереомерам соответственно. Следует отметить, что по данным ТСХ разница в хроматографической подвижности диастереомерных аддуктов $(S_C, R_C S_N)\text{-}4\text{a}$ и $(R_C, R_C S_N)\text{-}4\text{b}$ достаточно велика (значения R_f составляют 0,59

Схема 3



и 0,33 соответственно), что открывает принципиальную возможность их эффективного разделения.

Спектральная характеристика свободного и координированного фосфина (S)-1

Структура нового фосфина (S)-1 подтверждена спектральными исследованиями как свободного лиганда, так и его аддукта с CN-палладациклом; химическая индивидуальность фосфина очевидна, поскольку в его спектре ЯМР ^{31}P присутствует один синглет. Спектр ЯМР ^1H выделенного аддукта ($S_C, R_C S_N$)-4a, измеренный в CDCl_3 , содержит все сигналы, ожидаемые для данной структуры. Следующие данные можно привести в подтверждение координации фосфина (S_C)-1 с CN-палладациклом: (i) в спектре 4a алифатические протоны фосфина смещены в слабые поля по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда (S_C)-1 ($\Delta\delta$ 0.4–0.6 м.д.); (ii) слабопольные координационные сдвиги наблюдались также и в спектрах ЯМР ^{31}P диастереомеров 4a,b ($\Delta\delta$ ~16.1 и 24.5 м.д. соответственно); (iii) сигнал протона α -CH CN-палладацикла в спектре ЯМР ^1H 4a представлен в виде дублета за счет его спин-спинового взаимодействия с ядром ^{31}P фосфина ($^4J_{\text{HP}}$ 6.4 Гц), что указывает на сохранение $\delta(R_C)$ -конформации CN-палладацикла, типичной для конформационно стабильных α -трет-Бузамещенных палладациклов [23–25].

Молекула аддукта ($S_C, R_C S_N$)-4a обнаруживает динамическую подвижность в растворах. В его спектре ЯМР ^1H , измеренном в d_8 -толуоле, сигнал ароматического протона $C^6\text{H}$ и синглет одной из P^tBu -групп существенно уширены по сравнению с другими сигналами. Резонно предположить, что это связано с ограничением свободы вращения объемистого фосфина вокруг связи Pd–P [26].

Получение циклопалладированного реагента ($R_C S_N$)-3

Ранее энантиомеры N^* -хирального циклопалладированного комплекса ($R_C S_N$)-3 были получены раскristализацией смеси диастереомерных

(S)-пролинатных производных рацемического димера 3 [27]. Однако низкие выходы при разделении диастереомеров (13–22%) стимулировали разработку альтернативного пути получения этой эффективной матрицы, основанного на использовании предварительно расщепленного [23] оптически активного первичного α -трет-бутилбензиламина (R)-5. Требуемый вторичный амин (R)-6 был получен в две стадии через промежуточное N-формильное производное (R)-7 (схема 4).

При спектральных исследованиях формамида обнаружено его существование в растворах в виде смесей геометрических Z/E-изомеров за счет затрудненного вращения относительно амидной C–N-связи [28]. При этом барьер вращения относительно этой связи весьма высок: коалесценция сигналов двух изомеров в спектрах ЯМР ^1H , измеренных в d_8 -толуоле, не наблюдалась даже при нагревании до 96°C.

Реакция циклопалладирования. В соответствии с результатами наших исследований палладирования рацемического вторичного амина (R,S)-6 [25], для достижения региоселективной активации ароматической связи C–H мы использовали в качестве палладирующего агента комплекс $[\text{PdI}_4]^{2-}$, генерируемый *in situ* (схема 5).

