

Einflüsse von in *para*-Position zum Phosphor eingeführten Substituenten in das Diop-System auf die optische Induktion bei der asymmetrischen Hydrierung von Acylamino-acrylsäureethylester und (*Z*)-Acylamino-zimtsäuremethylester mit kationischen Rhodium-(Diop-Derivat)-Komplexen. I

Udo Werz * und Hans-Albert Brune

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau (B.R.D).
 (Eingegangen den 22. August 1988)*

Abstract

(*R,R*)-Diop was modified at the diphenylphosphino group by the introduction of substituents in *para*-position to the phosphorus atoms. The influence of the substituents on the optical induction was examined for the hydrogenation of ethyl α -acylaminoacrylate (AAEE) and (*Z*)-methyl α -acylaminocinnamate (AZME) with $[\text{Rh}(\text{diop-derivat})(\text{solvent})_2]^+ \text{BF}_4^-$ as catalyst. For both substrates the substituents affected the optical induction markedly. The observed effects can be attributed to the electronical features, solvation and in special cases also to the size of the substituents.

Zusammenfassung

(*R,R*)-Diop wurde an der Diphenylphosphino-Gruppe durch Einführen von Substituenten in *para*-Position zu den Phosphoratomen modifiziert. Der Einfluß der Substituenten auf die optische Induktion wurde anhand der Hydrierung von α -Acylamino-acrylsäureethylester (AAEE) und (*Z*)- α -Acylamino-zimtsäuremethylester (AZME) mit $[\text{Rh}(\text{Diop-Derivat})(\text{Solvens})_2]^+ \text{BF}_4^-$ als Katalysator untersucht. Die Substituenten hatten bei beiden Substraten einen markanten Einfluß auf die optische Induktion. Die beobachteten Effekte lassen sich auf die elektronischen Eigenschaften, Solvatationseigenschaften und unter speziellen Umständen auch auf den Raumanpruch der Substituenten zurückführen.

Die asymmetrische katalytische Hydrierung von *N*-acylierten Dehydroamino-säurederivaten ist intensiv studiert worden [1–3]. Im Rahmen der Untersuchungen wurde besonders Diop vielfältig modifiziert [1,3]. Bisher sind die Modifikationen in der Hauptsache aus sterischen Gesichtspunkten heraus erfolgt. Wir hatten die Absicht, gerade nicht sterische Einflüsse von Substituenten zu untersuchen. Die

Tabelle 1

Synthetisierte und für die Hydrierungen eingesetzten Diop-Derivate 1 und Rhodium-Komplexe 2 mit deren Bezeichnungen

Aromat (Ar)	Bezeichnung 1	Bezeichnung 2
phenyl	H-Diop	H-Rh
4-methyl-phenyl	Me-Diop	Me-Rh
4-methoxy-phenyl	MeO-Diop	MeO-Rh
4- <i>N,N</i> -dimethylamino-phenyl	MeN-Diop	MeN-Rh
4-trimethylsilyl-phenyl	MeSi-Diop	MeSi-Rh

einzigste Möglichkeit, die sterischen Einflüsse der Substituenten möglichst gering zu halten, lag in deren Einführung in *para*-Position zum Phosphor. In Tabelle 1 sind die synthetisierten Diop-Derivate und die entsprechenden Rhodium-Komplexe zusammen mit deren Bezeichnungen aufgelistet.

Die Substituenten wurden nach ihrem elektronenschiebenden Charakter ausgesucht. Die Trimethylsilyl-Gruppe sollte ihrer σ_p -Hammett-Konstanten nach nur einen geringen elektronischen Einfluß ausüben [4] (praktisch identisch zum Wasserstoff). Diese Gruppe zeichnet sich aber gegenüber dem Wasserstoff betrachtet durch einen viel größeren Raumananspruch und anderen Solvationseigenschaften aus. Über den Vergleich der Hydrierergebnisse von *H-Rh* mit denjenigen von *MeSi-Rh* bot sich die Trimethylsilyl-Gruppe als Sonde für das Vorliegen anderer Parameter als der Elektronendichte an. Da die elektronische Wirkung der Trimethylsilyl-Gruppe offensichtlich von der Elektronendichte im Phenylring abhängt [5], war eine Untersuchung des elektronischen Einflusses dieser Gruppe in dem entsprechenden Rhodium-Komplex notwendig. Die chemische Verschiebung der Phosphorkerne in *MeSi-Rh* ist nach Fig. 1 mit einem schwach elektronenschiebenden Effekt der Trimethylsilyl-Gruppe (entsprechend ihrer σ_p -Hammett-Konstanten) vereinbar.

