

# Asymmetrische Katalyse 104<sup>1</sup>. Doppelte Stereoselektion in Rhodium-Katalysatoren bei der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure<sup>2</sup>

Henri Brunner<sup>\*</sup>, Ludwig Wagenhuber

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany

Eingegangen 26 April 1996

## Abstract

Optically active rhodium catalysts with double stereoselection were prepared from the optically active chelating phosphanes Diop and Norphos and  $\eta$ -1,5-cyclooctadiene rhodium complexes which contain the anions of optically active 1,3-diketones and 1,3-ketoimines based on camphor. Use of these complexes in the homogeneous enantioselective hydrogenation of (*Z*)- $\alpha$ -*N*-acetamidocinnamic acid to *N*-acetylphenylalanine gave optical inductions up to 90.7% and 92.3% *ee* for Diop and Norphos complexes, respectively. These results exceed those obtained with the corresponding phosphane–rhodium systems without additional optically active coligands.

## Zusammenfassung

Optisch aktive Rhodium-Katalysatoren mit doppelter Stereoselektion werden aus den optisch aktiven Chelatphosphanen Diop und Norphos sowie  $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-Rhodiumkomplexen dargestellt, die die Anionen optisch aktiver 1,3-Diketone und 1,3-Ketoimine auf Campherbasis als Coliganden enthalten. Beim Einsatz dieser Komplexe in der homogenen enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin ergeben sich optische Induktionen bis 90.7% *ee* für die Diopkomplexe bzw. 92.3% *ee* für die Norphoskomplexe. Diese Resultate liegen deutlich über den Werten für die entsprechenden Phosphan–Rhodiumsysteme ohne Zusatz optisch aktiver Coliganden.

**Keywords:** Catalysis; Diphenylphosphine; Rhodium; Chirality; Hydrogenation

## 1. Einleitung

In der enantioselektiven Hydrierung von Olefinen spielen optisch aktive Rhodium–Phosphankomplexe eine zentrale Rolle. Dies zeigt sich unter anderem in der Zahl an Publikationen, die seit den grundlegenden Arbeiten von Wilkinson und Mitarbeiteren [2], Horner et al. [3], Knowles und Sabacky [4], Kagan und Dang [5] und Halpern [6] über diese Thematik erschienen sind [7–9]. Dabei werden die Systeme meist auf die katalytisch aktive Kombination aus dem Zentralmetall, dem optisch aktiven Chelatphosphan und dem Substrat, in der Regel ein zweizählig gebundenes Dehydroami-

nosäurederivat, reduziert. Eventuell vorhandene zusätzliche Liganden und die Gegenionen werden normalerweise außer acht gelassen. In einzelnen Arbeiten wird beschrieben, daß die Gegenionen von Katalysatoren sowohl die Kinetik als auch die Enantioselektivität verändern können [10]. Allerdings befassen sich diese Berichte lediglich mit Effekten nichtchiraler Gegenionen. Darüber hinaus besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die enantioselektive katalytische Hydrierung durch den Zusatz optisch aktiver Neutralliganden oder durch optisch aktive Gegenionen zu beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wird dieses Konzept der doppelten Stereoselektion verfolgt. Ausgehend von den optisch aktiven 1,3-Dicarbonylderivaten 1–3 werden die optisch aktiven  $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-Rhodiumkomplexe 4–6 dargestellt und durch Umsetzen mit den optisch

<sup>\*</sup> Korrespondenzautor.

<sup>1</sup> 103. Mitteilung, siehe Lit. [1].

<sup>2</sup> Herrn Professor G.E. Herberich zum 60. Geburtstag gewidmet.

aktiven Phosphanen Diop und Norphos in die Rhodiumkomplexe 7–9 überführt, die sowohl ein optisch aktives Chelatphosphan als auch ein optisch aktives Anion enthalten. Die Komplexe 4–6 sind analog aufgebaut wie die von Salzer und Mitarbeiteren beschriebenen optisch aktiven 1,3-Diketonato-Rhodiumkomplexe, die sich von natürlichem (1*R*)-Myrtenal ableiten [11]. Je nach der Konfiguration von Phosphan und Anion sind unterschiedliche Diastereomere der Komplexe 7–9 möglich. Diese diastereomeren Katalysatoren sollten zu matched/mismatched-Effekten in der enantioselektiven Hydrierung führen. Der Einsatz der Komplexe 7–9 sowie der  $\eta$ -1,5-Cyclooctadienkomplexe 4–6, die in situ mit den optisch aktiven Phosphanen Diop und Norphos in katalytisch aktive Verbindungen überführt wurden, belegt, daß die Gegenwart zusätzlicher optisch aktiver Liganden die Ergebnisse der enantioselektiven katalytischen Hydrierung von (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure moduliert [12].

## 2. Darstellung der $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-Rhodiumkomplexe 4–6

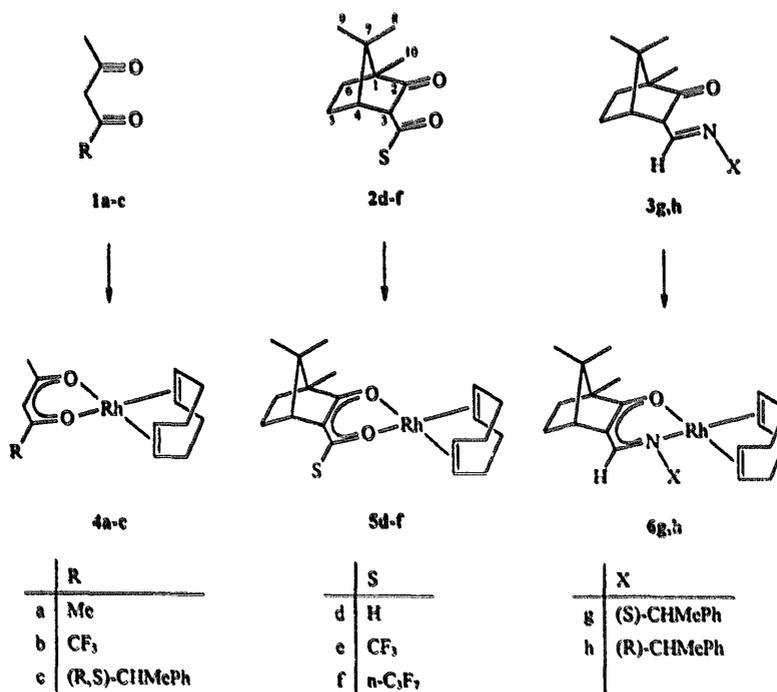
Der Acetylacetonatkomplex 4a, der häufig als Prokatalysator Einsatz findet, wird neben  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  als Bezugssubstanz für die Beurteilung der später aufgeführten Hydrierergebnisse herangezogen. Die Darstellung der Komplexe 4b,c und 5d–f erfolgt in Anlehnung an die beschriebene Synthese von 4a [13]. Die Verbindungen 1b,c und 2d–f werden in Toluol durch Umsetzen mit elementarem Natrium in die

entsprechenden Natriumsalze überführt, aus denen sich in Tetrahydrofuran durch Reaktion mit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  unter Abscheidung von NaCl die Komplexe 4 und 5 bilden (Schema 1). Die Verbindungen 3g,h, die mit elementarem Natrium zu Umlagerungen neigen, werden in Tetrahydrofuran mit *n*-BuLi deprotoniert. Dabei zeigt sich eine gelbgrüne Fluoreszenz. Anschließende Zugabe von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$  führt zu annähernd quantitativer Bildung der Komplexe 6g,h.