В отличие от рацемического димера 3, его энантиомерно чистый аналог ($R_C S_N$)-3 существует в растворе в виде почти эквимолярной смеси цис/транс-изомеров. Это заключение следует из удвоения сигналов протонов NH и $C^6\text{H}$.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на спектрометре "Varian VXR-400" (400 МГц и 169.1 МГц соответственно) при комнатной температуре в CDCl_3 (если не указано иное). Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P измеряли относительно ТМС (внутренний стандарт) и сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей соответственно (приведены относительно H_3PO_4);

Схема 4

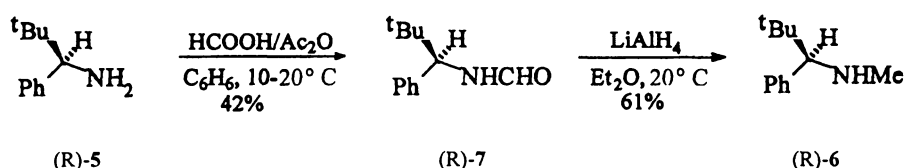
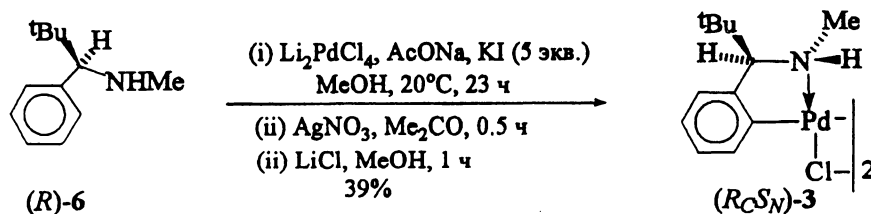


Схема 5



КССВ приведены в Гц, а химические сдвиги – в м.д. Отнесения сигналов сделаны на основании двойного гомоядерного резонанса. Удельное вращение измеряли на автоматическом поляриметре “ВНИЭКИ продмаш А1-ЕПО” при D-линии натрия. Все манипуляции со свободным фосфином проводились в токе аргона с использованием техники Шленка. Очистку растворителей проводили описанным ранее способом [24].

(S)-(-)-N,N-Диметил- α -ферроценилэтиламин (2) получен известным методом [21]; его энантиомерная чистота (>96% ee) определена методом ЯМР ^1H с использованием (S)-миндальной кислоты в качестве хирального сольватирующего агента [22]. Ди-*трет*-бутилфосфин синтезирован по описанной методике [31]. Оптически активный (98,2% ee) первичный (R_C)- α -*трет*-бутилбензиламин (5) приготовлен расщеплением соответствующего рацемата с N-ацетил-(R)-лейцином [23].

(S)- α -(Ди-*трет*-бутилфосфино)этилферроцен (1). Раствор (S)-(-)-N,N-диметил- α -ферроценилэтиламина (0,5565 г; 2,164 ммоль) и избытка $^t\text{Bu}_2\text{PH}$ (0,3955 г; 0,5 мл; 2,71 ммоль) в ледяной AcOH (6 мл) нагревали при 100°C в сосуде Шленка, контролируя ход реакции методом ЯМР ^{31}P . Через 3,5 ч растворитель и летучие примеси удаляли в вакууме (1 торр). После тщательного вакуумирования остатка были получены с выходом 98% (0,7603 г; 2,122 ммоль) желто-оранжевые кристаллы фосфина, который использовали далее без дополнительной очистки: $T_{\text{пл}} = 110\text{--}112^\circ\text{C}$; $R_f = 0,45$ (*Silufol*, бензол:ацетон:гексан 10:1:1); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +122$ (с 4,7, толуол). Найдено (%): P 9.08. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{FeP}$. Вычислено (%): P 8.64. ЯМР ^{31}P : δ 46.461 м.д. (с). ЯМР ^1H : δ 1.204 (д, 9H, $^3J_{\text{HP}}$ 14.0, Bu^t), 1.352 (д, 9H, $^3J_{\text{HP}}$ 14.4, Bu^t), 1.556 (дд, 3H, $^3J_{\text{HN}}$ 7.4, $^3J_{\text{HP}}$ 13.3, $\alpha\text{-Me}$), 3.820 (д.кв, 1H, $^3J_{\text{HN}}$ 7.4, $^2J_{\text{HP}}$ 7.8, $\alpha\text{-CH}$); 4.106 (с, 5H, незаме-

щенное Cp-кольцо), 4.202, 4.257, 4.492 (м, 3H, протоны C_5H_4 -фрагмента)*.