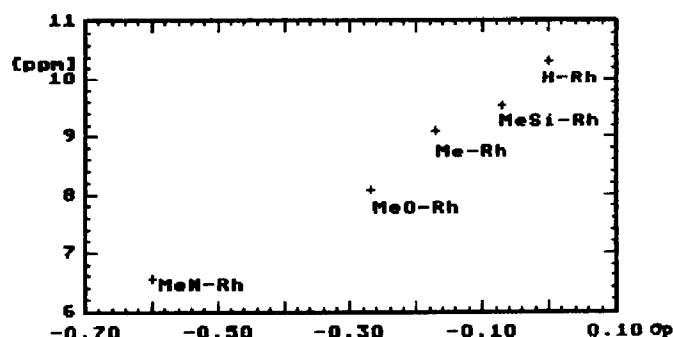
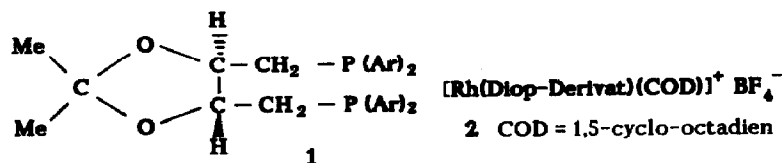


Fig. 1. Auftragung der σ_p -Hammett-Konstanten der Substituenten [4] gegen die chemische Verschiebung der Phosphorkerne von 2 in CDCl_3 und 5%-iger Phosphorsäure als externen Standard.

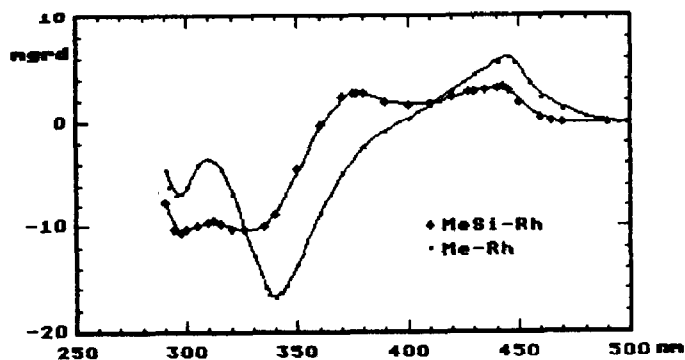
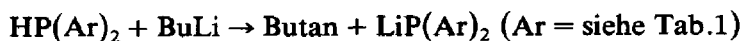
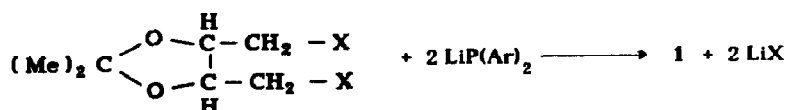


Fig. 2. CD-Spektren von *Me-Rh* und *MeSi-Rh* in Methanol bei 23°C ($c = 2.4 \times 10^{-4}$ mol/l).

Alle für die Hydrierungen eingesetzten Diop-Derivate wurden über das Dichlorid **3** anstelle dem sonst üblichen Ditosylat **4** mittels LiP(Ar)_2 synthetisiert (Schema 1). Das Dichlorid ergab höhere Ausbeuten und reinere Produkte als das Ditosylat. Die Reinigung von *MeN-Diop* war problematisch; es konnte nicht analysenrein erhalten werden. Die Reindarstellung von *MeN-Rh* gelang aber mit dem eingesetzten Material.



Schema 1. Synthesewege von **1** und **2**.