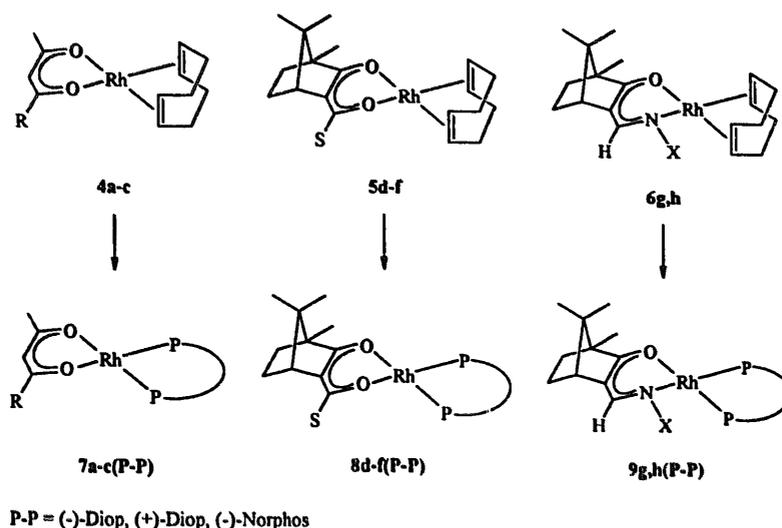
Bei den Komplexen 4–6 handelt es sich um intensiv gelb gefärbte, luftstabile Feststoffe, die durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt werden können. Verbindung 5d läßt sich zudem durch Sublimation im Hochvakuum bei  $100^\circ\text{C}$  reinigen. Die für die Verbindungen 1–3 beobachtete Keto-Enol- bzw. Imin-Enamintautomerie verschwindet beim Übergang zu den Komplexen 4–6. Dies zeigt sich in einer Abnahme der Linienzahl in den NMR-Spektren. Zudem beobachtet man für das Formyl- bzw. Iminproton eine Reduktion der Multiplizität. Abgesehen von 4a sind die Komplexe 4–6 nicht  $C_2$ -symmetrisch. Dadurch ergeben sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zusätzliche Aufspaltungen der Cyclooctadienprotonen [12]. Da die Verbindung 1c racemisch eingesetzt wurde, liegt der Komplex 4c als Enantiomergemisch vor.

## 3. Darstellung der Phosphankomplexe 7–9

Die Darstellung der Phosphankomplexe 7–9 (Schema 2) war anfangs mit Problemen verbunden. Ausgehend von den Komplexen 4–6 führte die Umsetzung mit dem



Schema 1.



R	S	X
a Me	d H	g (S)-CHMePh
b CF <sub>3</sub>	e CF <sub>3</sub>	h (R)-CHMePh
c (R/S)-CHMePh	f n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	

Schema 2.

Phosphan Diop in den meisten Lösungsmitteln zur Bildung einer Produktpalette, wobei die Zielkomplexe häufig fehlten [11]. Eine Reaktionsführung in der Kälte sowie der Versuch, 1,5-Cyclooctadien mittels Wasserstoff abzuhydrieren, führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis. Leitner und Mitarbeiter beobachteten einen analogen Reaktionsverlauf beim Versuch,  $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-Rhodiumkomplexe mit fluorierten 2,4-Pentandionaten als Gegenionen durch Umsetzen mit verschiedenartigen Phosphanen in die entsprechenden Phosphankomplexe zu überführen [14]. Mittels NMR-Spektroskopie konnten sie zeigen, daß verschiedene Komplexe gebildet wurden, die die vorhandenen Liganden in allen möglichen Kombinationen enthielten.

In Acetonitril bei einer Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  führt die Umsetzung der Verbindungen 4–6 mit den Chelatphosphanen Diop und Norphos zum Ziel. Das Zusammengeben der Reaktionspartner bewirkt eine intensive Rotfärbung des Ansatzes. Im sich erwärmenden Kältebad bildet sich nach kurzer Zeit ein oranger Feststoff, der sich bei weiterem Erwärmen wieder löst. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt. Umkristallisieren aus Methanol ergibt die Komplexe 7–9 in Ausbeuten von 21 bis 77%.

Bei den Verbindungen 7–9 handelt es sich um gelbe bis rötlich orange Feststoffe, die sich bei Luftkontakt zersetzen. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe zeigen sich, abgesehen vom  $\text{C}_2$ -symmetrischen 7a, charakteristische ABX-Systeme mit acht Linien. Die Diastereotopie der  $\text{CH}_2$ -Protonen des Diopgerüsts bewirkt deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen dieser Protonen. Für 7c-(–)-diop ergibt

sich aufgrund des racemisch eingesetzten 1c ein Diastereomerengemisch mit doppelter Linienanzahl in den NMR-Spektren. Komplex 8d-(–)-norphos kann in cis- und trans-Formen vorliegen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt sich an den auftretenden 16 Linien, daß die beiden Isomere in einem Verhältnis von etwa 2:3 vorhanden sind. Bei der Synthese der Komplexe 9 fällt ein Produktgemisch an, in dem die Zielverbindungen nur mit einem Anteil von etwa 30% enthalten sind. Sie konnten bisher nicht in reiner Form isoliert werden.

#### 4. Einsatz der dargestellten Komplexe in der Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -N-Acetylaminosäure

Für den Einsatz in der Hydrierung werden die isolierten Phosphankomplexe sowie die aus den Prokatalysatoren 4–6 und dem Cokatalysator Diop oder Norphos in situ dargestellten Katalysatoren unter Stickstoffatmosphäre in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von (Z)- $\alpha$ -N-Acetylaminosäure versetzt. Für die In-situ-Systeme wird mit Rhodium-Ligand-Substratverhältnissen von 1:1.1:200 gearbeitet. Bei den isolierten Komplexen muß das Rhodium-Substratverhältnis aufgrund der geringen Löslichkeit der Komplexe auf 1:400 geändert werden. Die Hydrierung erfolgt bei Raumtemperatur mit einem Wasserstoffdruck von 1.1 bar. Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in den Tabellen 1–4 zusammengefaßt.

Die ersten Hydrierungen wurden mit den von Kagan und Dang beschriebenen In-situ-Kombinationen aus

Tabelle 1

Enantioselektive Hydrierung von 1 mmol (205 mg) (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin bei Raumtemperatur und 1.1 bar Wasserstoffdruck in 10 mL Methanol mit In-situ-Katalysatoren. Rhodium–Ligand–Substratverhältnis 1:1.1:200

Nr.	Prokatalysator	Cokatalysator	<i>ee</i> -min. (%)	<i>ee</i> -max. (%)	<i>t</i> (h)	Konfigur.	Anzahl Versuche
1	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(-)-Diop	79.5	83.9	24	D(-)	6
2	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(+)-Diop	79.6	81.8	24	L(+)	6
3	Rh(cod)acac <b>4a</b>	(-)-Diop	81.5	83.0	20	D(-)	5
4	Rh(cod)acac <b>4a</b>	(+)-Diop	81.9	83.7	20	L(+)	6
5	<b>5d</b>	(-)-Diop	83.0	84.4	16	D(-)	6
6	<b>5d</b>	(+)-Diop	85.7	87.1	16	L(+)	6
7	<b>6g</b>	(-)-Diop	83.3	84.4	12	D(-)	7
8	<b>6g</b>	(+)-Diop	88.5	90.7	12	L(+)	7
9	<b>6h</b>	(-)-Diop	84.0	85.7	12	D(-)	7
10	<b>6h</b>	(+)-Diop	82.3	83.0	12	L(+)	7
11	<b>4b</b>	(-)-Diop	80.2	81.3	24	D(-)	5
12	<b>4b</b>	(+)-Diop	81.0	82.3	24	L(+)	5
13	<b>5e</b>	(-)-Diop	81.7	82.5	16	D(-)	6
14	<b>5e</b>	(+)-Diop	81.3	83.2	16	L(+)	7
15	<b>5f</b>	(-)-Diop	81.1	82.9	16	D(-)	6
16	<b>5f</b>	(+)-Diop	81.6	82.7	16	L(+)	6
17	<b>4c</b>	(-)-Diop	83.0	83.3	24	D(-)	2
18	<b>4c</b>	(+)-Diop	82.3	82.7	24	L(+)	2
19	<b>6g</b>	PPh <sub>3</sub>		0	36	—	4
20	<b>6g</b>	1,4-Diphos		0	24	—	4

[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> als Prokatalysator sowie (-)-Diop und (+)-Diop als Cokatalysatoren durchgeführt. Mit Enantiomerenüberschüsse von 79.5 bis 81.8% (Tabelle 1, Nr. 1 und 2) wurden die Kagan'schen Ergebnisse von 81% erreicht [5]. Diese Werte bilden die Grundlage für eine vergleichende Bewertung der folgenden Hydrierergebnisse.