Скалемический (S,R)- α -(ди-*трет*-бутилфосфино)этилферроцен приготовлен аналогично из (S,R)-(-)-N,N-диметил- α -ферроценилэтиламина (0,4474 г; 1,74 ммоль) с энантиомерной чистотой 44% ee и $^t\text{Bu}_2\text{PH}$ (0,320 г; 2,19 ммоль) в ледяной AcOH (6 мл). ЯМР ^{31}P : δ 46.463 м.д. (с).

Синтез энантиомерно чистого циклопалладированного реагента ($R_C S_N$)-3

(а) (R_C)-N-формил- α -*трет*-бутилбензиламин (7). Смесь уксусного ангидрида (2 мл, 19 ммоль), абсолютированного перегонкой над металлическим натрием, и муравьиной кислоты (0,9 мл; 19 ммоль) нагревали при перемешивании 2 ч, добавляли при охлаждении (10°C) раствор первичного амина (R_C)-5 (1,157 г; 10 ммоль) в бензоле (13 мл). После перемешивания при комнатной температуре (2 ч) реакционную смесь разбавили бензолом (10 мл), промыли водой (2×10 мл); водный слой экстрагировали бензолом (2×10 мл). Объединенные органические вытяжки нейтрализовали сухим NaHCO_3 и насыщенным раствором Na_2CO_3 до прекращения выделения CO_2 и нейтральной реакции экстракта, последовательно промыли 1 M раствором HCl , водой и насыщенным раствором NaCl . После удаления бензола в вакууме и перекристаллизации маслообразного остатка из смеси эфир-гексан получили формамид (R_C)-7 (0,671 г; 4,183 ммоль) с выходом 42% в виде бесцветных игольчатых кристаллов: $R_f = 0,56$ (*Silufol*, бензол:ацетон = 1:1), $[\delta]_{\text{D}} 65.4$ (с 1.68, CHCl_3), $T_{\text{пл}} = 95^\circ\text{C}$. Найдено (%): C 75.34; H 9.13; N 7.16. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено (%): C 75.35; H 8.96; N 7.32.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , два набора сигналов Z/E-изомеров в соотношении 2,2:1,0); для основного Z-изомера: δ 0.939 (с, 9H, Bu^t), 4.903 (д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 9.6,

* Сигнал 4-го протона фрагмента C_5H_4 перекрывается с сигналом незамещенного Cp-кольца.

α -CH), 6.40 (уш.м, 1H, NH), 8.223 (дд, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 1.8, $^4J_{\text{HCNCH}}$ 0.8, C(O)H); для минорного E-изомера: δ 0.943 (с, 9H, Bu¹), 4.166 (д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 9.7, α -CH), ~7.15 (уш.м, 1H, NH), 8.107 (д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 11.7, C(O)H); сигналы ароматических протонов двух изомеров перекрываются в группу мультиплетов в области 7.15–7.36 м.д.

ЯМР ^1H (d_8 -толуол; два набора сигналов Z/E изомеров в соотношении 5.8:1); для основного Z-изомера: δ 0.908 (с, 9H, Bu¹), 5.036 (д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 9.8, α -CH), 8.279 (уш.д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 9.5, NH), 8.119 (дд, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 1.9, $^4J_{\text{HCNCH}}$ 0.6, C(O)H); для минорного E-изомера: δ 0.806 (с, 9H, Bu¹), 3.764 (д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 10.2, α -CH), 8.920 (уш.д, 1H, J_{cp} 10.7, NH), 7.968 (д, 1H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 11.2, C(O)H); сигналы ароматических протонов двух изомеров перекрываются в группу мультиплетов при 6.95–7.35 м.д.