(X = Cl, Dichlorid (**3**); X = Tosyloxy, Ditosylat (**4**))



Cirkulardichroismus (CD)

Die CD-Spektren der Rhodium-Komplexe *H-Rh* und *MeSi-Rh* sind in Fig. 2 abgebildet. *H-*, *Me-*, *MeSi-* und *MeN-Rh* ergaben bis auf Intensitätsunterschiede der CD-Bande bei 340 nm im Bereich von 500 bis 300 nm sehr ähnliche Spektren. Das Spektrum von *MeSi-Rh* hob sich von denjenigen der obig genannten Komplexe in mehrfacher Hinsicht ab:

1. Die Intensität der CD-Bande bei 440 nm war deutlich geringer.
2. Bei 375 nm trat eine deutlich ausgeprägte zusätzliche Bande auf.
3. Die Bande bei 340 nm war hier um 15 nm nach kleinerer Wellenlänge verschoben.

Protonenkernelnresonanz (PNMR)

Die Substituentenprotonen erschienen in den PNMR-Spektren der Rhodium-Komplexe **2** mit Ausnahme von *MeSi-Rh* als Dublett; bei *MeSi-Rh* wurde ein Singulett erhalten.

Die Ergebnisse der CD- und PNMR-Spektroskopie deuten auf eine Sonderstellung der Trimethylsilyl-Gruppe innerhalb der in das Diop-System eingeführten Substituenten hin. Beide Methoden sprechen dafür, daß diese Gruppe besondere konformative Verhältnisse verursacht.

Hydrierungen

Die Ergebnisse der Hydrierungen von AAEE (in Methanol) und AZME (in Methanol und Toluol/Methanol (3/1)) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Schließt man zunächst die Werte für *MeSi-Rh* aus, so sprechen die Ergebnisse dafür, daß die optische Ausbeuten deutlich mit zunehmendem Elektronenschub der Substituenten abnehmen. Bei beiden Substraten wurden mit *MeSi-Rh* höhere optische Ausbeuten erzielt als mit *H-Rh*; bei der Hydrierung von AZME ist dies in beiden Lösungsmitteln deutlich stärker ausgeprägt als bei derjenigen von AAEE. Da die schwach elektronenschiebende Wirkung der Trimethylsilyl-Gruppe in *MeSi-Rh* als gesichert betrachtet werden kann, muß das abweichende Hydrierverhalten dieses Komplexes auf andere Parameter als der Elektronendichte zurückgeführt werden. Es ist naheliegend, dafür die bereits aus dem spektroskopischen Verhalten (CD und PNMR) von *MeSi-Rh* zu vermutenden besonderen konformativen Verhältnisse in diesem Komplex dafür verantwortlich zu machen. Für eine sterische Ursache spricht auch die Tatsache, daß das sterisch anspruchsvollere Substrat (AZME) zu einer wesentlich größeren Differenz der optischen Ausbeuten zwischen *H-Rh* und *MeSi-Rh* führt als dies bei AAEE der Fall ist. In wieweit hier Solvationseffekte eingehen, kann nicht beurteilt werden.

Der Lösungsmittelwechsel bei Hydrierung von AZME von Methanol zu Toluol/Methanol (3/1) verursachte einen substituentabhängigen Effekt. Bei *H*-, *Me*- und *MeSi-Rh* wurde die optische Ausbeute erhöht, bei *MeO*- und *MeN-Rh* dagegen abgesenkt.

In den Figuren 3a und 3b wurden die erzielten Enantiomerenüberschüsse gegen die σ_p -Hammett-Konstanten der Substituenten aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang ist über einen weiten Bereich nicht zu erwarten, weil sich die Werte

Tabelle 2

Aus 3 Messungen gemittelte Enantiomerenüberschüsse in %ee bei der Hydrierung von AAEE und AZME mit $[\text{Rh}(\text{Diop-Derivat})(\text{Solvens})_2]^+ \text{BF}_4^-$ als Katalysatoren bei 28°C unter Atmosphärendruck ^a

X-Rh	AAEE (Methanol)	AZME (Methanol)	AZME (Toluol/Methanol (3/1))
H-Rh	70.0 ± 1	67.7 ± 1	72.5 ± 1
Me-Rh	64.9 ± 1	63.1 ± 1	64.1 ± 1
MeO-Rh	58.3 ± 1.5	57.9 ± 1.5	56.0 ± 1.5
MeN-Rh	41.5 ± 2	42.9 ± 2	39.2 ± 2
MeSi-Rh	71.1 ± 1	74.7 ± 1	78.6 ± 1