Beim Ersatz von [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> gegen [Rh(cod)acac] **4a** deutet sich eine geringfügige Erhöhung der optischen Induktion auf 81.5 bis 83.7% *ee* an (Nr. 3 und 4). Das optisch aktive Coligand-Anion 3-Hydroxymethylen-(1*R*)-campherat bewirkt im Rhodiumkomplex zusammen mit (-)-Diop und (+)-Diop größere Unterschiede. Die für den Komplex **5d** und (-)-Diop erhaltenen Werte (Nr. 5) sind mit 83.0 bis 84.4% *ee* etwas höher als die unter Nr. 4 für [Rh(cod)acac] **4a** und (+)-Diop angegebenen 81.5 bis 83.7% *ee*, die für den Komplex **5d** und (+)-Diop (Nr. 6) dagegen liegen mit 85.7 bis 87.1% *ee* deutlich höher.

Die Kondensation von 3-Hydroxymethylen-(1*R*)-

campher **2a** mit den Enantiomeren von 1-Phenylethylamin ergibt die diastereomeren Verbindungen **3g,h**. Bei der Kombination mit (-)-Diop und (+)-Diop in den Rhodiumkomplexen bilden sich vier diastereomere Katalysesysteme. Der Einsatz von Komplex **6g** und (-)-Diop (Nr. 7) liefert 83.3 bis 84.4% *ee*. Mit (+)-Diop und Komplex **6g** (Nr. 8) werden sogar Werte von 88.5 bis 90.7% *ee* erreicht. Gegenüber [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> und Diop bedeuten die 90.7% *ee* eine Verbesserung um 9%.

Beim Einsatz des Komplexes **6h** gehen die optischen Induktionen deutlich gegenüber **6g** zurück. (-)-Diop als Cokatalysator liefert nur noch 84.0 bis 85.7% *ee* (Nr. 9), und mit (+)-Diop tritt ein nochmaliges Absinken der optischen Induktion auf 82.3 bis 83.0% *ee* (Nr. 10) ein.

Wie läßt sich erklären, daß optisch aktive Coliganden veränderte optische Induktionen zur Folge haben können? Der Halpern-Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung von *N*-Acetylaminozimtsäurederiva-

Tabelle 2

Enantioselektive Hydrierung von 1 mmol (205 mg) (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin bei Raumtemperatur und 1.1 bar Wasserstoffdruck in 10 mL Methanol mit isolierten Diop–Rhodiumkomplexen. Rhodium–Substratverhältnis 1:400

Nr.	Komplex	<i>ee</i> -min. (%)	<i>ee</i> -max. (%)	<i>t</i> (h)	Konfigur.	Anzahl Versuche
21	{Rh[(-)-diop]Cl} <sub>2</sub>	80.2	81.6	24	D(-)	5
22	{Rh[(+)-diop]Cl} <sub>2</sub>	79.8	81.7	24	L(+)	5
23	<b>7a</b> (-)-diop	79.0	80.3	20	D(-)	6
24	<b>7a</b> (-)-diop <sup>a</sup>	81.1	82.7	20	D(-)	4
25	<b>7a</b> (+)-diop	79.1	81.4	20	L(+)	5
26	<b>7a</b> (+)-diop <sup>a</sup>	80.8	83.2	20	L(+)	4
27	<b>8a</b> (-)-diop	81.4	83.1	16	D(-)	7
28	<b>8a</b> (-)-diop <sup>a</sup>	83.2	84.1	16	D(-)	5
29	<b>8a</b> (+)-diop	82.7	84.4	16	L(+)	7

<sup>a</sup> Es wurden zusätzlich 0.1 bis 0.2 mg Diop zugegeben.

Tabelle 3

Enantioselektive Hydrierung von 1 mmol (205 mg) (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure zu *N*-Acetylphenylalanin bei Raumtemperatur und 1.1 bar Wasserstoffdruck in 10 mL Methanol mit In-situ-Katalysatoren. Reaktionszeit 36 h. Verhältnis Rhodium-Phosphan-Coligand-Substrat 1:1.1:1.1:200

Nr.	Prokatalysator	Cokatalysator	Coligand	<i>ee</i> -min. (%)	<i>ee</i> -max. (%)	Konfigur.	Anzahl Versuche
30	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(-)-Diop	Na(acac)	82.3	82.6	D(-)	5
31	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(+)-Diop	Na(acac)	82.0	83.1	L(+)	4
32	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(-)-Diop	Na(2d-H)	82.3	83.7	D(-)	5
33	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(+)-Diop	Na(2d-H)	82.8	84.1	L(+)	5

ten mit Rhodiumkomplexen von Chelatphosphanen [6] geht von einem Ablösen des Coliganden aus, der das Gegenion der katalytisch aktiven kationischen Spezies bildet. Da der optisch aktive Coligand nicht aus dem System verschwindet, sind Wechselwirkungen mit dem kationischen Komplex denkbar, und damit kann es auch zu einer Beeinflussung der optischen Induktionen kommen.

Sowohl die achiralen als auch die chiralen fluorierten Coliganden **4b**, **5e** und **5f** ergeben mit (-)-Diop und (+)-Diop nur optische Induktionen von 80.2 bis 83.2% *ee* (Nr. 11 bis 16). Die fluorierten Coliganden **1b**, **2e** und **2f** wirken also im Gegensatz zu den nichtfluorierten Coliganden **2d**, **3g** und **3h** nicht enantioselektivitätssteigernd. Dies gilt auch für das Racemat von **4c** und Diop (Nr. 17 und 18). Da die Hydrierungen mit den Komplexen **5d**, **6g** und **6h** mit (-)-Diop und (+)-Diop unterschiedliche Ergebnisse zur Folge hatten, wurde erwartet, daß **5d**, **6g** und **6h** auch bei Kombination mit achiralen Phosphanen Enantioselektivität zeigen. Aus diesem Grund wurden die Hydrierungen 19 und 20 mit Komplex **6g** und dem einzähnigen Liganden Triphenylphosphan sowie dem siebenringbildenden, Diop-ähnlichen Chelatphosphan 1,4-Diphos durchgeführt. Allerdings ergaben sich in diesen Hydrierungen nur racemische Produkte.

Auch die isolierten Diop-Rhodiumkomplexe **7–9** wurden in der Hydrierung von (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure eingesetzt. Begonnen wurde diese Reihe mit {Rh[(-)-diop]Cl}<sub>2</sub> und {Rh[(+)-diop]Cl}<sub>2</sub>. (Tabelle 2, Nr. 21 und 22). Dabei kamen mit 79.8 bis 81.7% *ee* optische Induktionen im Bereich der In-situ-Katalysatoren [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/Diop zustande. Bei den Komplexen {Rh[(-)-diop]Cl}<sub>2</sub> und {Rh[(+)-diop]Cl}<sub>2</sub> handelt es sich um rötlich orange, luftempfindliche Feststoffe, die seit einigen Jahren bekannt sind [15]. Da sie

in der aufgeführten Literatur nicht ausführlich charakterisiert werden, sind die entsprechenden Daten im experimentellen Teil aufgeführt. Sie zeigen aufgrund der C<sub>2</sub>-Symmetrie im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Phosphor-Rhodiumkopplung von 190.9 Hz.