(б) **(R)-N-метил-2-фенил-3,3-диметилпропиламин (6)**. К суспензии LiAlH₄ (0,2643 г; 6,964 ммоль) в эфире (25 мл) по каплям при перемешивании прибавили раствор формамида (R)-7 (0,6507 г; 0,3401 ммоль) в эфире (25 мл) и перемешивали при комнатной температуре (16 ч). К реакционной смеси медленно по каплям прибавили влажный эфир (3 мл) и затем H₂O (3 мл), органический и водный слои разделили. Водный слой обработали концентрированным NH₄OH (3 мл) до pH 10 и затем добавили NH₄Cl; после интенсивного перемешивания водный слой профильтровали и экстрагировали бензолом (3×10 мл). Эфирный слой экстрагировали 1 M раствором HCl, солянокислые вытяжки подщелачивали конц. NH₄OH до pH 11 и экстрагировали бензолом (3×30 мл); органический слой промыли водой (30 мл). Объединенные бензольные вытяжки тщательно сушили над KOH, профильтровали, растворитель удалили на роторе и после тщательного вакуумирования получили амин (R)-6 с выходом 61% (0,3646 г; 2,057 ммоль) в виде вязкой жидкости бледно-желтого цвета; $R_f = 0,75$ (бензол:ацетон, 1:1), $[\delta]_D^{+30,4}$ (с 3.4, MeOH). Амин использовался далее в реакциях циклопалладирования без дополнительной очистки. ЯМР ^1H : δ 0.902 (с, 9H, Bu¹), 1.627 (уш. с, 1H, NH), 2.209 (с, 3H, NMe), 3.215 (с, 1H, α -CH), 7.20–7.30 (м, 5H, Ph).

(в) **Ди- μ -хлоробис[(R_cS_N)-2-{2,2-диметил-1-(метиламино)пропил}фенил-C,N]дипалладий(II), (R_cS_N)-3**. К раствору (R_c)- α -трет-бутил-N-метилбензиламина **6** (0,3600 г; 2,031 ммоль) в MeOH (10 мл) прибавили Li₂PdCl₄ (0,5326 г; 2,031 ммоль), AcONa (0,8335 г; 10,1604 ммоль) и KI (1,6866 г;

10,1601 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре (23 ч), образовавшийся осадок отфильтровали и экстрагировали метанолом. Объединенные спиртовые вытяжки упарили досуха, остаток растворили в ацетоне (10 мл), обработали 50%-м избытком AgNO₃ (0,5177 г; 3,048 ммоль) в отсутствие света и перемешивали 30 мин. Осадок AgCl отфильтровали и промыли холодным MeOH (3×3 мл); объединенные органические вытяжки обработали LiCl (0,4307 г; 10,160 ммоль), перемешивали при комнатной температуре (3 ч) и упарили досуха. После хроматографической очистки на сухой колонке [109, 110] ($h = 3,5$ см, $d = 2,5$ см, элюенты гексан и эфир-гексан, 10:1) получили димерный комплекс (R_cS_N)-3 с выходом 39% (0,2500 г; 0,393 ммоль) в виде аморфного желтого порошка. $T_{\text{пл}} = 148$ – 149°C ; $R_f = 0,71$ (эфир:гексан 10:1); $[\delta]_D^{-170}$ (с 0.4; ДХМ). Найдено (%): C 45.33; H 5.88; N 4.22. C₂₄H₃₆Cl₂N₂Pd₂. Вычислено (%): C 45.30; H 5.70; N 4.40.