^a Alle Produkte mit (*R*)-Enantiomeren im Überschuß; Substrat/Katalysator ca. 1/200. Die Enantiomerentüberschüsse wurden polarimetrisch bestimmt und nach folgender Formel berechnet: %ee = $([\alpha]/[\alpha]_{\text{reines (R)}}) \times 100$; die Drehwerte für die reinen (*R*)-Produkte wurden der Literatur entnommen: (*R*)-*N*-acetyl-alaninethylester $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 82^\circ$ (c 3.0, Wasser) [6] (die Meßtemperatur war nicht angegeben, es wurde bei 25°C gemessen); (*S*)-*N*-acetyl-phenylalanin-methylester $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 101.5^\circ$ (c 1.0, Chloroform) [7]. Die Hydrierungen verliefen in jedem Fall quantitativ.

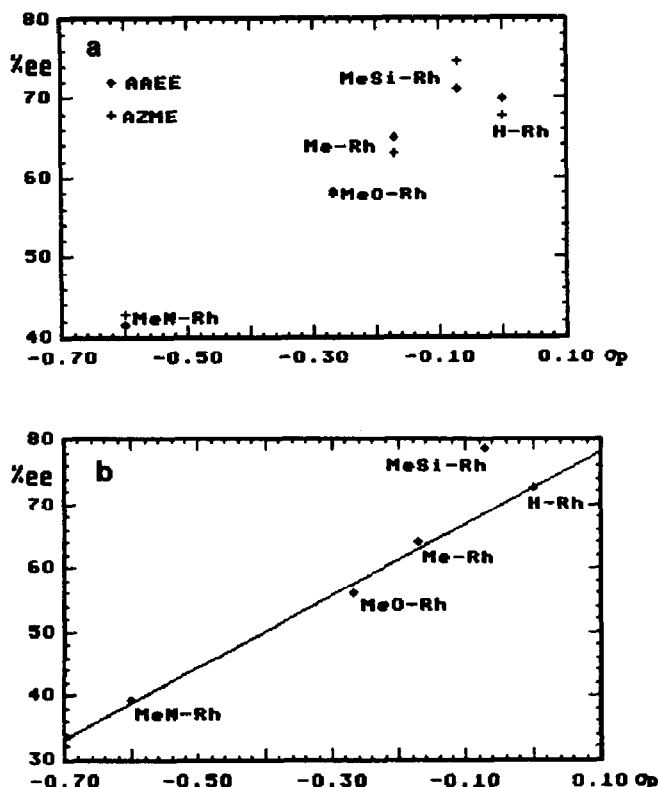


Fig. 3. (a). Auftragung der σ_p -Hammett-Konstanten der Substituenten [4] gegen die Enantiomerenüberschüsse in %ee (Werte aus Tabelle 2) bei der Hydrierung von AAEE und AZME in Methanol mit **2** bei 28° C unter Atmosphärendruck. (b) Auftragung der σ_p -Hammett-Konstanten der Substituenten [4] gegen die Enantiomerenüberschüsse in %ee (Werte aus Tabelle 2) bei der Hydrierung von AZME in Toluol/Methanol (3/1) mit **2** bei 28° C unter Atmosphärendruck; die Korrelation wurde ohne den *MeSi-Rh*-Wert durchgeführt.

asymptotisch einem minimalen und maximalen Wert nähern sollten. Nur im mittleren Bereich der Kurve ist ein näherungsweise linearer Kurvenverlauf denkbar. Die Enantiomerenüberschüsse lassen sich bei der Hydrierung von AZME in Toluol/Methanol beachtlich gut korrelieren, wenn man den *MeSi-Rh*-Wert ausschließt. Bei demselben Substrat in Methanol dagegen ist der *H-Rh*-Wert zu niedrig und der *MeSi-Rh*-Wert zu hoch für eine ähnlich gute Korrelierbarkeit. Bei AAEE wäre eine gute Korrelierbarkeit unter alleinigem Ausschluß des *H-Rh* Wertes möglich.