Setzt man [Rh(-)-diop(acac)] **7a(-)-diop** und [Rh(+)-diop(acac)] **7a(+)-diop** ein, dann ergeben sich Höchstwerte von 80.3 und 81.4% *ee* (Nr. 23 und 25), die um gut 2% unter denen der entsprechenden In-situ-Systeme liegen. Die Hydrierung mit **8d(-)-diop** (Nr. 27) brachte mit 81.4 bis 83.1% *ee* ebenso ein Abfallen um über ein Prozent gegenüber dem entsprechenden In-situ-Ansatz. Noch deutlicher fiel dieser Einbruch der optischen Induktion bei **8d(+)-diop** aus (Nr. 29), mit dem nach 87.1% *ee* für das In-situ-System **5d(+)-Diop** nur noch 84.4% *ee* erreicht wurden. Trotz der schlechteren Werte, die mit den isolierten Diop-Rhodiumkomplexen erhalten wurden, ist auch in dieser Reihe der Trend erkennbar, daß die Beteiligung optisch aktiver Coliganden mit einer Erhöhung der optischen Induktion verbunden ist.

Um den Grund für das Absinken der Enantiomerenüberschüsse zu finden, wurden die Hydrierungen mit einigen isolierten Komplexen unter Hinzufügen einer geringen Menge Diop wiederholt. Dabei wurde festgestellt, daß der Zusatz von 0.1 bis 0.2 mg (-)-Diop zu **7a(-)-diop** (Nr. 24) und **8a(-)-diop** (Nr. 28) sowie das Zugeben derselben Menge (+)-Diop zu **7a(+)-diop** (Nr. 26) einen Anstieg auf das Niveau der In-situ-Ergebnisse zur Folge hatte. Vermutlich wird durch eingeschleppten Sauerstoff das komplexierte Diop zum Teil oxidiert, z.B. zu Diop-Monoxid, das einzähnig gebunden eine katalytisch aktive Spezies ergeben könnte, die bei der Hydrierung eine geringere optische Induktion bewirkt als die Chelatspezies. Durch Zusatz von überschüssigem Diop könnte dieses einzähnig koor-

Tabelle 4

Enantioselektive Hydrierung von 1 mmol (205 mg) (*Z*)- $\alpha$ -*N*-Acetylaminozimtsäure zu L(+)-*N*-Acetylphenylalanin bei Raumtemperatur und 1.1 bar Wasserstoffdruck in 10 mL Methanol mit isolierten und in situ dargestellten Norphos-Rhodiumkomplexen. Rhodium-Ligand-Substratverhältnis 1:1.1:200 (Nr. 32) und Komplex-Substratverhältnis 1:400 (Nr. 33 und 34)

Nr.	Komplex	Cokatalysator	<i>ee</i> -min. (%)	<i>ee</i> -max. (%)	t (h)	Anzahl Versuche
34	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	(-)-Norphos	87.6	88.2	20	6
35	<b>7a(-)-norphos</b>	—	88.9	90.2	16	7
36	<b>8a(-)-norphos</b>	—	90.7	92.3	16	7

dinierte Phosphinoxid aus dem katalytisch aktiven Komplex verdrängt werden. In diesem Zusammenhang brachte auch die Zugabe größerer Mengen Diop (0.5 bis 1.0 mg) keine Erhöhung der optischen Induktionen.

Aufgrund der Beobachtung, daß sich in situ die besten Ergebnisse erzielen lassen, wurde durch den Einsatz von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  und den Natriumsalzen der entsprechenden Coliganden versucht, die Ergebnisse der  $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-Rhodiumkomplexe 4–6 zu reproduzieren, ohne sie explizit darzustellen. Es ergaben sich für alle vier Systeme (Tabelle 3, Nr. 30 bis 33) mit Enantiomerenüberschüssen von 82.0 bis 84.1% optische Induktionen, die unter denen der entsprechenden  $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-1,3-Diketonatokomplexe 4–6 aber über denen für reines  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  lagen. Es ist anzunehmen, daß das im Katalyseansatz vorhandene Chlorid-Ion und die zugesetzten Campherat-Ionen um die 'Anionenplätze' gegenüber den kationischen Diop-Substrat-Rhodiumkomplexen konkurrieren. Damit besteht eine Korrelation teilweise mit dem optisch aktiven Campherat-System und teilweise mit dem achiralen Chlorid-System, und es ergibt sich eine Art Mittel.

Der Trend in Tabelle 1 und 2, Ergebnisverbesserung durch optisch aktive Coliganden, setzt sich in Tabelle 4 beim Einsatz der Norphos-Rhodiumkomplexe fort. Erwartungsgemäß zeigt der In-situ-Katalysator  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  mit (–)-Norphos (Nr. 34) höhere optische Induktionen (88.2% *ee*) als der mit Diop. Auch für die isolierten Komplexe 7a-(–)-norphos (Nr. 35) und 8d-(–)-norphos (Nr. 36) ergeben sich mit 90.2 und 92.3% *ee* deutlich höhere Resultate als für die entsprechenden Dioplexe.

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Hydrierungen kommt es unter dem Einfluß der Coliganden zu einer deutlichen Verkürzung der Reaktionszeit. Dies zeigt sich in Tabelle 1 beim Übergang von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (Nr. 1 und 2) bzw.  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  4a (Nr. 3 und 4) zu den Komplexen 6g,h (Nr. 7 bis 10), der mit einer Halbierung der Reaktionszeiten von 24 bzw. 20 h auf 12 h einhergeht. Die Reaktionszeit beschreibt dabei den Zeitraum zwischen der Vereinigung von Katalysator und (Z)- $\alpha$ -N-Acetylaminozimtsäure und dem  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischem Nachweis der vollständigen Hydrierung.

## 5. Schlußbemerkung

Viele der bei der Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -N-Acetylaminozimtsäure mit Chelatphosphan-Rhodiumkomplexen und Coliganden erhaltenen Ergebnisse liegen über den als 'Nulllinie' angenommenen Werten für  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  und Diop. Dies gilt bereits für den Übergang von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  zum optisch inaktiven  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{acac}]$  4a. Mit optisch aktiven Coliganden ergeben sich diastereomere Katalysatoren, die teils kleine, teils große

matched/mismatched-Aufspaltungen zeigen, z.B. 6g/(–)-Diop mit 84.4 und 6g/(+)-Diop mit 90.7% *ee*.

## 6. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Rhodium-organischen Verbindungen erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Für alle Reaktionen wurden absolutierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel verwendet.  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  [16], 1c [17], 2a [18], 3a, 3b [19], 4a [13], (+)- und (–)-Diop [20] und (–)-Norphos [21] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. 1a, 1b, 2b und 2c wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung in die Synthesen eingesetzt.

Zur analytischen und spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen wurden folgende Geräte verwendet:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit Bruker WM 250 (250.1 MHz, int. TMS) und Bruker ARX 400 (400.1 MHz, int. TMS),  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit Bruker WM 250 (62.9 MHz, int. TMS) und Bruker ARX 400 (100.6 MHz, int. TMS),  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit Bruker ARX 400 (162.0 MHz, ext. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), IR-Spektren mit dem Gitterspektrometer Beckman IR 4240, Massenspektren mit Finnigan MAT 95, Drehwerte mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter 241, gaschromatographische Analysen mit Fisons 8130, Schmelzpunkte mit Büchi SMP 20.