ЯМР ^1H (CDCl₃): δ 1.251 (с, 9H, Bu¹), 2.922 (д, 3H, $^3J_{\text{HCNH}}$ 6.2, NMe), 3.361 (с, 1H, α -CH), 3.460 (уш.м, 0.5H, NH), 3.595 (уш.м, 0.5H, NH), 6.888 (м, 2H, C₆H₄), 6.957 (м, 1H, C₆H₄), 7.134 (уш.м, $\Delta v_{1/2}$ 19.5, 1H, C⁶H); ЯМР ^1H (C₆D₆): δ 0.924 (с, 9H, Bu¹), 2.760 (уш.с, $\Delta v_{1/2}$ 5.5, 1H, α -CH), 2.413 (уш.с, $\Delta v_{1/2}$ 16, 1.5H, NMe), 2.357 (уш.с, $\Delta v_{1/2}$ 16, 1.5H, NMe), 3.217 (уш.м, $\Delta v_{1/2}$ 34, 1H, NH), 6.682 (м, 1H, C₆H₄), 6.930 (м, 2H, C₆H₄), 7.742 (уш.м, $\Delta v_{1/2}$ 15.5, 0.5H, C⁶H), 7.855 (уш.м, $\Delta v_{1/2}$ 17.5, 0.5H, C⁶H).

Определение энантиомерной чистоты фосфина (S_c)-1

(а) **Методика спектрального контроля**. Раствор фосфина (S)-1 (0,0225 г; 0,0627 ммоль) в толуоле (1 мл) прибавили к раствору энантиомерно чистого димера (R_cS_N)-3 (0,0200 г; 0,0314 ммоль) в толуоле (3 мл), перемешивали при комнатной температуре (0,5 ч) и упарили в вакууме досуха. Остаток растворили в CDCl₃ и измеряли спектр ЯМР ^{31}P (два сигнала в соотношении 98:2): δ 62.496 (с) и 70.981 (с).

(б) **Хлоро{(S_c)-1-(ди-трет-бутилфосфино)этилферроцен}[(R_cS_N)-2-{2,2-диметил-1-(метиламино)пропил}фенил-C,N]палладий(II), (S_cR_cS_N)-4a**. Хроматографированием описанной выше (а) реакционной смеси на сухой колонке ($h = 1,5$ см, $d = 2,0$ см; элюенты гексан, бензол и смесь бензол-ацетон 15:1) получен аналитически чистый образец аддукта **4a** (0,0412 г; 0,0609 ммоль) с выходом 97% в виде аморфного порошка желтого цвета. $T_{\text{пл}} =$

108–110°C; $R_f = 0,56$ (бензол:ацетон:гексан, 10:1:1); $[\alpha]_D^{20} +149^\circ$ (с 0.24, ДХМ). Найдено (%): С 56.64; Н 7.68; N 1.91. $C_{32}H_{49}ClNFePPd$. Вычислено (%): С 56.82; Н 7.30; N 2.07.

ЯМР 1H ($CDCl_3$): сигналы фосфина: δ 1.732 (д, 9H, $^3J_{HP}$ 12.9, PBu^t), 1.976 (д.д., 3H, $^3J_{HN}$ 7.2, $^3J_{HP}$ 9.6, α -Me), 4.402 (дк, 1H, $^3J_{HN}$ 5.5, $^2J_{HP}$ 8.3, α -CH); 3.850 (с, 5H, Cp), 3.83, 3.99, 4.11, 4.12 (м, 1H каж-дый, протоны фрагмента C_5H_4); сигналы CN-палладацикла: δ 1.378 (с, 9H, CBu^t), 2.740 (дд, 3H, $^3J_{HNH}$ 6.0, $^4J_{HP}$ 2.0, NMe), 3.459 (д, 1H, $^4J_{HP}$ 6.4, α -CH); 3.98 (уш.м, 1H, NH), 7.04–7.12 (м, 2H, C^4H+C^5H), 7.151 (дд, 1H, $^3J_{HN}$ 7.0, $^4J_{HN}$ 2.1, C^3H), 7.424 (уш.д, 1H, $^3J_{HN}$ 7.3, C^6H).