Schlußfolgerung

Die Hydrierergebnisse deuten darauf hin, daß zumindest bei dem ausgewählten Hydriersystem ein erheblicher elektronischer Einfluß der Substituenten auf die optische Induktion besteht. Der Lösungsmittelwechsel zeigte deutlich, daß die unterschiedlichen Solvationseigenschaften der Substituenten die optische Induktion in unterschiedlicher Weise beeinflussen können. Der Raumanspruch von Substituenten in *para*-Position zum Phosphor spielt offensichtlich nur bei sehr sperrigen Substituenten und Substraten eine bedeutende Rolle.

Der Einfluß von elektronenziehenden Substituenten auf die optische Induktion dürfte eine Untersuchung wert sein, weil sie nach den erhaltenen Ergebnissen eine höhere optische Ausbeute erwarten lassen. Die Einführung von Substituenten verknüpft mit der Variation des Lösungsmittels bietet sich als Möglichkeit zur Optimierung eines katalytischen Systems an.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die PNMR-Spektren wurden auf einem Varian EM 360 L (60 MHz)-Spektrometer (Tetramethylsilan als interner Standard), die ^{31}P -NMR-Spektren auf einem Bruker MSL-300 (300 MHz)-Spektrometer (5%-ige Phosphorsäure als externer Standard), die CD-Spektren auf einem JASCO AX-30-Ellipsometer und die Massenspektren (FD und EI) auf einem Varian MAT 711-Massenspektrometer aufgenommen und die Drehwerte auf einem Perkin-Elmer 241-Polarimeter gemessen. Die Elementaranalysen wurden teils an der Univ. Ulm, Sektion Analytik und Höchstreinigung, teils von Frau Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, 8640 Kronach durchgeführt. Die Gaschromatogramme der Hydrierprodukte wurden mit einem Spectra-Physics SP 7100-Gaschromatographen aufgenommen (Kapillare: J & W DB 1-30 N) und mit einem Spectra-Physics SP 4270-Integrator registriert.

Chemikalien

Die Bis-arylphosphine $[\text{H-P}(\text{Ar})_2]$ (Ar = 4-methylphenyl, 4-methoxyphenyl und 4-trimethylsilylphenyl) wurden aus $\text{Cl}_2\text{P-NEt}_2$ mittels Grignard-Reagenz über $(\text{Ar})_2\text{P-NEt}_2$, Hydrolyse mit Salzsäure zu $(\text{Ar})_2\text{P-OH}$, Oxidation mittels H_2O_2 zu den Bisarylphosphinsäuren $(\text{Ar})_2\text{PO}(\text{OH})$, Überführung in die Säurechloride mit SOCl_2 und schließlich durch deren Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Diphenylphosphin wurde analog zu Murrer und Mitarbeiter [8] aus Triphenylphosphin mit flüssiger Natrium/Kalium-Legierung erhalten. Bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)phosphin wurde aus der entsprechenden Phosphinigsäure (erhalten auf obig angegebenem Weg) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether dargestellt. Die Substrate wurden nach Literaturangaben synthetisiert (α -Acylamino-acrylsäure-ethylester [9], α -Acylamino-zimtsäure-methylester [10]). (*R,R*)-4,5-Bis(tosyloxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**4**) wurde analog zu Murrer und Mitarbeiter [8] und (*R,R*)-4,5-Bis(chlormethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**3**) analog zu Townsend und Mitarbeiter [11] erhalten.

Darstellung der Diop-Derivate

Die Lithium-bisarylphosphide wurden aus den Bis-arylphosphinen in Tetrahydrofuran (ca. 10–15 ml/g) durch Neutralisation mit Butyllithium bei ca. -60°C erhalten. Zu diesen Lösungen wurde unter Eiskühlung eine Lösung des Dichlorids **3** in Diethylether (ca. 15–20 ml/g) in einem geringen stöchiometrischen Unterschub innerhalb von ca. 1.5–2 h zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 0.5 h auf dem Eisbad belassen und dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wurden die Ansätze mit ca. 40 ml Wasser versetzt, die organischen Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und durch Diethylether (bei *MeN-Diop* durch Dichlormethan) in etwa derselben Menge ersetzt, die entstandenen Phasen im

Scheidetrichter getrennt, die organische Phase isoliert, mit Natriumsulfat getrocknet, über eine Kugelfritte filtriert, das Lösungsmittel größtenteils abdestilliert und die angefallenen Öle aus Methanol umkristallisiert. *MeN-Diop* wurde zusätzlich noch zweimal aus einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch ausgefällt. Es fiel dabei grundsätzlich als Öl an, welches beim Anlegen ans Hochvakuum kristallin erstarrte. Sämtliche Operationen wurden unter Schutzgas (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt und grundsätzlich vom Sauerstoff befreite Lösungsmittel verwendet.