### 6.1. Darstellung der Verbindungen 4b, 4c und 5d–f

10 mmol des *O,O*-Liganden 1b, 1c bzw. 2d–f werden in ca. 70 mL Toluol aufgenommen und unter heftigem Rühren mit 8–9 mmol (180–210 mg) fein zerkleinertem Natrium versetzt. Der Ansatz wird bis zum vollständigen Abreagieren des Natriums bei 60°C gehalten. Anschließend wird das ausgefallene Natriumsalz abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

2.0 mmol Natriumsalz des Liganden werden in 150 ml THF suspendiert, mit 493.5 mg (1.0 mmol)  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  versetzt und 3 h gerührt. Die Reaktionszeit hängt von der Korngröße des eingesetzten Natriumsalzes ab, da dieses nicht gelöst wird und somit an der Oberfläche abreagiert. Dann wird die entstandene gelborange Lösung zur Abtrennung von NaCl über eine dünne Schicht Celite<sup>®</sup> filtriert, bis zur Trockne eingengt und getrocknet. Reinigung durch Umkristallisation aus Aceton.

#### 6.1.1. ( $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)(1,1,1-trifluor-2,4-pentandionato)rhodium(I) (4b)

Gelber Feststoff. Ausb.: 93%. Schmp.: 89°C.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.73 (s, 1H, acac-CH); 4.18 (m, 4H, cod-CH); 2.46 (m, 4H, cod- $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 4H, cod-

CH<sub>2</sub>); 2.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1660–1610 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/e* = 364.0 (M<sup>+</sup>). Analyse von **4b**: Gef.: C, 42.73; H, 4.42. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Rh (364.2). Ber.: C, 42.87; H, 4.43%.

#### 6.1.2. (η-1,5-Cyclooctadien)[(R,S)-2-phenyl-3,5-hexandionato]rhodium(I) (**4c**)

Gelboranger Feststoff. Ausb.: 76%. Schmp.: 107°C. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 7.15 (m, 5H, Phenyl); 5.35 (s, 1H, 4-H); 4.16 (m, 4H, cod-CH); 3.37 (q, *J* = 8.4 Hz, 1H, 2-H); 2.45 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 1.81 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 1.74 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>); 1.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 3H, 1-CH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1570 cm<sup>-1</sup> (m, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/e* = 400.1 (M<sup>+</sup>). Analyse von **4c**: Gef.: C, 59.29; H, 6.48. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Rh (401.3). Ber.: C, 59.86; H, 6.53%.

#### 6.1.3. (η-1,5-Cyclooctadien)[3-hydroxymethylen-(1R)-campherato]rhodium(I) (**5d**)

Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei 100°C möglich. Gelber Feststoff. Ausb.: 93%. Schmp.: 130.5–131°C. [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +82° (*c* = 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.63 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, CH=O); 4.12 (m, 4H, cod-CH); 2.47 (m, 5H, cod-CH<sub>2</sub>, 4-H); 1.96 (m, 1H, 5-H); 1.81 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 1.57 (m, 1H, 5-H); 1.25 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>); 0.87–0.76 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 199.79 (s, C=O); 167.34 (s, CH=O); 115.93 (d, *J*(P–C) = 2.2 Hz, C-3); 77.5–75.9 (4d, *J*(P–C) = 14.5 Hz, cod-CH); 57.64 (s, C-1); 51.88 (s, C-7); 48.04 (s, C-4); 30.88–28.35 (6s, cod-CH<sub>2</sub>, C-6, C-5); 20.25 (s, C-8); 19.30 (s, C-9); 9.29 (s, C-10). IR (KBr): 1635–1600 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/e* = 390.1 (M<sup>+</sup>). Analyse von **5d**: Gef.: C, 58.12; H, 6.94. C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Rh (390.3). Ber.: C, 58.47; H, 6.97%.

#### 6.1.4. (η-1,5-Cyclooctadien)[3-trifluoracetyl-(1R)-campherato]rhodium(I) (**5e**)

Gelber Feststoff. Ausb.: 84%. Schmp.: 160°C. [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +74° (*c* = 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.14 (br, 4H, cod-CH); 2.81 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H, 4-H); 2.55–2.38 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>), 2.04–1.55 (m, 2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.93–1.71 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>), 1.38–1.19 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>); 0.88–0.76 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1655–1615 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/e* = 458.0 (M<sup>+</sup>). Analyse von **5e**: Gef.: C, 51.93; H, 5.68. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Rh (458.3). Ber.: C, 52.52; H, 5.72%.

#### 6.1.5. (η-1,5-Cyclooctadien)[3-heptafluorbutyryl-(1R)-campherato]rhodium(I) (**5f**)

Gelboranger Feststoff. Ausb.: 76%. Schmp.: 138°C. [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +58° (*c* = 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.12 (br, 4H, cod-CH); 2.86 (m, 1H, 4-H); 2.47 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 1.82 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 2.04–1.54 (m, 2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.39–1.19 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>); 0.88–0.74 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). IR (KBr): 1650–1610 cm<sup>-1</sup>

(s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/e* = 558.0 (M<sup>+</sup>). Analyse von **5f**: Gef.: C, 47.67; H, 4.74. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>F<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Rh (558.3). Ber.: C, 47.33; H, 4.69%.

### 6.2. Darstellung der Komplexe **6g** und **6h**

2.0 mmol (567 mg) des *O,N*-Liganden **3g** bzw. **3h** werden in 150 ml THF aufgenommen, auf 0°C gekühlt und mit 1.9 mmol *n*-BuLi (1.16 ml 15%ige Lösung in *n*-Hexan) versetzt. Die Zugabe von *n*-BuLi bewirkt in der Lösung eine gelbgrüne Fluoreszenz. Es wird 10 min gerührt und anschließend bis –70°C abgekühlt. Man gibt 0.95 mol (468 mg) [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> zu, läßt 2 h im sich erwärmenden Kältebad und schließlich noch 2 h bei Raumtemperatur rühren. Dann wird über Celite® filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt getrocknet. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert.

#### 6.2.1. (η-1,5-Cyclooctadien){3-[(S)-1-phenylethylaminomethylen]-(1R)-campherato}rhodium(I) (**6g**)

Gelber Feststoff. Ausb.: 84%. Schmp. (Zers.): 197°C. [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = –236° (*c* = 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 7.37–7.02 (m, 6H, Phenyl, CH=N); 4.81 (br, 2H, cod-CH); 4.18 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>); 3.83 (m, 1H, cod-CH), 3.73 (m, 1H, cod-CH); 2.30–2.22 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 2.08 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, 4-H); 1.87–1.80 (m, 1H, 5-H); 1.80–1.66 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 1.43 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>); 1.55–1.35 (m, 1H, 5-H); 1.31–1.20 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>); 1.11–0.65 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 189.30 (s, C=O); 151.97 (s, CH=O); 146.57 (s, Phenyl); 129.1–126.4 (Phenyl); 110.12 (d, *J*(Rh–C) = 2.0 Hz, C-3); 81.47–81.28 (2d, *J*(Rh–C) = 17.8 Hz, cod-CH); 72.92–71.56 (2d, *J*(Rh–C) = 14.8 Hz, cod-CH); 57.71 (s, C-7); 56.75 (s, C-1); 53.29 (s, CHCH<sub>3</sub>); 50.91 (s, C-4); 32.23–28.99 (6s, cod-CH<sub>2</sub>, C-6, C-5); 22.68 (s, CHCH<sub>3</sub>); 20.35 (s, C-8); 19.79 (s, C-9); 10.08 (s, C-10). IR (KBr): 1710–1700 cm<sup>-1</sup> (w, C=NR); 1610 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/e* = 493.2 (M<sup>+</sup>). Analyse von **6g**: Gef.: C, 65.16; H, 7.38; N, 2.94. C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>NORh (493.5). Ber.: C, 65.71; H, 7.35; N, 2.84%.