ЯМР 1H (d_8 -толуол): сигналы фосфина: δ 1.321 (уш.д, 9H, $^3J_{HP}$ 16.1, PBu^t), 1.672 (уш.д, 9H, $^3J_{HP}$ 11.4, PBu^t), 1.707 (дд, 3H, $^3J_{HN}$ 7.7, $^3J_{HP}$ 9.5, α -Me), 4.388 (дк, 1H, $^3J_{HN} \approx ^2J_{HP}$ 7.2, α -CH); 3.797 (с, 5H, Cp), 3.842 (м, 2H, C_5H_4), 3.880 и 4.367 (м, 1H, C_5H_4); сигналы CN-палладацикла: δ 1.251 (с, 9H, CBu^t), 2.507 (дд, 3H $^3J_{HNH}$ 6.1, $^4J_{HP}$ 2.3, NMe), 3.08

(д, 1H, $^4J_{HP}$ 6.4, α -CH); 4.137 (уш.м, 1H, NH), 6.91–7.14 (м, 3H, $C^4H+C^5H+C^3H$), 7.489 (уш.м, 1H, C^6H).

Заключение

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод, что замещение Me_2N -группы при C^* -стереоцентре монодентатного α -ферроцинилэтиламина на tBu_2P -фрагмент осуществляется с полным сохранением энантиомерной чистоты; сохранение абсолютной конфигурации исходного амина (S)-2 после его превращения в фосфин (S)-1 подтверждено рентгеноструктурным исследованием циклопалладированного производного этого фосфина [29]. Этот метод может рассматриваться как универсальный путь синтеза обширного семейства оптически активных α -ферроцинилалкилфосфинов, тем более что методы получения разнообразных исходных α -ферроцинилалкиламинов хорошо разработаны [30].