(*R,R*)-4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*H-Diop*), weißer Feststoff (Ausbeute 83%). Schmp. 88–91.5° C (Lit. [12] 88–89° C, Lit. [8] 89–90° C). $[\alpha]_D^{23} = -12.3^\circ \pm 2\%$ (*c* 0.75, Benzol) (Lit. [8] $[\alpha]_D^{23} = -12.4^\circ$ (*c* 0.71, Benzol)). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.7\text{--}7.1$ (20H, m), 4.2–3.7 (2H, m), 2.4 + 2.32 (4H, breites Dublett), 1.33 (6H, s). MS(FD): $m/e = 498$ (M^+). Analyse: Gef.: C, 74.63; H, 6.58. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2$ (498.54) ber.: C, 74.69; H, 6.47%.

(*R,R*)-4,5-Bis[bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*Me-Diop*), weißer Feststoff (Ausbeute 87%). Schmp. 80.5–82° C (Lit. [13] 80° C). $[\alpha]_D^{23} = -1.7^\circ \pm 4\%$ (*c* 0.7, Benzol) (Lit. [13] $[\alpha]_D^{23} = -2.1^\circ$ (*c* 2, Benzol)). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.5\text{--}7.1$ (16H, m), 4.1–3.7 (2H, m), 2.3 (4H + 12H, breites Singulett), 1.33 (6H, s). MS(FD): $m/e = 554$ (M^+). Analyse: gef.: C, 75.78; H, 7.26; $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$ (554.65) ber.: C, 75.79; H, 7.27%.

(*R,R*)-4,5-Bis[bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*MeO-Diop*), weißer Feststoff (Ausbeute 70%). Schmp. 84–86.5° C. $[\alpha]_D^{23} = -0.1^\circ \pm 100\%$ (*c* 1.7, Benzol), $[\alpha]_D^{23} = -13.3^\circ \pm 3\%$ (*c* 0.6, Chloroform) PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.5\text{--}6.8$ (16H, m), 4.1–3.5 (2H, m), 3.77 (12H, s), 2.34 + 2.27 (4H, breites Dublett), 1.33 (6H, s). MS(EI): $m/e = 618$ (M^+). Analyse: gef.: C, 67.97; H 6.52. $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{P}_2$ (618.65) ber.: C, 67.95; H, 6.56%.

(*R,R*)-4,5-Bis[bis(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)phosphinomethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*MeN-Diop*), weißer Feststoff (Ausbeute 65%). $[\alpha]_D^{23} = 22^\circ$ (*c* 0.8, Benzol). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.53\text{--}6.67$ (16H, m), 4.0–3.5 (2H, m), 2.9 (24H, s), 2.45–2.1 (4H, m), 1.33 (6H, s). MS(FD): $m/e = 670$ (M^+). Das erhaltene Material wurde durch Umsetzung zu dem entsprechenden Rhodium-Komplex *MeN-Rh* weiter gereinigt.

(*R,R*)-4,5-Bis[bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*MeSi-Diop*), weißer Feststoff (Ausbeute 66%). Schmp. 78–83° C. $[\alpha]_D^{23} = 10.8^\circ \pm 2\%$ (*c* 1.7, Benzol). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.4\text{--}7.3$ (16H, m), 4.15–3.6 (2H, m), 2.5–2.2 (4H, m), 1.3 (6H, s), 0.24 (36H, s). MS(EI): $m/e = 787$ (M^+). Analyse: gef.: C, 65.60; H, 7.98. $\text{C}_{43}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_4$ (787.29) ber.: C, 65.60; H, 8.19%.