#### 6.2.2. (η-1,5-Cyclooctadien){3-[(R)-1-phenylethylaminomethylen]-(1R)-campherato}rhodium(I) (**6h**)

Gelber Feststoff. Ausbeute: 81%. Zers. ab 204°C. [α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +249° (*c* = 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 7.35–7.15 (m, 5H, Phenyl); 7.06 (m, 1H, CH=N); 4.81 (br, 2H, cod-CH); 4.18 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, CHCH<sub>3</sub>); 3.79 (m, 2H, cod-CH); 2.37–2.20 (m, 4H, cod-CH<sub>2</sub>); 2.14 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, 4-H); 1.80–1.65 (m, 5H, cod-CH<sub>2</sub>, 6-H); 1.45 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>); 1.44–1.35 (m, 1H, 6-H); 1.27–1.00 (m, 2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.10–0.65 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 189.23 (s, C=O); 152.03 (s, CH=O); 146.07 (s, Phenyl); 129.2–126.3 (Phenyl);

110.22 (d,  $J(\text{Rh}-\text{C}) = 2.0 \text{ Hz}$ , C-3); 81.50–81.28 (2d,  $J(\text{Rh}-\text{C}) = 12.2 \text{ Hz}$ , cod-CH); 73.19–71.22 (2d,  $J(\text{Rh}-\text{C}) = 14.8 \text{ Hz}$ , cod-CH); 57.80 (s, C-7); 56.74 (s, C-1); 53.21 (s,  $\text{CHCH}_3$ ); 51.07 (s, C-4); 32.25–29.11 (s, cod- $\text{CH}_2$ , C-6, C-5); 22.99 (s,  $\text{CHCH}_3$ ); 20.46 (s, C-8); 19.82 (s, C-9); 10.06 (s, C-10). IR (KBr): 1710–1690  $\text{cm}^{-1}$  (w, C=NR); 1610  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O, C=C). MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 493.2$  ( $\text{M}^+$ ). Analyse von **6h**: Gef.: C, 65.34; H, 7.32; N, 2.92.  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{NORh}$  (493.5). Ber.: C, 65.71; H, 7.35; N, 2.84%.

### 6.3. Darstellung der Komplexe 7–9

1.0 mmol  $\eta$ -1,5-Cyclooctadienkomplex 4–6 wird in 100 mL Acetonitril gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Parallel dazu löst man 1.1 mmol Phosphan in weiteren 100 mL Acetonitril und bringt auch diese Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$ . Die Lösungen werden bei  $-40^\circ\text{C}$  vereint. Innerhalb weniger Sekunden tritt eine Farbänderung von gelborange nach intensiv rot ein. Die Mischung wird im sich auf Raumtemperatur erwärmenden Kältebad 24 h gerührt. Je nach Löslichkeit der entsprechenden Komplexe zeigt sich teilweise bereits nach 30 min ein erster Niederschlag, der aber in der Regel mit zunehmender Erwärmung wieder gelöst wird. Anschließend wird das Solvens abgezogen. Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

#### 6.3.1 $[( - )\text{-Diop}](2,4\text{-pentandionato})\text{rhodium(I)}$ (**7a**-(-)-diop)

Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 75%. Zers. ab  $185^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{20}^D = +40^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  8.04–6.96 (m, 20H, Phenyl); 5.23 (s, 1H, acac-CH); 4.13 (m, 2H, Diop-CH); 3.09 (m, 2H, Diop- $\text{CH}_2$ ); 2.48 (m, 2H, Diop- $\text{CH}_2$ ); 1.49 (s, 6H, acac- $\text{CH}_3$ ); 1.24 (s, 6H, Diop- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  184.31 (s, C=O); 138.63–136.32 (4d,  $J(\text{P}-\text{C}) = 19.8 - 21.7 \text{ Hz}$ , an P gebundene Phenyl-C); 135.07–127.59 (Phenyl); 108.03 (s, Diop-C( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ); 99.62 (s, acac-CH); 78.24–78.18 (2d,  $J(\text{P}-\text{C}) = 6.1 \text{ Hz}$ , Diop-CH); 33.13 (d,  $J(\text{P}-\text{C}) = 16.8 \text{ Hz}$ , Diop- $\text{CH}_2$ ); 32.96 (d,  $J(\text{P}-\text{C}) = 15.9 \text{ Hz}$ , Diop- $\text{CH}_2$ ); 27.18–27.03 (3s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  39.34 (d,  $^1J(\text{Rh}-\text{P}) = 188.2 \text{ Hz}$ ). IR (KBr): 1585  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O, C=C). MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 700.1$  ( $\text{M}^+$ ). Analyse von **7a**-(-)-diop: Gef.: C, 61.36; H, 5.64.  $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (700.6). Ber.: C, 61.72; H, 5.61%.

#### 6.3.2 $[( + )\text{-Diop}](2,4\text{-pentandionato})\text{rhodium(I)}$ (**7a**-(+)-diop)

Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 73%. Zers. ab  $187^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{20}^D = -42^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  analog **7a**-(-)-diop. MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 700.3$  ( $\text{M}^+$ ). Analyse von **7a**-(+)-diop: Gef.: C, 61.52; H, 5.63.  $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (700.6). Ber.: C, 61.72; H, 5.63%.

#### 6.3.3 $[( - )\text{-Norphos}](2,4\text{-pentandionato})\text{rhodium(I)}$ (**7a**-(-)-norphos)

Die Positionen des Norphosgerüsts wurden wie das Camphergerüst in Schema 1 durchnummeriert, aber mit ' gekennzeichnet. Orange, luftempfindliche Nadeln. Ausb.: 77%. Schmp. (Zers.) ab  $193^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{20}^D = +40^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  8.33–6.92 (m, 20H, Phenyl); 5.87 und 5.22 (2m, 2H, 5-H', 6-H'); 5.30 (s, 1H, acac-CH); 2.90 und 2.41 (2t,  $J = 12.9 \text{ Hz}$ , 2H, 1-H', 4-H'); 2.83 und 2.58 (br, 2H, 2-H', 3-H'); 1.77–1.75 (2s,  $2 \times 3\text{H}$ , acac- $\text{CH}_3$ ); 1.51 und 0.83 (2d,  $J = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $2 \times 1\text{H}$ , 7- $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  184.22 (s, C=O); 134.05–131.65 (4d,  $J(\text{P}-\text{C}) = 3.0 \text{ Hz}$ , an P gebundene Phenyl-C); 140.17–127.32 (Phenyl); 99.59 (d,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , acac-CH); 52.41 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , Norphos- $\text{CH}_2$ ); 50.33–40.01 (m, Norphos-CH); 27.89–27.85 (2s, acac- $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  46.61 und 46.21 ppm ( $^2J(\text{P}-\text{P}) = 54.4 \text{ Hz}$ ). IR (KBr): 1630  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O, C=C). MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 664.2$  ( $\text{M}^+$ ). Analyse von **7a**-(-)-norphos: Gef.: C, 65.16; H, 5.32.  $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (664.5). Ber.: C, 65.07; H, 5.31%.

#### 6.3.4 $[( - )\text{-Diop}](1,1,1\text{-trifluor-2,4-pentandionato})\text{rhodium(I)}$ (**7b**-(-)-diop)

Gelboranger, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 30%. Zers. ab  $160^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7.99–6.87 (m, 20H, Phenyl); 5.64 (s, 1H, tfacac-CH); 4.43–4.04 (m, 2H, Diop-CH); 3.14–2.31 (m, 4H, Diop- $\text{CH}_2$ ); 1.21–1.13 (3s,  $3 \times 3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  39.59 und 38.49 ( $^2J(\text{P}-\text{P}) = 63.2 \text{ Hz}$ ). IR (KBr): 1570  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O, C=C). MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 754.1$  ( $\text{M}^+$ ). Analyse von **7b**-(-)-diop: Gef.: C, 56.97; H, 4.84.  $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (754.5). Ber.: C, 57.31; H, 4.81%.