Определенную ценность представляет и новый метод синтеза конформационно стабильной N-хиральной CN-матрицы, обладающей высокой способностью к хиральному распознаванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда содействия отечественной науке (О.Н.Г.), а также РФФИ (проект 04-03-32986-а) и НАТО (грант PST.CLG.979757).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jerphagnon Th., Renaud J.-L., Bruneau Ch.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. **15**. P. 2101.
2. (a) *Hayashi T.* // *Acc. Chem. Res.* 2000. **33**. P. 354; (b) *Hamada Y., Sakaguchi K., Hatano K., Hara O.* // *Tetrahedron Lett.* 2001. **42**. P. 1297; (c) *Shimada T., Mukaide K., Shinohara A., Han J.W., Hayashi T. J.* // *Am. Chem. Soc.* 2002. **124**. P. 1584; (d) *Pakulski Z., Demchuk O.M., Frelek J., Luboradzki R., Pietrusiewicz K.M.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2004. P. 3913.
3. (a) *Komarov I.V., Börner A.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001. **40**. P. 1197; (b) *Junge K., Oehme G., Monsees A., Riermeier T., Dingerdisen U., Neller M.* // *J. Organomet. Chem.* 2003. **675**. P. 91; (c) *Fu Y., Hou G.-H.; Xie J.-H.; Xing L., Wang L.-X., Zhou Q.-L.* // *J. Org. Chem.* 2004. **69**. P. 8157.
4. (a) *Reetz M.T., Mehler G., Meiswinkel A., Sell Th.* // *Tetrahedron Lett.* 2002. **43**. P. 7941; (b) *Reetz M.T., Mehler G., Meiswinkel A.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. **15**. P. 2165; (c) *Reetz M.T., Li X.* // *Tetrahedron*. 2004. **60**. P. 9709.
5. (a) *Naasz R., Arnold L.A., Minnaard A.J., Feringa B.L.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001. **40**. P. 927; (b) *Li X., Jia X., Au-Yeung T.T.L., Lam K.-H., Lo T.W.H., Chan A.S.C.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003. **14**. P. 2687; (c) *Alexakis A., Polet D., Benhaim C., Rosset S.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. **15**. P. 2199; (d) *Guo X.-X., Xie J.-H., Hou G.-H. et al.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. **15**. P. 2231.
6. (a) *Pedersen H.L., Johannsen M.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1999. P. 2517; (b) *Enders D., Peters R., Lochman R., Runsink J.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2000. P. 2839; (c) *Pickett T.E., Richards Ch. J.* // *Tetrahedron Lett.* 2001. **42**. P. 3767; (d) *Turrin, C.-O., Chiffre J., Daran J.-Cl., de Montauzon D., Caminade A.-M., Manoury E., Balavoine G.; Majoral J.-P.* // *Tetrahedron*. 2001. **57**. P. 2521; (e) *Pedersen H.L., Johannsen M.* // *J. Org. Chem.* 2002. **67**. P. 7982; (f) *Jensen J.F., Sotofte I., Sorensen H.O., Johannsen M.* // *J. Org. Chem.* 2003. **68**. P. 1258; (g) *Pickett T.E., Roca F.X., Richards Ch.J.* // *J. Org. Chem.* 2003. **68**. P. 2592; (h) *Baillie C., Zhang L., Xiao J.* // *J. Org. Chem.* 2004. **69**. P. 7779.
7. *Brunner H., Klankermayer J., Zabel M.* // *J. Organomet. Chem.* 2000. **601**. P. 211.
8. *Colby E.A., Jamison T.F.* // *J. Org. Chem.* 2003. **68**. P. 156.
9. *Pala C., Podewils F., Salzer A., Englert U., Ganter Ch.* // *Tetrahedron*. 2000. **56**. P. 17.
10. *Murakami M., Minamida R., Itami K., Sawamura M., Ito Y.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2000. P. 2293.
11. *Ramakrishna T.V.V., Elias A.J., Vij A.* // *J. Organomet. Chem.* 2000. **602**. P. 125.
12. (a) *Dunina V.V., Gorunova O.N., Kuz'mina L.G., Livantsov M.V., Grishin Yu.K.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1999. **10**. P. 3951; (b) *Dunina V.V., Gorunova O.N., Livantsov M.V. et al.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2000. **11**. P. 3967; (c) *Dunina V.V., Razmyslova E.D., Gorunova O.N., Livantsov M.V., Grishin Yu.K.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2003. **14**. P. 2331.
13. *Dunina V.V., Gorunova O.N., Livantsov M.V., Grishin Yu.K.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2000. **11**. P. 2907.
14. *Dunina V.V., Gorunova O.N., Livantsov M.V., Grishin Yu.K., Kuz'mina L.G., Kataeva N.A., Churakov A.V.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2000. **3**. P. 354.
15. (a) *Marquarding D., Klusacek H., Gokel G., Hoffmann P., Ugi I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. **92**. P. 5389; (b) *Gokel G.W., Marquarding D., Ugi I.K.* // *J. Org. Chem.* 1972. **37**. P. 3052.
16. (a) *Richards Ch.J., Locke A.J.* // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1998. **9**. P. 2377; (b) *Abbenhuis H.C.L., Burckhardt U., Gramlich V., Togni A., Albinati A., Muller B.* // *Organometallics*. 1994. **13**. P. 4481; (c) *Barbaro P., Togni A.* // *Organometallics*. 1995. **14**. P. 3570; (d)