Darstellung der Rhodium-Komplexe

Die Rhodium-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Diop-Derivat})(\text{COD})]^+ \text{BF}_4^-$ wurden nach einer Variante von Schrock und Osborn [14] dargestellt. Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})]_2$ in Dichlormethan (2–3 ml/100 mg) wurden eine Lösung von Silbertetrafluoroborat in Methanol (ca. 4 ml/100 mg) innerhalb ca. 1 min zugetropft, ca. 10 min. gerührt, dann eine Lösung des Diop-Derivats in Dichlormethan (ca. 1.5 ml/100 mg) innerhalb ca. 1 min zugetropft. Die Ansätze wurden nach wenigen Minuten Rühren über eine Kugelfritte filtriert, die Lösungen im Wasserstrahlvakuum unter gelindem Erwärmen bis zur einsetzenden Fällung der Produkte eingengt. Die Fällungen wurden durch Zugabe von Dimethylether (bei *MeSi-Rh* durch Zugabe von Cyclohexan) vervollständigt. Alle Operationen wurden

unter Schutzgas ausgeführt und alle verwendeten Lösungsmittel im sauerstofffreien Zustand eingesetzt.

[(4R,5R)-4,5-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^4 -1,5-cyclo-octadien))-rhodium(I)-tetrafluoroborat (H-Rh), oranger Feststoff (Ausbeute 98%). $[\alpha]_D^{23} = 22.2^\circ \pm 2\%$ (c 0.91, Chloroform). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.9\text{--}7.35$ (20H, m), 4.53 (2H + 2H, m), 3.63 (2H, m), 3.0–1.8 (4H + 8H, m), 1.08 (6H, s). ^{31}P -NMR (CDCl_3) $\delta = 10.33$, $^1\text{J}[\text{Rh}, \text{P}] = 143.8$. Analyse: gef.: C, 58.97; H, 5.65. $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (796.44) ber.: C, 58.82; H, 5.57%.

[(4R,5R)-4,5-bis(bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^4 -1,5-cyclo-octadien))-rhodium(I)-tetrafluoroborat (Me-Rh), orangegelber Feststoff (Ausbeute 85%). $[\alpha]_D^{23} = 34.0^\circ \pm 2\%$ (c 0.6, Chloroform). PNMR (CDCl_3) $\delta = 8.3\text{--}7.2$ (16H, m), 4.5 (2H + 2H, m), 3.6 (2H, m), 2.5 + 2.43 (6H + 6H, s), 3.0–1.9 (12H, m), 1.08 (6H, s). ^{31}P -NMR (CDCl_3) $\delta = 9.09$, $^1\text{J}[\text{Rh}, \text{P}] = 143.8$. Analyse: gef.: C, 60.48; H, 6.18. $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (852.55) ber.: C, 50.58; H, 6.15%.

[(4R,5R)-4,5-bis(bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^4 -1,5-cyclo-octadien))-rhodium(I)-tetrafluoroborat (MeO-Rh), orangegelber Feststoff (Ausbeute 92%). $[\alpha]_D^{23} = 27.2^\circ \pm 2\%$ (c 0.5, Chloroform). PNMR (CDCl_3) $\delta = 8.0\text{--}7.0$ (16H, m), 4.45 (2H + 2H, m), 3.94 + 3.87 (6H + 6H, s), 3.55 (2H, m), 3.0–1.8 (8H + 4H, m), 1.08 (6H, s). ^{31}P -NMR (CDCl_3) $\delta = 8.09$, $^1\text{J}[\text{Rh}, \text{P}] = 145.2$. Analyse: gef.: C, 56.21; H, 5.74. $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (916.54) ber.: C, 56.35; H, 5.72%.

[(4R,5R)-4,5-bis(bis(4-N,N-dimethylaminophenyl)phosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^4 -1,5-cyclo-octadien))-rhodium(I)-tetrafluoroborat (MeN-Rh), orangegelber Feststoff (Ausbeute 72%). $[\alpha]_D^{23} = 24.6^\circ \pm 2\%$ (c 0.93, Chloroform). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.8\text{--}6.7$ (16H, m), 4.7 + 3.55 (2H + 2H, m), 4.3 (2H, m), 3.94 + 3.87 (12H + 12H, s), 2.9–1.7 (8H + 4H, m), 1.08 (6H, s). ^{31}P -NMR (CDCl_3) $\delta = 6.56$, $^1\text{J}[\text{Rh}, \text{P}] = 143.6$. Analyse: Gef.: C, 56.64; H, 7.12. $\text{C}_{47}\text{H}_{64}\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (968.72) ber.: C, 56.45; H, 7.06%.