#### 6.3.5 $[( - )\text{-Diop}][(\text{R},\text{S})\text{-2-phenyl-3,5-hexandionato}]\text{rhodium(I)}$ (**7c**-(-)-diop)

Gelboranger, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 57%. Zers. ab  $115^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  8.05–6.81 (m, 25H, Phenyl); 5.37–5.34 (2s, 1H, 4-H); 4.44–4.30 (2q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 1H, 2-H); 4.02–3.23 (m, 2H, Diop-CH); 2.97–2.00 (m, 4H, Diop- $\text{CH}_2$ ); 1.33–1.32 (2s, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ); 1.28–1.23 (4s, 6H, Diop- $\text{CH}_3$ ); 1.02–0.98 (2d,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H, 1- $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  40.52, 40.40, 38.79 und 38.53 ( $^2J(\text{P}-\text{P}) = 62.9 \text{ Hz}$ ). IR (KBr): 1575  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O, C=C). MS (FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 790.2$  ( $\text{M}^+$ ). Analyse von **7c**-(-)-diop: Gef.: C, 64.98; H, 5.76.  $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$  (790.7). Ber.: C, 64.98; H, 5.74%.

#### 6.3.6 $[( - )\text{-Diop}][3\text{-hydroxymethylen-(1R)-camphera-to}]\text{rhodium(I)}$ (**8d**-(-)-diop)

Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 77%. Zers. ab  $220^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{20}^D = +102^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  8.07–6.94 (m, 21H, Phenyl, CH=O);

4.20 (m, 1H, Diop-CH), 4.09 (m, 1H, Diop-CH); 3.11–2.37 (4m, 4H, Diop-CH<sub>2</sub>); 2.21 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H, 4-H); 1.72–1.26 (2m, 2H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.23–1.21 (2s, 6H, Diop-CH<sub>3</sub>); 1.11 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>); 0.74–0.44 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 196.14 (s, C=O); 167.42 (s, CH=O); 139.13–136.27 (4d, <sup>1</sup>J(P–C) = 37.0–40.0 Hz, an P gebundene Phenyl-C); 135.00–127.65 (Phenyl); 115.94 (d,  $J(\text{Rh–C}) = 2.2$  Hz, C-3); 107.99 (s, Diop-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 78.44 (d,  $J(\text{P–C}) = 7.6$  Hz, Diop-CH); 77.63 (d,  $J(\text{P–C}) = 12.5$  Hz, Diop-CH); 58.12 (d,  $J = 4.1$  Hz, C-1); 51.59 (s, C-4); 48.29 (s, C-7); 33.11 (d,  $J(\text{P–C}) = 22.6$  Hz, Diop-CH<sub>2</sub>), 32.88 (d,  $J(\text{P–C}) = 23.7$  Hz, Diop-CH<sub>2</sub>); 30.47–29.01 (2s, C-5, C-6); 27.20–27.12 (2s, Diop-CH<sub>3</sub>); 20.44 (s, C-8); 19.40 (s, C-9); 9.33 (s, C-10). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 39.34 und 39.17 (<sup>2</sup>J(P–P) = 61.1 Hz). IR (KBr): 1620 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 780.3$  (M<sup>+</sup>). Analyse von **8d**(–)-**diop**: Gef.: C, 64.44; H, 6.07. C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh (780.6). Ber.: C, 64.62; H, 6.07%.

### 6.3.7. [(+)-Diop][3-hydroxymethylen-(1R)-campherato]rhodium(I) (8d-(+)-diop)

Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 72%. Zers. ab 195 °C. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +29° ( $c = 1$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 8.01–6.93 (m, 21H, Phenyl, CH=O); 4.13 (m, 2H, Diop-CH); 3.06 (m, 2H, Diop-CH<sub>2</sub>); 2.53 (m, 2H, Diop-CH<sub>2</sub>); 2.21 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H, 4-H); 1.73 (m, 1H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.35 (m, 1H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.22–1.21 (2s, 6H, Diop-CH<sub>3</sub>); 1.16 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>); 0.70–0.42 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 196.11 (s, C=O); 167.55 (s, CH=O); 138.95–136.35 (4d, <sup>1</sup>J(P–C) = 34–43 Hz, an P gebundene Phenyl-C); 135.11–127.65 (Phenyl); 116.02 (d,  $J = 2.3$  Hz, C-3); 107.98 (s, Diop-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 78.07 (d,  $J = 9.9$  Hz, Diop-CH), 77.97 (d,  $J = 10.7$  Hz, Diop-CH); 58.02 (d,  $J = 4.0$  Hz, C-1); 51.71 (s, C-4); 48.27 (s, C-7); 33.23 (d,  $J = 27.3$  Hz, Diop-CH<sub>2</sub>), 32.91 (d,  $J = 35.7$  Hz, Diop-CH<sub>2</sub>); 30.52–29.10 (2s, C-5, C-6); 27.16–27.15 (2s, Diop-CH<sub>3</sub>); 20.41 (s, C-8); 19.41 (s, C-9); 9.30 (s, C-10). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 39.41 und 38.82 (<sup>2</sup>J(P–P) = 61.2 Hz). IR (KBr): 1630–1575 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 780.2$  (M<sup>+</sup>). Analyse von **8d**(+)-**diop**: Gef.: C, 64.29; H, 6.10. C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh (780.6). Ber.: C, 64.62; H, 6.07%.

### 6.3.8. [(–)-Norphos][3-hydroxymethylen-(1R)-campherato]rhodium(I) (8d-(–)-norphos)

Gelbe, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 62%. Zers. ab 136 °C. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 8.33–6.88 (m, 21H, Phenyl, CH=O); 5.88–5.18 (m, 2H, 5-H', 6-H'); 3.01–2.34 (m, 4H, 2-H', 3-H', 4-H', 1-H'); 2.27 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H, 4-H); 1.75–0.96 (m, 6H, 5-CH<sub>2</sub>, 6-CH<sub>2</sub>, 7-CH<sub>2</sub>); 0.98–0.61 (6s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 47.13, 46.59, 45.97 und 45.66 ppm (<sup>2</sup>J(P–P) = 51.7 Hz). IR (KBr): 1620 cm<sup>-1</sup>

(s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 744.3$  (M<sup>+</sup>). Analyse von **8d**(–)-**norphos**: Gef.: C, 68.02; H, 5.84. C<sub>42</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh (744.6). Ber.: C, 67.75; H, 5.82%.

### 6.3.9. [(–)-Diop][3-trifluoracetyl-(1R)-campherato]rhodium(I) (8e-(–)-diop)

Helloranger, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 21%. Zers. ab 170 °C. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +83° ( $c = 1$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 7.92–6.95 (m, 20H, Phenyl); 4.44–4.13 (m, 2H, Diop-CH); 2.96–2.48 (m, 4H, Diop-CH<sub>2</sub>); 2.85 (m, 1H, 4-H); 1.72–0.86 (m, 4H, 5-CH<sub>2</sub>, 6-CH<sub>2</sub>); 1.23–1.19 (2s, 2 × 3H, Diop-CH<sub>3</sub>); 0.65–0.36 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 39.21 und 38.53 (<sup>2</sup>J(P–P) = 62.6 Hz). IR (KBr): 1555 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, C=C). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 836.2$  (M<sup>+</sup>). Analyse von **8e**(–)-**diop**: Gef.: C, 59.88; H, 5.52. C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh (836.7). Ber.: C, 60.30; H, 5.54%.

### 6.3.10. [(–)-Diop][3-heptafluorobutyryl-(1R)-campherato]rhodium(I) (8f-(–)-diop)

Oranger, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 23%. Zers. ab 178 °C. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 7.99–6.96 (m, 20H, Phenyl); 4.17–4.03 (m, 2H, Diop-CH); 3.08–2.35 (m, 4H, Diop-CH<sub>2</sub>); 2.87 (m, 1H, 4-H); 1.75–0.81 (m, 4H, 5-CH<sub>2</sub>, 6-CH<sub>2</sub>); 1.22–1.19 (2s, 2 × 3H, Diop-CH<sub>3</sub>); 0.70–0.30 (3s, 3 × 3H, 8-, 9-, 10-CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 39.46 und 37.88 (<sup>2</sup>J(P–P) = 63.3 Hz). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 948.3$  (M<sup>+</sup>). **8f**(–)-**diop**: C<sub>45</sub>H<sub>46</sub>F<sub>7</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh (948.7).