- Burckhardt U., Drommi D., Togni A. // *Inorg. Chim. Acta*. 1999. **296**. P. 183.
17. (a) Pauson P.L., Watts W.E. // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 2990; (b) Goodwin N.J., Henderson W., Nicholson Br.K. // *Inorg. Chim. Acta*. 1999. **295**. P. 18; (c) Barranco E.M., Crespo O., Gimeno M.C., Laguna A., Jones P.G., Ahrens B. // *Inorg. Chem.* 2000. **39**. P. 680.
18. (a) Goodwin N.J., Henderson W., Sarfo J.K. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1996. P. 1551; (b) Goodwin N.J., Henderson W., Nicholson Br.K., Sarfo J.K., Fawcett J., Russell D.R. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997. P. 4377.
19. (a) Richards J.H., Hill E.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. **81**. P. 3484; (b) Taudien S., Riant O., Kagan H.B. // *Tetrahedron Lett.* 1995. **36**. P. 3513; (c) Brunner A., Taudien S., Riant O., Kagan H.B. // *Chirality*. 1997. **9**. P. 478; (d) Tárraga A., Molina P., López J.L., Espinosa A., Evans D.J. // *Tetrahedron Lett.* 2002. **43**. P. 4717.
20. Lotz M., Ireland T., Perea J.J.A., Knochel P. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1999. **10**. P. 1839.
21. Gokel G.W., Ugi I.K. // *J. Chem. Education*. 1972. **49**. 294.
22. Kataeva N.A., Grishin Yu.K., Dunina V.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2001. **50**. P. 1323.
23. Дунина В.В., Казакова М.Ю., Гришин Ю.К., Мальшев О.Р., Казакова Е.И. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. С. 1375.
24. Dunina, V.V.; Kuz'mina, L.G.; Kazakova, M.Yu.; Gorunova, O.N.; Grishin, Yu.K.; Kazakova, E.I. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. P. 1029.
25. Dunina V.V., Gorunova O.N., Averina E.B., Grishin Yu.K., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. // *J. Organomet. Chem.* 2000. **603**. P. 138.
26. Albert J., Bosque R., Cadena J.M., Delgado S., Granell J. // *J. Organomet. Chem.* 2001. **634**. P. 83.
27. Дунина В.В., Гулюкина Н.С., Головань Е.Б., Налимова И.А., Белецкая И.П. // *Металлоорг. хим.* 1993. **6**. P. 36.
28. Yamada S. // *The amide linkage: selected structural aspects in chemistry, biochemistry and material science* / Eds. A. Greenberg, C.H. Breneman, J.F. Liebman. N.Y., 2000.
29. Горунова О.Н. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.
30. (a) Enders D., Lochtmann R., Raabe G. // *Syn. Lett.* 1996. P. 126; (b) Hayase T., Inoue Y., Shibata T., Soai K. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1996. **7**. P. 2509; (c) Glorian G., Macciejewski L., Brocard J., Agbossou Fr. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1997. **8**. P. 355; (d) Enders D., Lochtmann R., Meiers M., Müller St. // *Syn. Lett.* 1998. P. 1182; (e) Armstrong D.W., Lee J.T., Chang L.W. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 1998. **9**. P. 2043; (f) Iglesias L.E., Rebolledo Fr., Gotor V. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2000. **11**. P. 1047; (g) Fukuda Ts., Takehara A., Haniu N., Iwao M. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2000. **11**. P. 4083.
31. Hoffmann H., Schellenbeck P. // *Chem. Ber.* 1966. **99**. P. 1134.

Поступила в редакцию 10.06.05

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF DI-*tert*-BUTYL- α -FERROCENYLETHYLPHOSPHINE

V.V. Dunina, O.N. Gorunova, M.V. Livantsov, Yu.K. Grishin, N.A. Kataeva

(Division of Organic Chemistry)

Optically active monodentate tertiary (S)- α -ferrocenylethylphosphine was prepared in one step starting from the corresponding tertiary (S)- α -ferrocenylethylamine. The retention of enantiopurity of the α -C-stereocenter in the phosphine after the replacement of the Me₂N group by the *tert*-Bu₂P fragment was confirmed by means of ¹H and ³¹P NMR spectroscopy using N-chiral CN-palladacycle as coordinative chiral derivatizing agent. It was developed a new method of the preparation of the latter conformationally stable CN-matrix possessing high ability to chiral recognition.