[(4R,5R)-4,5-bis(bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η^4 -1,5-cyclo-octadien))-rhodium(I)-tetrafluoroborat (MeSi-Rh), orangegelber Feststoff (Ausbeute 75%). $[\alpha]_D^{23} = 23.0^\circ \pm 2\%$ (c 0.95, Chloroform). PNMR (CDCl_3) $\delta = 7.9\text{--}7.4$ (16H, m), 4.6 (2H + 2H, m), 3.55 (2H, m), 3.1–1.9 (8H + 4H, m), 1.3 (6H, s), 0.33 (36H, s). ^{31}P -NMR (CDCl_3) $\delta = 9.55$, $^1\text{J}[\text{Rh}, \text{H}] = 143.6$. Analyse: gef.: C, 58.13; H, 6.57; $\text{C}_{51}\text{H}_{76}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSi}_4$ (1085.19) ber.: C, 58.27; H, 6.66%.

Hydrierungen

Die Hydrierungen wurden in einer speziellen Apparatur durchgeführt, die eine starke Verquirlung der Reaktionslösungen erlaubte. Wegen der sehr rasch verlaufenden Reaktionen war dies unbedingt notwendig. Es konnte nämlich folgendes festgestellt werden: war die in die Lösung übergehende Wasserstoffmenge geringer als die Reaktion maximal verbrauchen konnte, so wurden deutlich meßbar höhere optische Ausbeuten erhalten. Die Apparatur wurde mit dem Katalysator (ca. 16–20 mg) und dem Substrat beschickt (Katalysator/Substrat ca. 1/200), mit 20 ml Lösungsmittel versetzt, die Schutzgasatmosphäre durch Wasserstoff ersetzt, dann der Rührmotor eingeschaltet. Nach einer kurzen Induktionsperiode begann die Reaktion. Die Wasserstoffaufnahme wurde anhand eines U-Rohres verfolgt. Sämtliche Operationen wurden unter Schutzgas (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt, und die verwendeten Lösungsmittel im sauerstofffreien Zustand

eingesetzt. Die Hydrierprodukte wurden destillativ aufgearbeitet und deren Reinheit mittels GC überprüft. Die Enantiomerenüberschüsse wurden polarimetrisch bestimmt.

Literatur

- 1 K.E. König, in J.D. Morrison (Hrsg.), *Asymmetric Synthesis*, Vol. I, Academic Press, New York, 1985, p. 71.
- 2 Übersichtsartikel: (a) V. Caplar, G. Comisso und V. Sunic, *Synthesis*, (1981) 85; (b) D. Valentine, Jr. and J.W. Scott, *Synthesis*, (1978) 329.
- 3 (a) Ch.F. Hobbs und W.S. Knowles, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 4427; (b) T.P. Dang, J.C. Poulin und H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 105; (c) H.B. Kagan, J.C. Fiaud, C. Hoornaert, D. Meyer und J.C. Poulin, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88 (1979) 925; (d) K. Tani, K. Suwa, T. Yamagata und S. Otsuka, *Chem. Lett.*, (1982) 265.
- 4 H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 5 S.O. Grimm und A.W. Yankowski, *Phosphorus and Sulfur*, 3 (1977) 91.
- 6 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 4/3, Springer-Verlag, Berlin, 1980, S. 2499.
- 7 R. Glaser und B. Vainas, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 249.
- 8 B.A. Murrer, J.M. Brown und P.A. Chaloner, *Synthesis*, (1979) 350.
- 9 H. Hellmann, K. Teichmann und F. Lingins, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2427.
- 10 R.M. Herbst und D. Shemin, *Org. Synth.*, 19 (1939) 4 (1. Stufe), Ref. 7 (2. Stufe).
- 11 J.M. Townsend, J.F. Blount, R. Chu San, S. Zawoiski und D. Valentine, Jr., *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2995.
- 12 H.B. Kagan und T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 13 D. Sinou und H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 325.
- 14 R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397 und 3089.