### 6.3.11. {Rh[(–)-diop]Cl}<sub>2</sub>

Rötlich orange gefärbter, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 69%. Zers. ab 205 °C. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> = +93° ( $c = 1$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 8.08–6.91 (m, 40H, Phenyl); 4.16 (m, 4H, CH); 2.90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2.46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.24 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 138.90–136.91 (4d, <sup>1</sup>J(P–C) = 12.3–22.0 Hz, an P gebundene Phenyl-C); 135.11–127.5 (Phenyl); 108.11 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 77.86–77.80 (2d,  $J(\text{P–C}) = 5.6$  Hz, CH); 33.35 (d,  $J(\text{P–C}) = 13.1$  Hz, CH<sub>2</sub>); 33.21 (d,  $J(\text{P–C}) = 15.9$  Hz, CH<sub>2</sub>); 27.19 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 33.89 (d, <sup>1</sup>J(Rh–P) = 190.9 Hz). MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 1272.4$  (100, M<sup>+</sup>); 636.0 (15, M<sup>+</sup>/2). Analyse von {Rh[(–)-diop]Cl}<sub>2</sub>: Gef.: C, 58.65; H, 5.08. C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (1273.8). Ber.: C, 58.46; H, 5.06%.

### 6.3.12. {Rh[(+)-diop]Cl}<sub>2</sub>

Rötlich orange gefärbter, luftempfindlicher Feststoff. Ausb.: 71%. Zers. ab 205 °C. [ $\alpha$ ]<sub>20</sub><sup>D</sup> = –90° ( $c = 1$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR analog {Rh[(–)-diop]Cl}<sub>2</sub>. MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/e = 1272.4$  (100, M<sup>+</sup>), 636.0 (20, M<sup>+</sup>/2). Analyse von {Rh[(+)-diop]Cl}<sub>2</sub>: Gef.: C, 58.61; H, 5.05. C<sub>62</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (1273.8). Ber.: C, 58.46; H, 5.06%.

#### 6.4. Durchführung der Hydrierung von (Z)- $\alpha$ -N-Acetylaminozimtsäure

Für die In-situ-Hydrierungen werden 5  $\mu$ mol  $\eta$ -1,5-Cyclooctadien-Rhodiumkomplex bzw. 2.5  $\mu$ mol  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  und 5.5  $\mu$ mol des Cokatalysators (Diop oder Norphos) unter Stickstoff eingewogen, in 5 mL Methanol gelöst und 10 min gerührt. Anschließend wird 1 mmol (205 mg) (Z)- $\alpha$ -N-Acetylaminozimtsäure, gelöst in weiteren 5 mL Methanol, zugegeben. Die Stickstoffatmosphäre wird durch mehrmaliges Evakuieren und anschließendes Begasen mit Wasserstoff ersetzt und der Reaktionskolben unter einen Wasserstoffdruck von etwa 1.1 bar gesetzt.

Der Zeitpunkt der vollständigen Hydrierung des Edukts wird durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisches Vermessen einer Probe, die vom Lösungsmittel Methanol befreit und in Trifluoressigsäure aufgenommen wird, ermittelt. Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, daß sich die Signale für die Acetylgruppe im Produkt (Signal bei 2.27 ppm) und im Edukt (Signale bei 2.07 und 2.40 ppm) unterscheiden.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 5 mL 1 N Natronlauge aufgenommen und über eine G3-Fritte filtriert. Es wird zweimal mit 10 mL Wasser gewaschen und das Filtrat in eine Apparatur für Flüssigflüssigextraktion überführt. Man säuert mit 5.5 mL 1 N Salzsäure an, wodurch es zu teilweiser Produktausfällung kommt, und extrahiert mit Diethylether 24 h lang. Anschließend entzieht man der Etherphase mit  $\text{MgSO}_4$  anhaftendes Wasser und entfernt das Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand, bei dem es sich um reines N-Acetylphenylalanin handelt, wird getrocknet.

Zur Derivatisierung werden 20 mg N-Acetylphenylalanin mit 1.5 mL einer ungefähr 0.15 M etherischen Diazomethanlösung versetzt und eine Stunde gerührt. Überschüssiges Diazomethan und Lösungsmittel werden im Stickstoffstrom verblasen. Der Rückstand wird in 1 mL Ethanol (99.5%, Uvasol Fa. Merck) aufgenommen, filtriert und der gaschromatographischen Enantiomertrennung zugeführt.

##### 6.4.1. Daten für die Gaschromatographie

Gerät Fisons EC 8000 Series (8130). Säule Chirasil-L-Val (Fa. Chrompack), Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25  $\mu$ m, Filmdicke 0.12  $\mu$ m, Trägergas Helium, Vordruck 1.2 bar, Säulentemperatur 160 °C, Injektortemperatur 250 °C, Detektor 230 °C. Die Substanz wurde in Ethanol gelöst. Retentionszeiten, D-(–)-N-Acetylphenylalanin 8.86 min, L-(+)-N-Acetylphenylalanin 9.78 min.

#### Dank

Wir danken dem BMBF für die Förderung des Teilprojekts "Doppelte Stereoselektion" im Rahmen des Vorhabens "Entwicklung neuer Synthesetechnologien auf der Basis der asymmetrischen Katalyse".

#### Literaturverzeichnis

- [1] H. Brunner und B. Kimel, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [2] J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- [3] L. Horner, H. Siegel und H. Büthe, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 942.
- [4] W.S. Knowles und M.J. Sabacky, *Chem. Commun.*, (1968) 1445.
- [5] H.B. Kagan und T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- [6] J. Halpern, in J.D. Morrison (Hrsg.), *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, 1985, S. 41.
- [7] H. Brunner und W. Zettmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, VCH, Weinheim, 1993.
- [8] H. Takaya, T. Ohta und R. Noyori, in I. Ojima (Hrsg.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, 1993, S. 1.
- [9] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1994.
- [10] (a) D.A. Evans, J.A. Murry, P.v. Matt, R.D. Norcross und S.J. Miller, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 798. (b) A. Roucoux, M. Devocelle, J.-F. Carpentier, F. Agbossou und A. Mortreux, *Synlett*, (1995) 358.
- [11] U. Englert, M. Kläser und A. Salzer, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 6231.
- [12] L. Wagenhuber, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1995.
- [13] J. Fürst, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1993.
- [14] (a) R. Fornika, H. Görls, B. Seemann und W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1479. (b) R. Fornika, *Dissertation*, Universität Jena, 1994.
- [15] (a) A.G. Becalski, W.R. Cullen, M.D. Fryzuk, B.R. James, G.J. Kang und S.J. Rettig, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 5002. (b) A. Uehara und J.C. Bailar, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) 11. (c) A.J. Naaktgeboren, R.J.M. Nolte und W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3350.
- [16] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. III, Enke, Stuttgart, 1981, S. 1799.
- [17] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988, S. 469.
- [18] (a) A.W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 281 (1894) 314. (b) R.L. Lindtvedt und A.M. Fatta, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2489. (c) H. Brunner und T. Scheck, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 701.
- [19] W.J. Pope und J. Read, *J. Chem. Soc.*, 95 (1909) 171.
- [20] B.A. Murrer, J.M. Brown, P.A. Chaloner, P.N. Nicholson und D. Parker, *Synthesis*, (1979) 350.
- [21] (a) H. Brunner und W. Pieronczyk, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 620. (b) H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.